



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Instituto de Investigaciones en Materiales

EFEECTO DE LOS CATIONES DEL SITIO A EN  
PEROVSKITAS DE HALUROS METÁLICOS

TESIS

Que para optar por el grado de:

Doctora en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Presenta:

M. en C. Claudia Carina Pareja Rivera

Tutor Principal

Dr. Diego Solís Ibarra

Instituto de Investigaciones en Materiales

Miembros del Comité Tutor

Dr. Ivan Castillo Pérez

Instituto de Química

Dr. Braulio Rodríguez Molina

Instituto de Química

Ciudad de México, 2022  
Marzo



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

El presente proyecto de investigación se realizó en el laboratorio L-E08 del departamento de Polímeros en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo de dirección del Dr. Diego Solis Ibarra y fue financiado por los proyectos DGAPA PAPIIT IN216020 y CONACYT CB-A1-S-8729, además de la beca doctoral otorgada por CONACYT con número de becario 576597.

# Jurado Asignado

Presidente	Dra. Margarita Rivera Hernández	Instituto de Física
Primer vocal	Dr. Diego Solís Ibarra	Instituto de Investigaciones en Materiales
Segundo vocal	Dra. Carmen Virginia Ortega Alfaro	Instituto de Ciencias Nucleares
Tercer vocal	Dra. Citlali Sánchez Aké	Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología
Secretario	Dr. Ateet Dutt	Instituto de Investigaciones en Materiales

---

Dr. Diego Solis Ibarra  
Tutor principal

---

M. en C. Claudia Carina Pareja Rivera  
Sustentante

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales y especialmente al Instituto de Investigaciones en Materiales por otorgarme el espacio y las facilidades para desarrollar este proyecto.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca nacional otorgada para realizar mis estudios de posgrado de la mejor manera (Número de becario 576597).

Al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP), por los recursos asignados para la elaboración de este trabajo.

Al Dr. Diego Solís por permitirme formar parte de su grupo de investigación, así como brindarme su apoyo, consejos y orientación en mi formación científica.

A los miembros de mi comité tutor, Dr. Ivan Castillo y Dr. Braulio Rodríguez Molina, por su tiempo, y comentarios constructivos que han servido para desarrollar el presente trabajo.

A los miembros del jurado, Dra. Margarita Rivera Hernández, Dra. Carmen Virginia Ortega Alfaro, Dra. Citlali Sánchez Aké y Dr. Ateet Dutt por su tiempo para la revisión y comentarios que ayudaron a la mejora de este escrito.

A los técnicos académicos del Instituto de Investigaciones en Materiales IIM que me han apoyado con la realización de este trabajo de investigación: a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz del Laboratorio de Difracción de Rayos X, a la Ing. Karla Eriseth Reyes Morales del Laboratorio de Análisis Térmicos, al M en C. Gerardo Cedillo Valverde del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, al Q. Miguel Ángel Canseco del Laboratorio de Espectroscopía, al Dr. Omar Novelo, Fís. Josué Esaú Romero Ibarra, y a la Dra. Lourdes Bazán Díaz del Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME), al Dr. Carlos Ramos por su ayuda en la deposición de los contactos metálicos, a la M. en C. Ana Karla Bobadilla Valencia por proporcionar el nitrógeno líquido utilizados en los experimentos.

Al Laboratorio LANCIC del Instituto de Química, por los experimentos realizados de QTOF – MS, en especial a la Dra. Marisol Reyes Lezama y al M. en C. Everardo Tapia Mendoza. Así como al Dr. Arturo Jiménez Sánchez por las mediciones de fotoluminiscencia.

A las secretarias Esther Carrillo, Diana Arias, Isabel Gómez y María Luisa Reséndiz, por su apoyo en los diferentes trámites académicos y administrativos durante mis estudios de posgrado.

A todos mis compañeros (y excompañeros) con los que he compartido laboratorio, que de manera directa o indirecta han contribuido en esta tesis.

# Resumen

Recientemente, las perovskitas de haluro han ganado atención significativa como materiales absorbentes de luz en dispositivos fotovoltaicos debido a sus excepcionales propiedades optoelectrónicas y su sencillo proceso de fabricación. La eficiencia de conversión de energía de las celdas solares de perovskita (PSC) ha llegado a un 25.5% en un corto período de tiempo. Sin embargo, su transición al mercado comercial es un "trabajo en progreso" por su limitada estabilidad operativa y la preocupación ambiental debida a la presencia de plomo. A partir de ello, se han desarrollado múltiples investigaciones sobre la interacción de la composición de las perovskitas y sus efectos en el rendimiento de las PSC.

Las perovskitas de haluro tridimensionales ( $ABX_3$ ) y bidimensionales ( $A_2BX_4$ ), donde A es un catión monovalente, B es un catión metálico divalente y X es un haluro. Entre estos, destacan los cationes del sitio A, que han demostrado tener un papel crucial en las propiedades optoelectrónicas así como en el deterioro del material a través de estímulos externos (humedad, luz, oxígeno o calor). En consecuencia, una sustitución parcial o completa de los cationes del sitio A por sustituyentes monovalentes ha dado como resultado muchas nuevas perovskita. Sin embargo, las correlaciones entre la composición química y las propiedades optoelectrónicas no siempre son fáciles de determinar.

En este contexto, y de manera general, el presente trabajo se basa en sintetizar nuevas perovskitas de haluro con diferentes cationes en el sitio A para modular sus propiedades optoelectrónicas y estructurales. De esta manera, el trabajo se encuentra dividido en tres secciones principales.

La primera parte está enfocada en desarrollar un método para determinar la composición de las películas delgadas de las perovskitas de haluro de doble y triple catión. Con los resultados experimentales se demostró que existe una diferencia significativa entre las composiciones de las películas delgadas depositadas por *spin-coating*. Donde, la relación en la concentración MA:FA (Metilamonio:Formamidinio) presentó congruencia con la estequiometría de las soluciones precursoras. Por el contrario, las películas con Cs mostraron discrepancias significativas.

En la segunda parte se plantea que, al incorporar haluros terminales en los cationes orgánicos, se generarán interacciones intermoleculares que pueden mejorar la conductividad entre las capas inorgánicas, que es la principal limitante de las

perovskitas bidimensionales. Se sintetizaron diferentes perovskitas base cobre, estas no poseen un aumento de conductividad significativa, para ser implementadas en celdas solares.

Finalmente, se presenta la importancia del catión orgánico (A) en la modificación del termocromismo en perovskitas de base cobre, para modular la naturaleza del comportamiento termocrómico, reversible o irreversible. La evidencia experimental demostró que la transformación irreversible se puede explicar por el intercambio de haluros de la capa orgánica con la capa inorgánica, modificando sus propiedades ópticas. Usando resonancia magnética nuclear (RMN) y absorción óptica, se determinó que se produce un material final con la fórmula  $(\text{BEA})_{1.1}(\text{CEA})_{0.9}\text{CuCl}_{3.1}\text{Br}_{0.9}$  después de calentar  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 h. Estos materiales pueden ser utilizados como sensores termocrómicos irreversibles.



# Abstract

Lead halide perovskites have gained significant attention as light-absorbing materials in third-generation photovoltaic devices due to their exceptional optoelectronic properties and simple manufacturing process. The energy conversion efficiency of perovskite solar cells (PSC) has reached 25.5% within a few years. However, its transition to the commercial market is a "work in progress" due to its limited long-term operational stability and persistent environmental concerns, mainly due to the presence of lead. Multiple investigations have been developed on the interaction of the perovskite composition and its effects on PSC performance.

In three-dimensional ( $ABX_3$ ) and two-dimensional ( $A_2BX_4$ ) halide perovskites, the A-site cations have demonstrated to play a crucial role in the optoelectronic properties and material deterioration. Consequently, a partial or complete substitution of site A cations by monovalent substituents has resulted in many new perovskite compositions. However, the correlation between chemical composition and optoelectronic properties are not always straightforward. Thus, in this work, we synthesized new halide perovskites with different cations at site A to modulate their optoelectronic and structural properties. Accordingly, the present document is divided into three parts as follows.

The first part is focused on developing a method to determine the composition of thin films of double and triple cation halide perovskites. Our experimental results, showed that there is a significant difference between the compositions of the thin films and the precursor solution that their deposited from. Interestingly, the methylammonium: formamidinium ratio in films is congruent with the solution stoichiometry. On the contrary, the films with Cs showed significant discrepancies.

In the second part, it is proposed that, by incorporating terminal halides in organic cations, intermolecular interactions will be generated that can improve the conductivity between the inorganic layers, which is the main limitation of two-dimensional perovskites. Different copper-based perovskites were synthesized, although these do not show a significant increase in conductivity.

Finally, the importance of the organic cation in modifying the thermochromic behavior in copper perovskites is presented. Most notably, it was shown that the 2D perovskite  $(BEA)_2CuCl_4$  irreversibly changes from yellow to red when heated. The experimental evidence showed that the irreversible transformation is due to an exchange of halides of the organic layer with the inorganic layer, modifying its optical

properties. Using nuclear magnetic resonance (NMR) and optical absorption, it was determined that a final material with the formula  $(\text{BEA})_{1.1}(\text{CEA})_{0.9}\text{CuCl}_{3.1}\text{Br}_{0.9}$  is produced after heating  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  at  $120^\circ\text{C}$  for five hours. In addition, we postulated that these materials can be used as irreversible thermochromic sensors.

## Abreviaturas y acrónimos

Abs	Absorción
BEA	2-Bromoetilamonio
(Boc) <sub>2</sub> O	Dicarbonato de terc-butilo
CCDC	Centro de Datos Cristalográficos de Cambridge
CEA	2-Cloroetilamonio
cm <sup>2</sup>	Centímetros Cuadrados
d <sub>1</sub>	Tiempo de Relajación
DMAI	Yoduro de Dimetilamonio
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d <sub>6</sub>	Dimetilsulfóxido Deuterado
DSSC	Celdas Sensibilizadas por Colorantes
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido, por sus siglas en ingles
EA	Etanolamonio
EDX	Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X
E <sub>g</sub>	Energía del <i>bandgap</i>
eV	Electrón Volt
FA	Formamidinio
FAI	Ioduro de Formamidinio
FAPbI <sub>3</sub>	Triyodo Plumbato de Formamidinio
FTO	Óxido de Estaño Dopado con Flúor
h	Constante de Planck
HCl	Ácido Clorhídrico
HI	Ácido Yodhídrico
<sup>1</sup> H-NMR	Resonancia Magnética Nuclear de protón, por sus siglas en ingles
IEA	Agencia Internacional de Energía, por sus siglas en inglés
IR	Infrarrojo
ITO	Óxido de Indio Dopado con Estaño
K <sub>ps</sub>	Producto de Solubilidad
MA	Metilamonio
MAPbI <sub>3</sub>	Triyodo Plumbato de Metilamonio
MHz	Mega Hertz
m	Minutos
M	Molar
mmol	Milimol

m/z	Relación Masa – Carga
NREL	Laboratorio Nacional de Energías Renovables
PA	Propilamonio
PCE	Eficiencia Máxima de Conversión de Energía
PL	Fotoluminiscencia
ppm	Partes por Millón
PV	Dispositivos Fotovoltaicos
PSC	Celdas Solares de Perovskita, por sus siglas en ingles
PXRD	Difracción de Rayos X de Polvos, por sus siglas en ingles
qNMR	Resonancia Magnética Nuclear Cuantitativa, por sus siglas en ingles
QTOF–MS	Espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo con Cuadrupolar
R2R	Roll to Roll
RT	Temperatura Ambiente
r.p.m.	Revoluciones por Minuto
SDS	Escenario de Desarrollo Sostenible
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido, por sus siglas en ingles
T <sub>1</sub>	Relajación Total
TCNB	1, 2, 4 ,5–Tetracloro–3–Nitrobenceno
TGA	Análisis Termogravimétrico
TWh	Teravatio – Hora
X	Haluro
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, por sus siglas en ingles
Vis	Visible
0D	Cero dimensional
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
Å	Angstrom
μL	Microlitros
δ	Desplazamiento Químico
λ	Longitud de Onda
v	Frecuencia
ρ	Resistividad
θ	Angulo theta
σ	Conductividad

# Índice

Jurado Asignado .....	II
Agradecimientos .....	III
Resumen.....	V
Abstract .....	VII
Abreviaturas y acrónimos .....	IX
Índice .....	XI
Lista de Esquemas y Figuras .....	XIV
Lista de Tablas.....	XX
Introducción .....	1
1.0 Antecedentes .....	4
1.1 Perovskitas.....	4
1.2 Perovskitas de haluro .....	5
1.2.1 Propiedades optoelectrónicas de las perovskitas de haluro .....	5
1.2.2 La problemática de las perovskitas de haluro.....	7
1.3 Métodos para aumentar la estabilidad y la durabilidad .....	7
1.3.1 Ingeniería de composición .....	8
1.3.2 Perovskitas de cationes mixtos.....	9
1.3.3 Perovskitas bidimensionales .....	11
1.4 Determinación de la composición de películas de cationes mixtos .....	15
1.5 Conductividad fuera del plano en perovskitas 2D .....	18
1.6 Termocromismo en perovskitas de haluro.....	20
2.0 Hipótesis y Objetivos.....	23
2.1 Hipótesis.....	23
2.2 Objetivos.....	23
2.2.1 Objetivos generales.....	23
2.2.2 Objetivos específicos .....	23
3.0 Perovskitas de haluro base plomo con cationes mixtos.....	24

3.1	Películas delgadas de cationes mixtos (Cs / FA / MA)PbI <sub>3</sub> .....	24
3.1.1	Síntesis y estructura.....	24
3.1.2	Propiedades ópticas .....	27
3.2	Cuantificación de cationes en película delgada.....	28
3.2.1	Patrón interno .....	29
3.2.2	Pesaje metrológico .....	29
3.2.3	Preparación de la muestra .....	29
3.2.4	Ajustes del instrumento y cuantificación.....	30
3.3	Composición verdadera de los cationes mixtos por <sup>1</sup> H qNMR.....	30
3.3.1	Relación Cs/Pb por EDX.....	31
3.4	Suposiciones y limitaciones del método.....	32
3.5	Conclusiones.....	33
4.0	Conductividad en perovskitas base cobre A <sub>2</sub> CuBr <sub>4</sub> .....	34
4.1	Perovskitas de haluros A <sub>2</sub> CuBr <sub>4</sub> (A = BEA, CEA, PA).....	34
4.1.1	Síntesis y estructura.....	35
4.1.2	Síntesis de películas delgadas .....	37
4.2	Propiedades optoelectrónicas .....	39
4.3	Conductividad fuera del plano de A <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> (A = BEA, CEA, PA).....	40
4.4	Conclusiones.....	43
5.0	Termocromismo en perovskitas base cobre (YEA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> .....	44
5.1	Síntesis de (CEA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> y (BEA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> .....	44
5.1.1	Caracterización térmica–estructural.....	45
5.1.2	Caracterización térmica–óptica .....	48
5.2	Determinación de la composición.....	50
5.3	Determinación de la composición .....	52
5.3	Mecanismo de intercambio de haluros .....	55
5.4	Conclusiones.....	56
6.0	Conclusiones generales.....	57
7.0	Sección experimental .....	59

7.1	Reactivos y disolventes.....	59
7.2	Información Experimental .....	59
7.2.1	Difracción de Rayos X de polvos (PXRD).....	59
7.2.2	Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	59
7.2.3	Microscopía diferencial de barrido (SEM) y Análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDX) .....	59
7.2.4	Espectroscopía de absorción.....	60
7.2.5	Espectrometría de fotoluminiscencia .....	60
7.2.6	Infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) .....	60
7.2.7	Resonancia magnética nuclear (NMR) .....	60
7.2.8	Espectrometría de masas de tiempo de vuelo con cuadrupolo (QTOF-MS).....	60
7.3	Procedimientos generales de síntesis de perovskitas de cationes mixtos (Cs / FA / MA)PbI <sub>3</sub> .....	61
7.3.1	Síntesis de FAI .....	61
7.3.2	Síntesis de MAI.....	61
7.3.3	Limpieza de sustratos para películas delgadas.....	61
7.3.4	Películas delgadas de cationes mixtos (Cs / FA / MA)PbI <sub>3</sub> .....	62
7.4	Procedimientos generales de síntesis de perovskitas base cobre (A <sub>2</sub> CuCl <sub>4-x</sub> Br <sub>x</sub> ).....	62
7.4.1	Síntesis de clorhidrato de 2-bromoetilamonio (BEA·HCl).....	62
7.4.2	Síntesis de (BEA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> (BEA = Bromoetilamonio) .....	63
7.4.3	Síntesis de (CEA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> (CEA = Cloroetilamonio).....	63
7.4.4	Síntesis de (YEA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4-x</sub> Br <sub>x</sub> (YEA = CEA o BEA).....	63
7.4.5	Películas de perovskitas (YEA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4-x</sub> Br <sub>x</sub> (YEA = CEA o BEA)....	64
7.4.6	Digestión de las películas de perovskita.....	64
8.0	Información de Soporte.....	65
9.0	Referencias .....	73
10	Artículos publicados y presentaciones en foros.....	96

# Lista de Esquemas y Figuras

Figura 1. Suministro total de energía por fuente en el mundo 1990–2018. <sup>5</sup> .....	1
Figura 2. Cronología de la eficiencia de las celdas solares de silicio monocristalino y las de perovskitas de acuerdo con los datos de la NREL (National Renewable Energy Laboratory). <sup>14</sup> .....	2
Figura 3. Ilustración para la estructura cristalina de una perovskita ABX <sub>3</sub> . .....	4
Figura 4. Las estructuras cristalinas adoptadas por MAPI. Por claridad se omiten los cationes metilamonio. <sup>34</sup> .....	6
Figura 5. Representación esquemática de los absorbentes solares por generación. <sup>37</sup> .....	6
Figura 6. Ingeniería de los cationes del sitio A en las perovskitas ABX <sub>3</sub> , que conduce a PSC más complejas, estables y eficientes. ....	8
Figura 7. Estructuras cristalinas de ABX <sub>3</sub> , donde los cationes A son azules, los cationes B son verdes y los aniones X son rojos. Se tienen tres estructuras típicas: (A) octaedros ligeramente inclinados debido a la relación más pequeña entre el tamaño del catión A y BX <sub>6</sub> (t más pequeño), (B) la estructura cúbica ideal de perovskita con un catión A del tamaño apropiado sin inclinación ni distorsión del octaedro, y (C) octaedros ligeramente distorsionados debido al catión A más grande. <sup>59</sup> .....	9
Figura 8. Representación esquemática de perovskitas de una sola capa orientadas a 100 con (a) cationes orgánicos monovalentes (R–NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) o (b) divalentes (+H <sub>3</sub> N–R–NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ).....	12
Figura 9. Esquema que muestra la analogía de una estructura de perovskita híbrida con los niveles de energía asociada a los pozos de potencial. ....	13
Figura 10. Estructura cristalina de MA <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , que muestra una dimensionalidad molecular bidimensional, la alternancia de capas orgánicas e inorgánicas y las longitudes de enlace Cu–X en la estructura inorgánica. Además del cambio de color para polvos con diferente relación Br/Cl: MA <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> (amarillo), MA <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (rojo), MA <sub>2</sub> CuCl <sub>0.5</sub> Br <sub>3.5</sub> (marrón oscuro). <sup>116</sup> .....	14
Figura 11. Ilustración de las etapas en la fabricación de películas delgadas de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3–x</sub> Cl <sub>x</sub> . Durante el proceso de <i>spin-coating</i> . <sup>133</sup> .....	17
Figura 12. Esquema de perovskitas de haluro con $n = 1$ , se muestran las capas orgánicas e inorgánicas alternas que se alinean paralelas al sustrato. Se muestran los cationes orgánicos que consisten en un núcleo aromático conectado por un enlace éter a un alquilo de longitud variable. Se muestra la conductividad de nueve perovskitas con un catión alifático o un catión que contiene naftaleno, pireno o perileno (se	



observa una conductividad más alta para las muestras de pireno y perileno, que poseen una mejor alineación del nivel de energía con la red inorgánica). <sup>148</sup> .....	19
Figura 13. Modelo de $(\text{YEA})_2\text{CuX}_4$ , donde YEA es haloetilamonio. Azul claro es Cu, el naranja es el haluro inorgánico ( $X = \text{Cl}$ o $\text{Br}$ ), el verde representa el haluro orgánico ( $Y = \text{Cl}$ o $\text{Br}$ ), el azul es N y el gris es C. Los átomos de H se omiten para mayor claridad. <sup>173</sup> .....	21
Figura 14. Patrones de PXRD calculados de las fases de interés $\alpha$ - $\text{MAPbI}_3$ , $\alpha$ - $\text{FAPbI}_3$ y $\delta$ - $\text{CsPbI}_3$ . .....	25
Figura 15. Patrones de PXRD de las películas de a) $\text{MA}_{0.80}\text{FA}_{0.20}\text{PbI}_3$ y b) $\text{MA}_{0.90}\text{Cs}_{0.10}\text{PbI}_3$ a diferentes temperaturas de tratamiento térmico. ....	26
Figura 16. Patrones de PXRD de las películas de perovskitas con cationes mixtos. La estequiometría mostrada en las figuras corresponde a la estequiometría de la solución precursora. ....	27
Figura 17. Espectros de transmitancia de las películas de perovskitas de cationes mixtos. La estequiometría mostrada en las figuras corresponde a la estequiometría de la solución precursora. ....	28
Figura 18. Representación esquemática del método de cuantificación de cationes en perovskitas de cationes mixtos mediante qNMR. ....	28
Figura 19. Concentración media y relaciones MA:FA:Cs de las películas de perovskitas fabricadas a partir de soluciones con diferentes estequiometrías. Los recuadros rellenos muestran los valores de concentración media con error, mientras que los marcadores de diamante muestran la concentración de la solución precursora (o nominal). ....	30
Figura 20. Relación Cs:Pb determinadas por EDX de las películas de perovskitas de cationes mixtos. Los marcadores cuadrados representan la relación de la Cs:Pb en las películas y los diamantes representan a la estequiometría de la solución precursora. ....	32
Figura 21. Patrones de difracción de rayos X de polvos de las perovskitas $\text{A}_2\text{CuBr}_4$ ( $A = \text{BEA}$ , $\text{CEA}$ , $\text{PA}$ ) obtenidas por síntesis asistida por coprecipitación. ....	35
Figura 22. Modelo de la estructura cristalina de $\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$ . Representación de colores: vino, iones bromuro; verde de los átomos de cobre, negro los carbonos y, por último, de color azul los iones amonio. Los átomos de hidrógenos son omitidos con fines de claridad. ....	36
Figura 23. Vista superior del modelo de la estructura cristalina de $\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$ . Donde se observa la distorsión Jahn Teller de los octaedros y el arreglo alternado de los mismos. Representación de colores: vino, iones bromuro; verde de los átomos de cobre, negro los carbonos y, por último, de color azul los iones amonio. Los átomos de hidrógenos son omitidos con fines de claridad. ....	37

Figura 24. Caracterización por SEM para películas $\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$ depositadas con diferentes disolventes a) DMSO y b) MeOH.....	38
Figura 25. Patrones de difracción de las películas delgadas de las perovskitas $\text{A}_2\text{CuBr}_4$ (A = BEA, CEA, PA) obtenidas por <i>spin-coating</i> .....	38
Figura 26. Espectros de absorción de las perovskitas $\text{A}_2\text{CuBr}_4$ (A = BEA, CEA, PA) que muestran fuertes bandas CT por debajo de 650 nm y amplias transiciones d-d entre 700 y 900 nm.....	39
Figura 27. Esquema del dispositivo utilizado para medir la conductividad fuera del plano (izquierda) y representación esquemática de la perovskita en capas que indica la dirección de las mediciones de conductividad (derecha).....	41
Figura 28. Curvas de voltaje contra corriente promedio de $\text{A}_2\text{CuCl}_4$ (A = BEA, CEA, PA) con cationes alifáticos.....	41
Figura 29. Conductividad de fuera del plano de $\text{A}_2\text{CuCl}_4$ (A = BEA, CEA, PA) con cationes alifáticos.....	42
Figura 30. Esquema estructural de enlaces de halógeno tipo I (izquierda) y tipo II (derecha). X = átomo de halógeno y R = C, N, O, átomo de halógeno, etc. ....	43
Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de polvos, para $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ y $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ .....	46
Figura 32. Fotografías de a) $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ y b) $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ mostrando el color antes, durante y después del calentamiento de 120 °C.....	46
Figura 33. Análisis termogravimétricos de $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ y $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ .....	47
Figura 34. Patrones de difracción de rayos X de polvos a temperatura variable de $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ .....	48
Figura 35. Espectro de absorción UV-visible para $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ después de calentar las muestras a diferentes temperaturas durante 30 min. ....	48
Figura 36. Espectro de absorción UV-visible para $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ en películas delgadas a RT (verde), a 120 °C (rojo) y al volver a RT (punteado en amarillo). .	49
Figura 37. Espectro de fotoluminiscencia de $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ en rojo y $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ en verde, a temperatura ambiente (línea) y a 120 °C (punteado). ....	49
Figura 38. Cambio de color para las películas delgadas de $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ con diferente relación Br/Cl.....	51
Figura 39. UV - Espectro de absorción con diferente relación nominal Br / Cl de $(\text{CEA})_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ . ....	52
Figura 40. Espectros de $^1\text{H}$ -NMR en estado líquido de $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ H.T. (5 horas a 120 °C) tras la digestión en DMSO (400 MHz). El pico a 8.19 ppm corresponde al protón N-H mientras que el protón C-H aparece a 3.66 y 3.26 ppm. Los picos centrados en 2.50 y 3.39 ppm son impurezas residuales de DMSO y agua, respectivamente, procedentes del disolvente deuterado de la NMR.....	53

Figura 41. Gráfico de la relación nominal Br/Cl vs. bandgap con las proporciones nominales por UV-Vis.....	53
Figura 42. Relación de transformado a CEA en función del tiempo calentado a 120 °C, determinado por digestión de las muestras en <sup>1</sup> H-NMR. Cada medición se realizó tres veces, el promedio y el error se muestran en el gráfico.....	54
Figura 43. Parámetros <i>a</i> y <i>b</i> de la celda monoclinica (BEA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> y (CEA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> a temperatura ambiente (RT) y con tratamiento térmico a 120 °C (HT – RT).....	55
Figura 44. Mecanismo propuesto para el intercambio de haluros en estado sólido: de (BEA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> a (BEA) <sub>1.1</sub> (CEA) <sub>0.9</sub> CuCl <sub>3.1</sub> Br <sub>0.9</sub> . Azul: Cu, verde: Cl, naranja: Br, azul oscuro es N y gris es C. Los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad. <sup>173</sup> .....	55
Figura 45. Espectro de <sup>1</sup> H-NMR en estado líquido de (CEA) <sub>2</sub> CuBr <sub>4</sub> (1 hora a 120 °C) después de la digestión en DMSO-D <sub>6</sub> (400 MHz). El pico a 8.41 ppm corresponde al protón N – H, mientras que el protón C – H aparece en 3.82 y 3.11 ppm. Los picos centrados en 2.50 y 3.33 ppm son impurezas de agua y DMSO, respectivamente. .	56
Figura S1. Espectro de <sup>1</sup> H-NMR de Yoduro de Formamidinio (FAI) en DMSO (400 MHz). Los picos a 8.98, 8.69 ppm corresponden a los protones N-H, mientras que el proton C-H aparece a 7.87 ppm. Los picos centrados en 2.51 y 3.35 ppm son impurezas residuales de DMSO y de agua, respectivamente, del disolvente deuterado. ....	65
Figura S2. Espectro de <sup>1</sup> H-NMR del Yoduro de Metilamonio (MAI) en DMSO (400 MHz). Los picos a 7.49 y 2.36 ppm corresponden a protones N-H y C-H respectivamente. Los picos centrados alrededor de 2.5 y 3.36 ppm son impurezas residuales de DMSO y agua, respectivamente, de la solución deuterada. ....	65
Figura S3. Espectro de <sup>1</sup> H-NMR del Clorhidrato de 2-Bromoetilamina (BEA·HCl) en DMSO-d <sub>6</sub> (400 MHz). El pico a 8.06 ppm corresponde al protón N-H mientras que el protón C-H aparece en 3.66 y 3.26 ppm. Los picos centrados en 2.50 y 3.37 ppm son impurezas de agua y DMSO residuales, respectivamente, del disolvente deuterado. ....	66
Figura S4. Espectro de <sup>1</sup> H-NMR de 1,2,4,5-Tetracloro-3-Nitrobenzeno (TCNB) en DMSO-d <sub>6</sub> . La señal en 8.5 ppm corresponde al protón del enlace C-H del anillo. Las señales centradas alrededor de 2.50 y 3.34 ppm son DMSO-d <sub>6</sub> y agua, respectivamente.....	66
Figura S5. Patrones de difracción de rayos X de polvos de (EA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> Br <sub>4-x</sub> ( <i>x</i> = 0, 1, 2 y 3).....	67

Figura S6. <i>Bandgap</i> de $A_2CuBr_4$ ( $A = PA, BEA, CEA$ ), determinado por el gráfico de Tauc.....	67
Figura S7. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de $(BEA)_2CuCl_4$ (derecha) y $(CEA)_2CuCl_4$ (izquierda). .....	68
Figura S8. VT – PXRD de la perovskita policristalina $(CEA)_2CuCl_4$ . Los patrones no muestran una transición de fase estructural. Solo al observar la expansión de la celda unitaria al aplicar la temperatura, vuelve al mismo patrón de difracción.....	68
Figura S9. Espectro de absorción UV–Vis para $(CEA)_2CuCl_4$ en películas delgadas a temperatura variable. Se observa un ensanchamiento gradual con el cambio de temperatura.....	68
Figura S10. Espectro IR de $(CEA)_2CuCl_4$ en azul, $(BEA)_2CuCl_4$ en verde y $(BEA)_2CuCl_4$ después del tratamiento térmico a $120^\circ C$ . en rojo. ....	69
Figura S11. Espectro IR del bromhidrato de 2–bromoetilamonio ( $BEA \cdot HBr$ ) y clorhidrato de 2–cloroetilamonio ( $CEA \cdot HCl$ ), verificando las vibraciones características C – Br ( $\nu = 570 \text{ cm}^{-1}$ ) y C – Cl ( $\nu = 658 \text{ cm}^{-1}$ ). ....	69
Figura S12. Espectro QTOF / MS / MS de $(CEA)_2CuCl_4$ . Los picos de masa más relevantes observados corresponden a la pérdida de $[CEA]^+$ ( $m / z = 80.0263$ ) y $[CEA + Na]^+$ ( $m / z = 102.1274$ ) de la parte orgánica de la perovskita. ....	69
Figura S13. Espectro QTOF / MS / MS de $(BEA)_2CuBr_4$ . Los picos de masa observados corresponden a la pérdida de $[BEA]^+$ ( $m / z 123,9759$ ) y $[BE]^+$ ( $m / z 106,9492$ ) de la parte orgánica de la perovskita. Esta muestra elimina la posibilidad de intercambiar Cl con Br. ....	70
Figura S14. Espectro QTOF / MS / MS de $(BEA)_2CuCl_4$ . Los picos de masa observados corresponden a la pérdida de $[CEA + Na]^+$ ( $m / z = 102.13$ ), $[BEA]^+$ ( $m / z = 123.98$ ) y $[BE]^+$ ( $m / z = 102.13$ ) de la parte orgánica de la perovskita. La presencia de $[CEA + Na]^+$ confirma que hay un intercambio previo de haluros en la formación de la perovskita.....	70
Figura S15. a) Espectro QTOF / MS / MS de H.T. $(BEA)_2CuCl_4$ ( $120^\circ C$ ). Los picos de masa observados corresponden a la pérdida de $[CEA + Na]^+$ ( $m / z = 102.13$ ), $[BEA]^+$ ( $m / z = 123.98$ ) y $[BE]^+$ ( $m / z = 102.13$ ) de la parte orgánica de la perovskita. b) Aquí podemos determinar la presencia de $[CEA]^+$ ( $m / z = 80.03$ ). ....	70
Figura S16. Patrones de difracción de rayos X de polvos de $(CEA)_2CuCl_4Br_{4-x}$ ( $x = 0, 1, 2, 3$ y $4$ ). ....	71
Figura S17. Espectros de $^1H$ -NMR en estado líquido de $(BEA)_2CuCl_4$ tras la digestión en DMSO (400 MHz). El pico a 8.10 ppm corresponde al protón N–H, mientras que los protones C–H de BEA aparecen a 3.67 y 3.26 ppm, y los de CEA a 3.84 y 3.19 ppm. Los picos centrados en 2.50 y 3.36 ppm son impurezas residuales de	

DMSO y agua, respectivamente, procedentes del disolvente deuterado de la NMR. .....	71
Figura S18. Espectros de $^1\text{H}$ -NMR en estado líquido de $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ tras la digestión en DMSO (400 MHz). El pico a 8.37 ppm corresponde al protón N-H mientras que el protón C-H aparece a 3.85 y 3.16 ppm. Los picos centrados en 2.50 y 3.37 ppm son impurezas residuales de DMSO y agua, respectivamente, procedentes del disolvente deuterado de la NMR.....	72
Figura S19. Espectro de fotoluminiscencia de $(\text{CEA})_2\text{CuBr}_4$ a temperatura ambiente y 120 °C, línea y punteado, respectivamente. ....	72
Esquema 1. Cadena de reacciones de descomposición de MAPI, catalizadas por agua y luz UV. <sup>44</sup> .....	7
Esquema 2. Reacción de protección del bromohidrato de 2-bromoetilamina con dicarbonato de terc-butilo, $(\text{Boc})_2\text{O}$ . ....	45
Esquema 3. Reacción de desprotección de N-Boc-2-Bromoetilamina. ....	45
Esquema 4. Síntesis de $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ , a partir del el clorhidrato de 2-bromoetilamonio.....	45

# Lista de Tablas

Tabla 1. Eficiencias de algunas PSC 3D utilizando cationes mixtos. ....	10
Tabla 2. Eficiencias de PSC base cobre. ....	15
Tabla 3. Métodos de fabricación de películas delgadas basadas en solución para perovskita de haluro. ....	16
Tabla 4. Perovskitas de haluro con diferentes dimensionalidades y termocromismo. ....	22
Tabla 5. Temperaturas de recocido para películas con diferentes composiciones ..	26
Tabla 6. Composición nominal y verdadera de las películas de perovskita de cationes mixtos. ....	31
Tabla 7. Parámetros de red del modelo $\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$ .....	36
Tabla 8. Valores promedio de conductividad fuera del plano, distancia interplanar, área y espesor de las perovskitas $\text{A}_2\text{CuCl}_4$ (A=BEA, CEA, PA). ....	42
Tabla 9. Relación de m/z observadas para las diferentes perovskitas.....	50
Tabla 10. Bandgap determinado por el gráfico de Tauc para $(\text{YEA})_2\text{CuCl}_4$ (YEA = CEA, BEA).....	51
Tabla S1. Cantidades utilizadas para 1 mL a 0.88M para películas de cationes mixtos .....	62
Tabla S2. Cantidades utilizadas para 100 mg de $(\text{YEA})_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ (YEA = CEA o BEA).....	64

# Introducción

En la actualidad se intenta hacer frente a los problemas relacionados con la crisis ambiental global, siendo uno de los principales objetivos es la disminución de la generación de gases de efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ , etc.). Estos gases son, principalmente, producidos de la quema de combustibles fósiles para la obtención de energía (Figura 1).<sup>1,2</sup> Para abordar este problema, se ha planteado la transición hacia «energías sostenibles», donde se puede satisfacer necesidades energéticas del presente sin comprometer a las generaciones futuras.<sup>3</sup> Las energías sostenibles incluyen todas las fuentes de energía renovables, como la hidroeléctrica, los biocombustibles, nuclear, eólica, solar térmica, y solar fotovoltaica.<sup>4</sup>

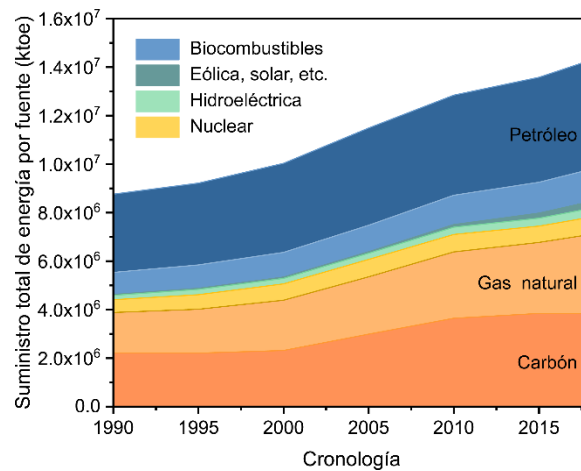


Figura 1. Suministro total de energía por fuente en el mundo 1990–2018.<sup>5</sup>

Hoy en día, el principal enfoque en la investigación energética se basa en la energía solar fotovoltaica. Esta energía aumentó un 22% (+131 TWh) en 2019 y representó el segundo mayor crecimiento absoluto en comparación a las otras energías renovables, y actualmente es la tercera tecnología de electricidad renovable más importante, después de la hidroeléctrica y la eólica.<sup>6</sup> Ésta sigue en camino de alcanzar los niveles previstos en el Escenario de Desarrollo Sostenible (SDS, por sus siglas en inglés), que requerirá un crecimiento anual promedio del 15%, de 720 TWh en 2019 a casi 3,300 TWh en 2030.

La energía solar fotovoltaica, se basa en los dispositivos fotovoltaicos (PV, por sus siglas en inglés) que convierten la energía solar en energía eléctrica. La energía fotovoltaica es una alternativa prometedora para disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero, y al mismo tiempo proporcionan una forma adicional de satisfacer la creciente demanda de consumo de energía.<sup>7</sup>

Para la incorporación a gran escala de dispositivos fotovoltaicos, éstos deben de contar con tres principales características: alta eficiencia, bajo costo y largo tiempo de vida.<sup>8</sup> Aun cuando la investigación moderna en dispositivos fotovoltaicos comenzó en la década de 1950 con la invención de la celda solar de silicio cristalino, conocidas como celdas de primera generación. Aunque las celdas de silicio cumplen los requisitos mencionados anteriormente, se requiere silicio de alta pureza, lo que eleva su precio y hace su síntesis un proceso contaminante.<sup>9</sup>

Por ello, se continúe el desarrollo de celdas de películas delgadas para disminuir su costo de producción e instalación, conocidas como celdas de segunda generación. Entre estas tecnologías se encuentran las de CIGS (Cobre-Indio-Seleniuro de galio), CIS (Cobre-Indio-Selenio) y CdTe (Telurio de Cadmio). Estas tecnologías no presentan eficiencias como las de primera generación, siguen siendo de un costo elevado y aunado a lo anterior, usan elementos escasos (galio y telurio) y tóxicos (cadmio y selenio).<sup>10,11</sup>

Actualmente, se han desarrollado una gran variedad de materiales absorbentes de luz solar, que incluyen semiconductores policristalinos o amorfos de película delgada, puntos cuánticos, complejos metálicos, semiconductores orgánicos y haluros de perovskitas.<sup>10,11</sup> Estos dispositivos adoptan la clasificación de tecnologías emergentes o de tercera generación, que presentan una serie de ventajas respecto al silicio de primera generación; son flexibles, más baratos de producir y se requiere menor energía para producirlos.<sup>12</sup> Desafortunadamente, la mayoría de estas tecnologías emergentes no se han podido implementar a nivel global debido a su baja estabilidad al ambiente y/o por sus bajas eficiencias.<sup>13</sup>

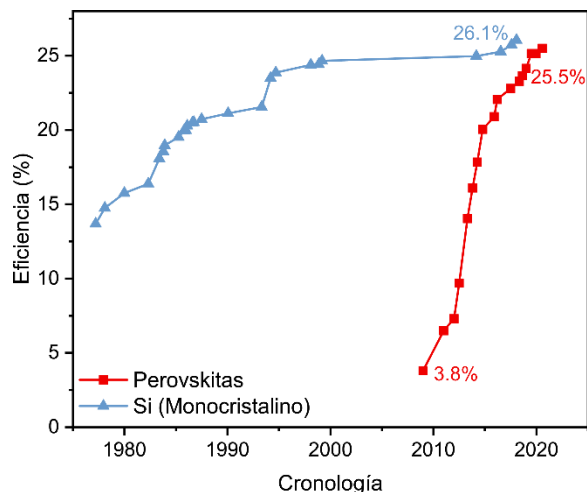


Figura 2. Cronología de la eficiencia de las celdas solares de silicio monocristalino y las de perovskitas de acuerdo con los datos de la NREL (National Renewable Energy Laboratory).<sup>14</sup>



En los últimos años, las celdas solares de perovskita (o PSCs por sus siglas en inglés) han tenido un progreso impresionante en la eficiencia máxima de conversión de energía (PCE). Esta tecnología ha evolucionado del 3.8% en 2009 a 25.5% en el 2021 (Figura 2).<sup>15,16</sup> No obstante el gran desarrollo de las PSCs, éstas tienen la desventaja de contener plomo, necesario para lograr un alto rendimiento, que presenta inestabilidad derivada de los problemas de descomposición que, a lo largo del tiempo, se presentan por ser sensibles al oxígeno y a la humedad.<sup>17</sup> Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevos materiales tipo perovskita, que sean amigables con el medio ambiente para aplicaciones fotovoltaicas.

## 1.0 Antecedentes

El rápido desarrollo de las PSCs las ha convertido en la tecnología emergente favorita de los dispositivos fotovoltaicos, desarrollando un gran interés para la comunidad académica. Además, como se ha demostrado en los últimos años, las mejoras en la composición de las perovskitas y los diferentes métodos de fabricación han llevado a tener aumentos significativos en la eficiencia de conversión de energía, donde los dispositivos más recientes alcanzan un récord de eficiencia del 25.5%.

### 1.1 Perovskitas

Los términos “perovskita” y “estructura tipo perovskita” a menudo se usan indistintamente. Técnicamente, una perovskita es el mineral de titanato de calcio, de fórmula química  $\text{CaTiO}_3$  y los materiales que tienen una estructura similar se les refiere como materiales tipo perovskita o perovskitas.

Las estructuras tipo perovskitas, se describen como una celda unitaria cúbica o pseudocúbica, con fórmula general  $\text{ABX}_3$ . Su estructura compuesta por una red de octaedros  $\text{BX}_6$  que comparten sus vértices para así formar una red tridimensional. Los octaedros a su vez forman huecos donde se alberga el catión A (Figura 3).<sup>18</sup> La estructura tipo perovskita puede adoptar un enorme número de combinaciones de  $\text{A}^{n+}$ ,  $\text{B}^{m+}$ , y  $\text{X}^{n-}$ , dando lugar a una gran diversidad de propiedades.<sup>19</sup>

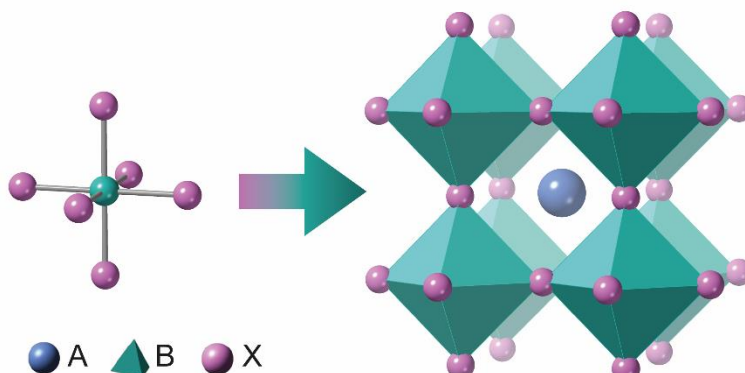


Figura 3. Ilustración para la estructura cristalina de una perovskita  $\text{ABX}_3$ .

Dependiendo de qué átomos / moléculas se incorporen en la estructura, las perovskitas pueden tener una impresionante variedad de propiedades interesantes, que incluyen superconductividad, semiconductividad, propiedades catalíticas, emisivas, etc. A su vez, esta diversidad deriva en que pueden ser utilizadas en aplicaciones como ferroeléctricos, pizelectricos, conductores iónicos, materiales cuánticos, etc.<sup>20-22</sup> Por lo tanto, las perovskitas representan un campo de estudio interesante para la ciencia de materiales.

## 1.2 Perovskitas de haluro

Una familia notable en la actualidad, son las perovskitas de haluro:  $ABX_3$ , donde B es un catión metálico divalente (como Pb, Ge, Sn o Cu), X es Cl, Br o I. En estas estructuras el catión A puede albergar cationes pequeños, por ejemplo,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , metilamonio (MA,  $CH_3NH_3^+$ ) y formamidinio (FA,  $CH(NH_2)_2^+$ ), ya que son los únicos casos que forman fases 3D razonablemente estables; por lo tanto, el número de composiciones y estructuras se reduce significativamente.<sup>23</sup>

En 2009 y 2006, Miyasaka *et al.* usaron  $CH_3NH_3PbBr_3$ ,  $CH_3NH_3PbI_3$  (MAPI) como el colorante dentro de celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC), logrando eficiencias de 2.6 y 3.8%, respectivamente.<sup>15,24</sup> Posteriormente, Park *et al.*, lograron una eficiencia de 6.5% utilizando puntos cuánticos de MAPI en  $TiO_2$ .<sup>25</sup> En 2012, debido a los problemas de corrosión asociados con los electrolitos líquidos, Park y Grätzel remplazaron la capa transportadora de huecos de base líquida con spiro-MeOTAD y la perovskita embebida en  $TiO_2$ . Inesperadamente, esto aumentó la eficiencia al 9.7%.<sup>26</sup>

### 1.2.1 Propiedades optoelectrónicas de las perovskitas de haluro

A partir de los trabajos de Miyasaka, Park y Grätzel, se generó gran interés en la comunidad científica por la perovskita  $CH_3NH_3PbI_3$  (MAPI), debido a que posee muchas de las propiedades ideales para ser utilizada como material absorbente en una celda solar. Por ejemplo: una banda directa de 1.55 eV, pequeñas energías de unión excitón ( $E_{B,ex} < 2-50$  meV),<sup>27,28</sup> altos niveles de autorregulación de defectos, longitudes de difusión de portadores de carga largas, y excelente movilidad de portadores de carga.<sup>29,30</sup> También puede procesarse en solución, lo que permite una fabricación de bajo costo, y se ha demostrado que funciona bien como semiconductores intrínsecos entre los semiconductores n y p en PSCs.<sup>31</sup>

La mayoría de los informes sobre películas de MAPI en celdas solares utilizan ejemplos preparados por procesos basados en disoluciones.<sup>13,32</sup> Prácticamente en todos ellos, las películas de MAPI se obtienen en la estructura cristalina tetragonal (I4/mcm) a temperatura ambiente (RT) y solo experimentan una transición de fase a una estructura cúbica ( $Pm\bar{3}m$ ) cuando la temperatura se eleva por encima de  $\approx 54$  °C, esta es conocida como la fase  $\alpha$  (negra) y es necesaria para ser utilizada en las celdas solares.<sup>33</sup> En la Figura 4 se muestran representaciones de las diferentes estructuras cristalinas para MAPI.<sup>34</sup>

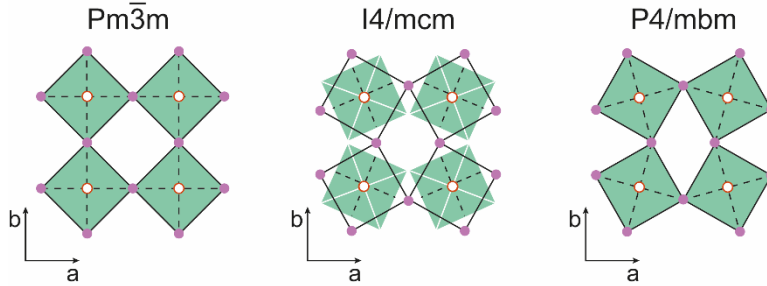


Figura 4. Las estructuras cristalinas adoptadas por MAPI. Por claridad se omiten los cationes metialamonio.<sup>34</sup>

Los materiales que contienen metales de post-transición con una configuración electrónica  $ns^2$  (por ejemplo, un estado de oxidación 2+) tienden a exhibir una mayor absorción óptica, transporte equilibrado de portadores de carga, tolerancia a defectos debido a su suave polarizabilidad. Esto conduce a altas cargas efectivas de Born, y grandes interacciones spin-órbita, que reduce la energía del borde de la banda de valencia, por lo que se tiene aumento en el *bandgap*.<sup>35,36</sup> Por ello, se asume que las buenas propiedades optoelectrónicas de las perovskitas son debido a la presencia del plomo. En la Figura 5, se observa la transición directa de las perovskitas, donde la banda de conducción está compuesta principalmente por los orbitales  $6p$  del Pb, que son menos dispersivos que sus orbitales  $s$  y la banda de valencia por los orbitales  $s$  del Pb y  $p$  del I.<sup>37</sup>

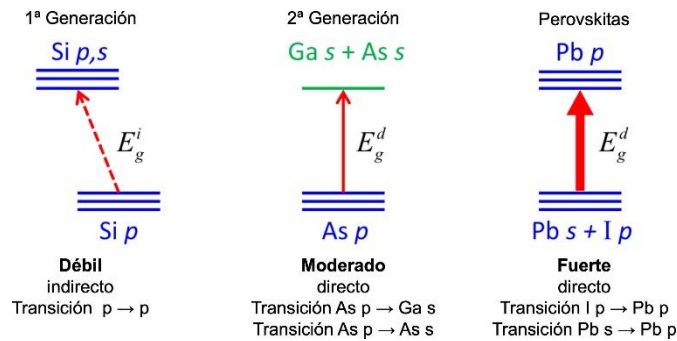
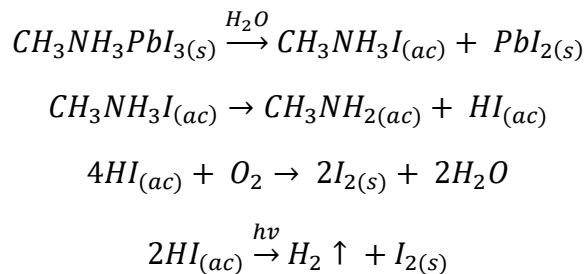


Figura 5. Representación esquemática de los absorbentes solares por generación.<sup>37</sup>

Otra de las características, es el transporte de carga ambipolar, es decir, dependiendo del material con el que se interactúe, puede actuar como un semiconductor tipo  $n$  o tipo  $p$ , lo que permite ser utilizado en una amplia gama de arquitecturas de celdas solares.<sup>38</sup> Sus propiedades han hecho que las perovskitas sean atractivas para diversas aplicaciones fuera de la energía fotovoltaica, desde láseres, dispositivos que emiten luz, sensores y fotodetectores.<sup>39</sup>

### 1.2.2 La problemática de las perovskitas de haluro

El mayor problema en las perovskitas actualmente es la inestabilidad a largo plazo. Se ha demostrado que esto se debe a las vías de degradación que involucran factores extrínsecos, como el agua, la luz y el oxígeno,<sup>40</sup> y como resultado de la inestabilidad intrínseca.<sup>41</sup> El Esquema 1, se muestra una cadena de reacciones que podrían ser responsables de la degradación irreversible en perovskitas MAPI.<sup>42,43</sup>



Esquema 1. Cadena de reacciones de descomposición de MAPI, catalizadas por agua y luz UV.<sup>44</sup>

A pesar del gran desarrollo de estos materiales, la presencia de  $Pb^{2+}$ , aún es necesario para lograr una alta eficiencia. Desafortunadamente, el problema de toxicidad del plomo ha limitado su desarrollo, el  $Pb^{2+}$  en  $PbI_2$ , es un producto de la descomposición de las perovskitas, tiene una mayor solubilidad ( $K_{ps} = 1 \times 10^{-8}$ ) que el  $Cd^{2+}$  ( $K_{ps} = 1 \times 10^{-22}$ ) utilizado en las celdas solares de CdTe, esto indica que, la biodisponibilidad del  $Pb^{2+}$  es mayor que la del  $Cd^{2+}$ .<sup>45</sup>

Independientemente del alto rendimiento, es necesario el desarrollo de nuevos materiales tipo perovskita libres de plomo (como las perovskitas a base de estaño, cobre, antimonio, etc.).<sup>46</sup> Muchos esfuerzos se han realizado en el área, aunque hasta la fecha, la eficiencia de conversión de PSCs libres de plomo todavía está muy por detrás de los dispositivos a base de plomo, con el récord de una perovskita a base de estaño, se sitúa en el 10.18%.<sup>47,48</sup> Algunos estudios también han concluido que el estaño en realidad puede tener una mayor toxicidad ambiental que el plomo,<sup>40</sup> y se requieren otras alternativas menos tóxicas.

### 1.3 Métodos para aumentar la estabilidad y la durabilidad

Como se mencionó anteriormente, la incorporación en el mercado es un reto por su limitada estabilidad a largo plazo y la presencia de plomo. Por lo que en los últimos años se ha investigado el efecto de la composición del material y su relación con el rendimiento de las PSC.<sup>49</sup> Se han propuesto varias estrategias con el fin de mejorar la estabilidad, la mayoría de las veces cambiando la elección de los componentes.<sup>50</sup> Se ha demostrado que el uso de sistemas de cationes mixtos (por ejemplo, mediante la inclusión parcial de otros

cationes como FA o Cs) mejora tanto la estabilidad como la eficiencia.<sup>51</sup> En efecto, las primeras celdas de perovskita que superaron el 20% de eficiencia utilizaron un sistema de cationes orgánicos mixtos,<sup>52</sup> y muchas de los sistemas de mayor eficiencia publicados recientemente utilizan una combinación de componentes orgánicos e inorgánicos. El movimiento hacia capas interfaciales hidrófobas y estables a los rayos UV también ha mejorado la estabilidad, por ejemplo, al reemplazar el  $\text{TiO}_2$ , que es susceptible a la degradación UV, por  $\text{SnO}_2$ .<sup>53</sup>

La estabilidad también se ha mejorado mediante el uso de pasivación de la superficie<sup>54</sup> y la combinación de perovskitas bidimensionales con perovskitas 3D.<sup>55</sup> Estos esfuerzos (junto con otros factores, como una mejor encapsulación) han mejorado enormemente la estabilidad de las perovskitas desde su introducción inicial, y la vida útil está en camino de cumplir con los estándares industriales.<sup>56,57</sup>

### 1.3.1 Ingeniería de composición

Se ha observado que los cationes en el sitio A, muestran una relación en su deterioro a través de estímulos externos (humedad, luz, oxígeno o calor). Debido a que la versatilidad de estos cationes se rige por la estabilidad y la neutralidad de carga de la red, y las opciones más comunes incluyen cationes  $\text{Cs}^+$  y cationes orgánicos como MA o FA y sus combinaciones (Figura 6). Dado que el tamaño de los cationes es un parámetro estructural importante, la ingeniería composicional adecuada del sitio A ha demostrado ser una herramienta eficaz para optimizar la estabilidad, reduciendo los sitios de defectos no radiativos y mejorando los tiempos de vida de los portadores de carga.<sup>58</sup>

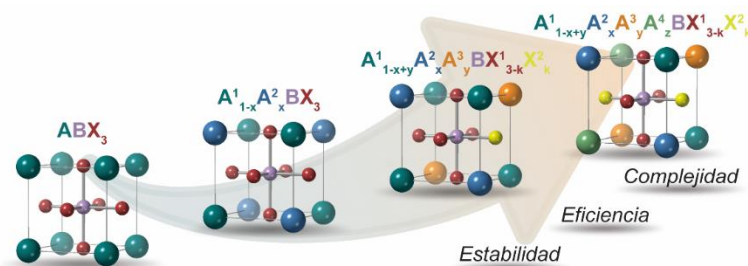


Figura 6. Ingeniería de los cationes del sitio A en las perovskitas  $\text{ABX}_3$ , que conduce a PSC más complejas, estables y eficientes.

Además, la ingeniería composicional de los cationes del sitio A, se considera una estrategia viable para compensar la inestabilidad del material, sin sacrificar el PCE.<sup>59,60</sup> Además de los pequeños cationes orgánicos o inorgánicos mencionados anteriormente, que conducen principalmente a una estructura tridimensional de perovskita, pueden diseñarse estructuras de menor dimensión, como las fases Ruddlesden–Popper o las mezclas 2D/3D para lograr la estabilidad.

### 1.3.2 Perovskitas de cationes mixtos

Generalmente, el catión A tiene poco impacto sobre la estructura electrónica de las perovskitas, pero por otro lado, influyen en las interacciones electrón–fonón y otras propiedades fotofísicas,<sup>61–63</sup> así como los comportamientos de segregación de iones haluro en perovskitas de halogenuros mixtos.<sup>64</sup> Su función principal es equilibrar la carga y estabilizar la estructura cristalina.<sup>65</sup> El tamaño del “catión A” puede tener un efecto notable en la estructura de la red, como se muestra en la Figura 7.<sup>59</sup> El tamaño del enlace B–X también puede afectar la banda prohibida y la estabilidad de una celda solar de perovskita. Por lo tanto, al variar las proporciones de cationes A en el precursor, se pueden ajustar / modificar las cualidades de la red. La idoneidad de un catión A para su uso en una estructura de perovskita está determinada por su factor de tolerancia de Goldschmidt ( $t$ ):

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

Donde  $r_A$  es el radio iónico del catión A,  $r_B$  es radio iónico del centro metálico y  $r_X$  es el radió iónico del haluro.<sup>66</sup> Por lo general, cuando el factor de tolerancia se encuentra en el rango  $0.8 < t < 1.0$  las estructuras de perovskita pueden ser estables. Por ejemplo, el MAPI más comúnmente estudiado en las primeras células solares de perovskita tiene un factor de tolerancia de 0.912. Sin embargo, las fases de perovskita de FAPbI<sub>3</sub> y CsPbI<sub>3</sub> son metaestables a temperatura ambiente en comparación con las fases sin perovskita, con factores de tolerancia de 0.99 y 0.81 respectivamente.<sup>67</sup> Por lo tanto, se han desarrollado muchas estrategias para estabilizar estas fases metaestables de perovskita, donde, la ingeniería composicional surgió como una forma potencial de proporcionar una mayor estabilidad sin sacrificar el PCE, como se muestra en Tabla 1.

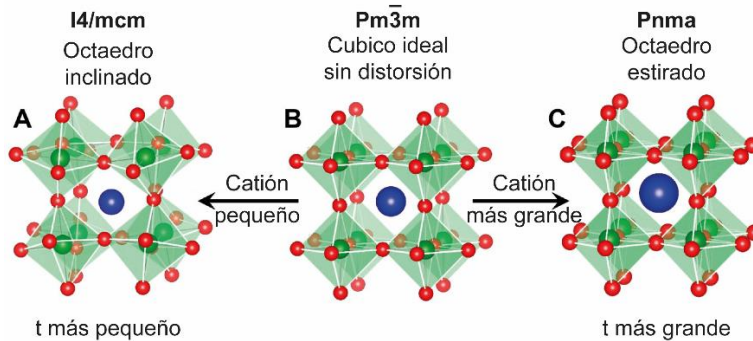


Figura 7. Estructuras cristalinas de  $ABX_3$ , donde los cationes A son azules, los cationes B son verdes y los aniones X son rojos. Se tienen tres estructuras típicas: (A) octaedros ligeramente inclinados debido a la relación más pequeña entre el tamaño del catión A y  $BX_6$  ( $t$  más pequeño), (B) la estructura cúbica ideal de perovskita con un catión A del tamaño apropiado sin inclinación ni distorsión del octaedro, y (C) octaedros ligeramente distorsionados debido al catión A más grande.<sup>59</sup>

Tabla 1. Eficiencias de algunas PSC 3D utilizando cationes mixtos.

Perovskita	PCE (%)	Referencia
(MAPI) (FAPI)	4.0	68
MA <sub>0.9</sub> Cs <sub>0.1</sub> PbI <sub>3</sub>	7.68	69
MA <sub>0.13</sub> FA <sub>0.87</sub> PbI <sub>3</sub>	8.73	70
MA <sub>0.6</sub> FA <sub>0.4</sub> PbI <sub>3</sub>	13.0	71
MA <sub>0.6</sub> FA <sub>0.4</sub> PbI <sub>3</sub>	13.4	72
MA <sub>0.25</sub> FA <sub>0.75</sub> PbI <sub>3</sub>	15.51	73
MA <sub>0.3</sub> FA <sub>0.7</sub> PbI <sub>3</sub>	16	74
Cs <sub>0.2</sub> FA <sub>0.8</sub> PbI <sub>2.84</sub> Br <sub>0.16</sub>	17	75
MA <sub>0.91</sub> Cs <sub>0.09</sub> PbI <sub>3</sub>	18.01	76
FA <sub>0.8</sub> MA <sub>0.15</sub> Cs <sub>0.05</sub> PbI <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub>	18.2	77
(FAPbI <sub>3</sub> ) <sub>0.95</sub> (MAPbBr <sub>3</sub> ) <sub>0.05</sub>	20.55	78
Cs <sub>0.065</sub> (FA <sub>0.7</sub> MA <sub>0.3</sub> ) <sub>0.935</sub> Pb(I <sub>0.89</sub> Br <sub>0.11</sub> ) <sub>3</sub>	21.89	79
Cs <sub>0.01</sub> FA <sub>0.94</sub> MA <sub>0.05</sub> PbI <sub>2.85</sub> Br <sub>0.15</sub>	22.06	78
(FAPI) <sub>0.95</sub> (MAPbBr <sub>3</sub> ) <sub>0.05</sub>	22.7	80
FA <sub>0.6</sub> MA <sub>0.4</sub> PbI <sub>3</sub>	22.8	80
FA <sub>0.97</sub> MA <sub>0.03</sub> PbI <sub>2.91</sub> Br <sub>0.09</sub>	23.4	81
FAPbI <sub>3</sub> (5 mol% MAPbBr <sub>3</sub> )	24.7	82

### 1.3.2.1 Perovskitas de un solo catión

Los materiales con solo un catión como, MAPI muestran una eficiencia récord de 21.6%,<sup>83</sup> debido a su accesible transición estructural a la fase cúbica. Sin embargo, MAPI presenta poca estabilidad térmica y frente al agua-oxígeno.<sup>8</sup> Por otro lado, HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub> (FAPI) experimenta una transición de fase por encima de 130 °C desde la fase  $\delta$  hexagonal (amarilla, no fotoactiva) a la fase  $\alpha$  cúbica o trigonal (negra, fotoactiva).<sup>70</sup> FAPI tiene un *bandgap* menor (1.47 eV)<sup>84</sup> en comparación con MAPI (1.6 eV)<sup>85</sup> y una eficiencia récord de 21.07%.<sup>86</sup> Por su parte, las perovskitas totalmente inorgánicas como CsPbI<sub>3</sub> también se utilizan en PSC a pesar de su *bandgap* mayor (1.73 eV), ya que exhiben una alta estabilidad térmica (superior a 300 °C) para la fase fotoactiva.<sup>87</sup> Wang *et al.* mostraron el efecto de un aditivo de ioduro de dimetilamonio (DMAI) sobre la cristalización de CsPbI<sub>3</sub>, que estabiliza las fases fotoactivas, para así obtener un PCE de 19.03%.<sup>88</sup>

### 1.3.2.2 Perovskitas de doble catión

La flexibilidad estructural en las perovskitas, permite la sustitución parcial en la ocupación del sitio A mezclando cationes MA y FA, que han producido perovskitas híbridas con una red cristalina estabilizada y un rango de absorción expandido. La perovskita negra de doble catión monofásico (MA)<sub>x</sub>(FA)<sub>1-x</sub>PbI<sub>3</sub>, demostró que FA induce un desplazamiento hacia el rojo en el borde de absorción mientras simultáneamente mantiene el alto coeficiente de absorción, típico de MAPI, alcanzando una eficiencia del 14.9%.<sup>72</sup>



Aparte de la inestabilidad de la fase  $\alpha$  negra de FAPI a temperatura ambiente, al incorporar MA, ha mostrado una mejora en la fotoestabilidad y estabilidad térmica,<sup>89,90</sup> debido a una diferencia insuficiente en los radios iónicos entre MA y FA.<sup>91</sup>

Otra posibilidad es sustituir parcialmente MA o FA por Cs. Por ejemplo, se encontró que  $\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{PbI}_3$  cristalizaba en la fase negra a temperatura ambiente.<sup>75</sup> La incorporación de  $\text{Cs}^+$  conduce a granos de perovskita más grandes, densidades de trampa más bajas y tiempos de vida más prolongados en los portadores de carga, mejorando la eficiencia hasta el 17.1%, en comparación con FAPI prístino con un PCE del 21.07%.<sup>92</sup>

### 1.3.2.3 Perovskitas de triple catión

Las PSCs basados en fases con triple catión (Cs / FA / MA) muestran un PCE promedio superior al 20% y estabilidad frente a una exposición prolongada a la atmósfera ambiental.<sup>93,94</sup> Más recientemente, Correa–Baena *et al.*, informaron que la morfología de la perovskita Cs / MA / FA con aire ambiente se ve muy afectada por la concentración de Cs.<sup>95</sup> Debido a que los cationes Cs son beneficiosos a concentraciones bajas (5%) donde homogeneizan la distribución de haluros, pero a concentraciones más altas (10 %) forman agrupaciones de segunda fase activas por recombinación.<sup>96</sup> Sin embargo, las perovskitas de haluro y catión mixto tienen una mala estabilidad a la luz porque los haluros mixtos (aniones Br e I) tienden a sufrir de fenómenos de segregación fotoinducida.<sup>97,98</sup> Esta influencia se puede minimizar introduciendo pequeños iones inorgánicos de  $\text{Cs}^+$ .<sup>99,100</sup>

En consecuencia, la sustitución parcial o completa de los cationes del sitio A por sustituyentes monovalentes ha dado lugar a muchas nuevas composiciones de perovskitas.<sup>101</sup> Sin embargo, las correlaciones entre la composición química y las propiedades optoelectrónicas no siempre son fáciles de determinar.

### 1.3.3 Perovskitas bidimensionales

Las perovskitas bidimensionales (2D), son una vasta familia que permiten una mayor diversidad de composiciones y propiedades.<sup>102</sup> Puede verse como la reducción dimensional de la perovskita 3D, con la fórmula general  $(\text{A}')_m\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ . Dichas estructuras consisten en capas de octaedros de haluros metálicos que comparten esquinas  $\text{BX}_4^{2-}$ , intercalados con bicapas de cationes orgánicos, donde A' puede un catión monovalente ( $m = 2$ ) o divalente ( $m = 1$ ) que se intercalan entre las capas inorgánicas 2D (Figura 8), y n puede entenderse como el espesor de las capas inorgánicas.<sup>103,104</sup>

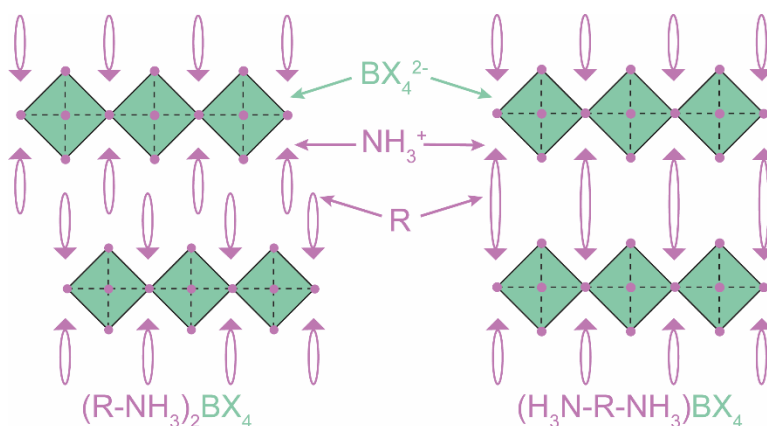


Figura 8. Representación esquemática de perovskitas de una sola capa orientadas a 100 con (a) cationes orgánicos monovalentes ( $R-NH_3^+$ ) o (b) divalentes ( $^+H_3N-R-NH_3^+$ ).

Aunque el ancho del catión  $A'$  está restringido aproximadamente al área de un cuadrado, con un lado equivalente a la distancia  $B-X-B$ , la longitud de la molécula es prácticamente ilimitada; por lo tanto, las moléculas largas y estrechas se favorecen sobre las moléculas con un área transversal grande.<sup>105</sup>

Se debe de tener en cuenta que, además del tamaño y la forma de la molécula orgánica, las interacciones entre estos grupos pueden estabilizar o desestabilizar la estructura de perovskita. Entre las interacciones presentes se pueden incluir los enlaces de hidrógeno y halógeno, así como las interacciones  $\pi - \pi$  y van der Waals. Si bien muchas de estas interacciones son débiles, en los grupos orgánicos más complejos con múltiples grupos funcionales, los efectos de las interacciones a lo largo del eje longitudinal de la molécula orgánica son aditivos y, por lo tanto, pueden desempeñar un papel crucial la estructura.<sup>103,105</sup>

Ishihara *et al.* describieron las propiedades fotofísicas fundamentales de las perovskitas 2D, basadas en  $PbI_2$ , refiriéndose a la estructura electrónica de estos materiales como una de pozos cuánticos múltiples, en las capas inorgánicas sirven como "pozos de potencial" y las capas orgánicas funcionan como las "barreras" potenciales.<sup>106,107</sup> En la Figura 9, se muestra un esquema de los niveles de energía de una perovskita híbrida con los pozos de potencial, en esta representación se muestra que la capa orgánica tiene una separación HOMO –LUMO mucho más amplia que el *bandgap* de la capa inorgánica.<sup>108</sup>

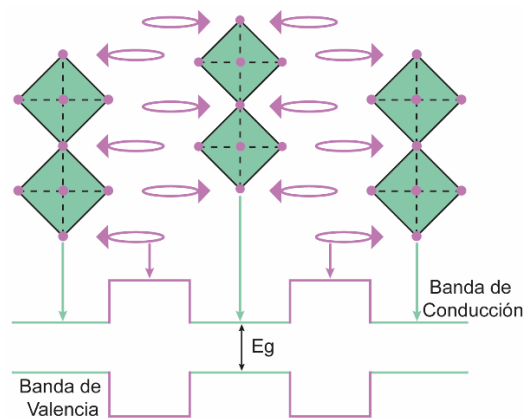


Figura 9. Esquema que muestra la analogía de una estructura de perovskita híbrida con los niveles de energía asociada a los pozos de potencial.

### 1.3.3.1 Perovskitas 2D libres de plomo

Entre los esfuerzos para sustituir el plomo en perovskitas, se han reportado estrategias que incluyen reemplazar el Pb con Sn, Ge o Sn–Ge. Sin embargo, dichas sustituciones, conllevan un problema de inestabilidad, debido a que estos metales pueden oxidarse fácilmente del estado de oxidación +2 a +4, por lo que todos los procesos de ensamblaje y caracterización del dispositivo deben realizarse bajo atmósfera inerte.<sup>109,110</sup>

También se han estudiado extensamente las perovskitas de haluro a base de metales de transición, en particular con respecto a sus propiedades magnéticas<sup>111,112</sup> y las transiciones de fase<sup>113</sup> resultante de las estructuras dimensionales inferiores. Debido a que el cobre es un metal de transición abundante, barato y no tóxico, el  $\text{Cu}^{2+}$  ha generado particular interés para incorporarlo en la estructura de las perovskitas y reemplazar el  $\text{Pb}^{2+}$ .<sup>25,26</sup> Sin embargo, debido al radio iónico más pequeño de  $\text{Cu}^{2+}$  (73 pm) en comparación con  $\text{Pb}^{2+}$  (119 pm) o  $\text{Sn}^{2+}$  (110 pm), la formación de estructuras tridimensionales está estéricamente obstaculizada y, por lo tanto, las perovskitas de haluro de cobre híbridas forman estructuras en capas bidimensionales, que son isoestructurales a los compuestos de tipo Ruddlesden–Popper.<sup>114</sup>

En 2016, Cortecchia *et al.* demostraron que estabilidad de la perovskita de haluro de cobre podría mejorarse en gran medida mediante la mezcla de haluros. Se ha observado que una pequeña cantidad de  $\text{Cl}^-$  mejora la cristalización y la estabilidad sin afectar el rendimiento fotovoltaico. El *bandgap* y el coeficiente de absorción de  $(\text{MA})_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$  (2.12 eV y 584 nm) y  $(\text{MA})_2\text{CuCl}_{0.5}\text{Br}_{3.5}$  (1.80 eV y 689 nm), mostrando una mejor estabilidad. El PCE más alto de 0.017% se obtuvo usando  $\text{MA}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$  (Figura 10).<sup>27</sup> Un poco después, se incorporó un grupo orgánico aromático hidrofóbico para mejorar la estabilidad frente a la humedad.<sup>28</sup> Por otro lado,

en el 2018, se reportó la perovskita  $(C_6H_5CH_2NH_3)_2CuBr_4$ , la cual presenta un *bandgap* de 1.81 eV con una eficiencia del 0.2%.<sup>115</sup> Este año, Fabian *et al.* han informado una estructura pseudoperovskita con un dicatión orgánico de alto peso molecular,  $(^+H_3NC_6H_{12}NH_3^+)_Cu_xBr_7Cl$ , mostrando mayor estabilidad térmica y resistencia a la humedad en comparación a los materiales con un monocatión, aunque presenta eficiencias del 0.002%.<sup>29</sup>

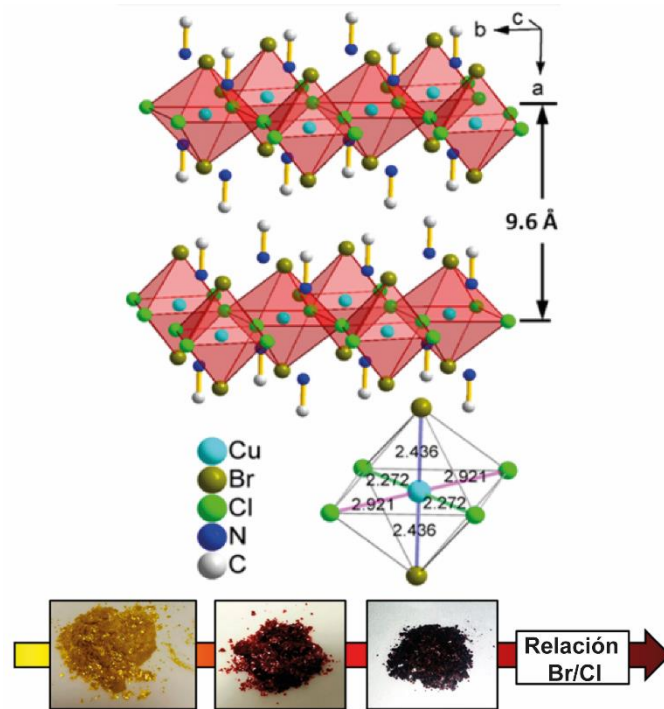


Figura 10. Estructura cristalina de  $MA_2CuCl_2Br_2$ , que muestra una dimensionalidad molecular bidimensional, la alternancia de capas orgánicas e inorgánicas y las longitudes de enlace Cu-X en la estructura inorgánica. Además del cambio de color para polvos con diferente relación Br/Cl:  $MA_2CuCl_4$  (amarillo),  $MA_2CuCl_2Br_2$  (rojo),  $MA_2CuCl_{0.5}Br_{3.5}$  (marrón oscuro).<sup>116</sup>

Por lo general, las perovskitas 2D, así como muchos otros materiales 2D, crecen preferentemente con capas inorgánicas paralelas al sustrato, con  $n = 1$ , se produce un crecimiento preferencial a lo largo de la dirección (110), como lo revela las reflexiones (001).<sup>14,30</sup> Este crecimiento preferencial, produce propiedades de transporte de carga altamente anisotrópicas, es decir, alta conducción dentro de las capas inorgánicas y pobre a través de las mismas, debido a que la parte orgánica se comporta como un aislante.<sup>31</sup> Esto es una de las razones por las cuales las perovskitas 2D híbridas de cobre presentan bajas conductividades en las celdas solares, como se observa en la Tabla 2. Eficiencias de PSC base cobre.<sup>27</sup>

Tabla 2. Eficiencias de PSC base cobre.

Perovskita	n	PCE (%)	Referencia
MA <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1	0.017	116
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CuBr <sub>4</sub>	1	0.2	115
(p-F-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CuBr <sub>4</sub> / (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CuBr <sub>4</sub>	1	0.63	117
MA <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub>	1	2.41	118
MA <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	1	1.75	118
MA <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1	0.99	118

#### 1.4 Determinación de la composición de películas de cationes mixtos

La rápida evolución y aplicación de perovskitas de haluro en diferentes dispositivos optoelectrónicos han permitido un progreso constante en la ingeniería composicional y en el desarrollo de métodos para sintetizar películas delgadas de perovskita de haluro de cationes mixtos. Los métodos de depósito utilizados más relevantes para películas delgadas de perovskita de haluro, son clasificados en métodos basados en vacío, en solución o métodos híbridos.<sup>119</sup>

Curiosamente, la mayoría de los métodos de crecimiento de películas delgadas se han centrado en métodos basados en disoluciones, en parte, debido al atractivo bajo costo de estas técnicas, como se resume en la Tabla 3. Aunque, la deposición basada en vacío, podría ser el método utilizado para ser implementadas a nivel industrial, el método más utilizado a nivel laboratorio es el *spin-coating*.<sup>120</sup>

El método por *spin-coating*, es el procedimiento más sencillo para hacer crecer películas delgadas a partir de disoluciones precursoras, Figura 11. Sin embargo, las disoluciones que contienen sales orgánicas e inorgánicas han mostrado varias diferencias durante el depósito de películas delgadas de perovskita debido a la diferente miscibilidad de los componentes, lo que lleva a diferentes velocidades de cristalización en una sola película.<sup>121</sup> Además, algunas veces se pueden observar orificios y grietas debido a un control inadecuado sobre las condiciones de cristalización,<sup>23</sup> grandes heterogeneidades de composición en la estequiometría de los cationes.<sup>122</sup>

Tabla 3. Métodos de fabricación de películas delgadas basadas en solución para perovskita de haluro.

Método	Beneficios	Desafíos
Un paso:	Procesamiento sencillo	Dependencia de la solubilidad de los elementos
<i>Spin-coating</i> <sup>26</sup>	Inversión de bajo costo de laboratorio en cuanto a infraestructura	Uso de disolventes tóxicos
<i>Drop-casting</i> <sup>123</sup>	Procesamiento a baja temperatura (no aplicable a la fundición en caliente)	La uniformidad, morfología y espesor de la película dependen de la solubilidad de los precursores en el disolvente.
<i>Hot-casting</i> <sup>124</sup>		Incompatible con R2R* y heteroestructuras multicapa
Ingeniería de solventes <sup>125</sup>		Requiere humectabilidad del sustrato
Asistido por gas <sup>126</sup>		Formación de orificios y segregación de haluros debido a fases competitivas durante la evaporación del solvente
Dos pasos (interdifusión):		
<i>Spin-coating</i> secuencial <sup>127</sup>		
<i>Spin-coating</i> + inmersión <sup>128</sup>		
Baño electroquímico + inmersión <sup>129</sup>		
Una o dos etapas:	Escalable	Control limitado del crecimiento de cristales (dinámica de fluidos compleja y dificultad en el goteo de antidisolvente durante la deposición)
Pulverización <sup>130</sup>	Compatible con la fabricación de R2R* y S2S*	Requiere humectabilidad del sustrato
Inyección de tinta <sup>131</sup>	Reducción del desperdicio de solventes en comparación con el <i>spin-coating</i>	Formación de orificios y segregación de haluros debido a fases competitivas durante la evaporación del solvente
Por hoja <sup>132</sup>		

\*Conversión de rollo a rollo (R2R) o de hoja a hoja (S2S)

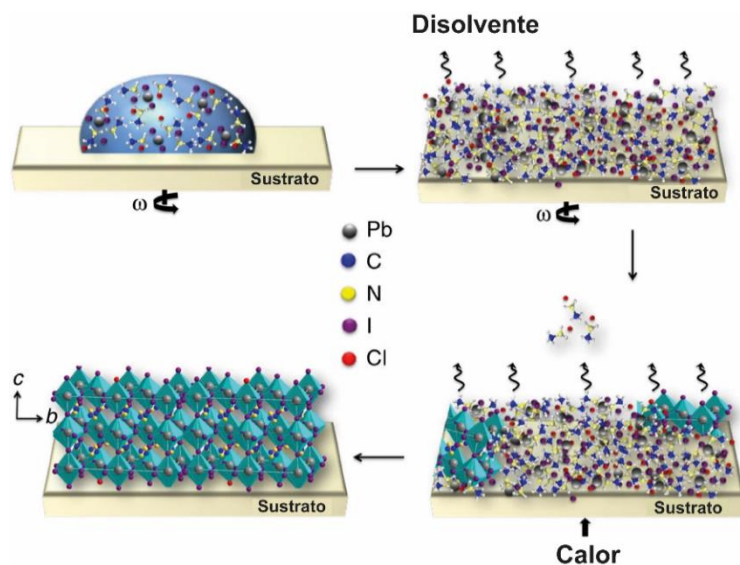


Figura 11. Ilustración de las etapas en la fabricación de películas delgadas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3-x\text{Cl}_x$ . Durante el proceso de *spin-coating*.<sup>133</sup>

Aunque el control de la composición o estequiometría durante la deposición de las películas delgadas de perovskita de haluro son distintas para cada método de síntesis. La estequiometría de las películas depositadas mediante métodos de solución normalmente se asume será igual a la estequiometría de la disolución precursora. Sin embargo, la estequiometría de la película bien podría variar significativamente en comparación con la de su solución precursora debido a diferencias en las solubilidades, energías de red, velocidades de evaporación, cinéticas de cristalización, entre otros factores experimentales, cinéticos y termodinámicos.<sup>134</sup> Debido a que la composición de los diferentes cationes en perovskitas híbridas influye en las propiedades del material, conocer la verdadera composición de las películas utilizadas en celdas solares es de vital importancia para mejorarlos. Actualmente, se asume que la estequiometría de la solución precursora de partida es igual a la composición de la película final fabricadas por la técnica de *spin-coating*, pero en la mayoría de los casos existe poca o nula evidencia de que eso sea cierto.<sup>135-137</sup>

Lo anterior se debe principalmente a que determinar la composición verdadera de las películas de perovskita de cationes mixtos es un reto experimental. En primer lugar, las películas tecnológicamente relevantes tienen tan solo unos cientos de nanómetros de grosor, lo que supone unos pocos miligramos de material, en el mejor de los casos, dependiendo del área de la película. En segundo lugar, entre los cationes relevantes se encuentran el FA y MA, lo que limita la capacidad de las técnicas habituales, como la difracción de rayos X, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) o el plasma acoplado

inductivamente (ICP), todas las cuales son insensibles a los átomos ligeros (como el C, el H o el N). En tercer lugar, los efectos de la mezcla de cationes sobre las propiedades de los materiales (es decir, la absorción o la fotoluminiscencia) no siempre son lineales, por lo que resulta difícil estimar la concentración relativa de cationes mediante una simple extrapolación, y aún más cuando hay tres o más cationes presentes. Teniendo en cuenta estas dificultades, la primera parte de este proyecto propone un método para cuantificación de cationes empleando resonancia magnética nuclear cuantitativa (qNMR) para determinar la composición real de las películas. La qNMR en estado de solución es una técnica ampliamente accesible y asequible que también puede ser muy sensible y precisa (la precisión y la exactitud son ambas de aproximadamente el 1%).

### 1.5 Conductividad fuera del plano en perovskitas 2D

En contraste con sus contrapartes tridimensionales, las fases Ruddlesden–Popper (películas de perovskita bidimensionales) han mostrado una estabilidad prometedora, pero una baja eficiencia con  $n = 1$  de sólo un 4.73 %.<sup>138–140</sup> Esta eficiencia relativamente baja se atribuye a la inhibición del transporte de carga fuera del plano por los cationes orgánicos, que actúan como capas espaciadoras aislantes entre las placas inorgánicas conductoras.<sup>141</sup>

Los cationes orgánicos funcionan como barreras de potencial, lo que resulta en una estructura natural de múltiples pozos cuánticos.<sup>142</sup> Por ello, las perovskitas 2D exhiben un fuerte efecto de confinamiento cuántico, una anisotropía extremadamente grande entre la conductividad eléctrica en el plano y fuera del plano,<sup>143</sup> y una estabilidad ambiental mejorada en comparación con las perovskitas 3D debido a la hidrofobicidad de la cadena orgánica.<sup>138</sup> Además, al ajustar las composiciones de haluro y el número de capa  $n$ , la banda prohibida de energía de las perovskitas 2D se puede ajustar continuamente dentro de todo el rango de longitud de onda visible.<sup>144,145</sup>

Una forma para mitigar el efecto aislante de los cationes orgánico sobre la conductividad ha sido orientar perpendicularmente las capas inorgánicas, donde se alcanzó un PCE máximo de 12.5% para una perovskita bidimensional con  $n = 4$ .<sup>146</sup> En este ejemplo, las capas inorgánicas se orientaron a los contactos de las celdas solares, a través de *hot casting* para mitigar el efecto aislante de los cationes orgánicos y favorecer el transporte de carga eficiente.<sup>147</sup>

Por otro lado, Passarelli y *et al.* sintetizaron una serie de perovskitas de haluro con cationes orgánicos de O–alquilamonio (es decir, etilo, propilo o butilo) basados en naftaleno, pireno o perileno (aromático–O–enlazador–NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> ( $n = 1$ ) (Figura 12).<sup>148</sup> En general, las perovskitas con  $n = 1$  son considerablemente más estables que otras  $n >$



1, presentan un *bandgap* más amplio y una orientación preferentemente paralela con respecto a sus sustratos, lo que conduce a eficiencias más bajas en celdas solares. Este estudio proporcionó una estrategia importante para mejorar la conducción de los portadores de carga perpendiculares (fuera del plano) a las capas inorgánicas. Como resultado, la conductividad mejorada y la absorción de luz condujeron a una PCE del 1.38%, que es el valor más alto reportado para  $n = 1$  hasta la fecha y es un orden de magnitud mayor que cualquier otro LHP orientado paralelo al sustrato.<sup>148</sup>

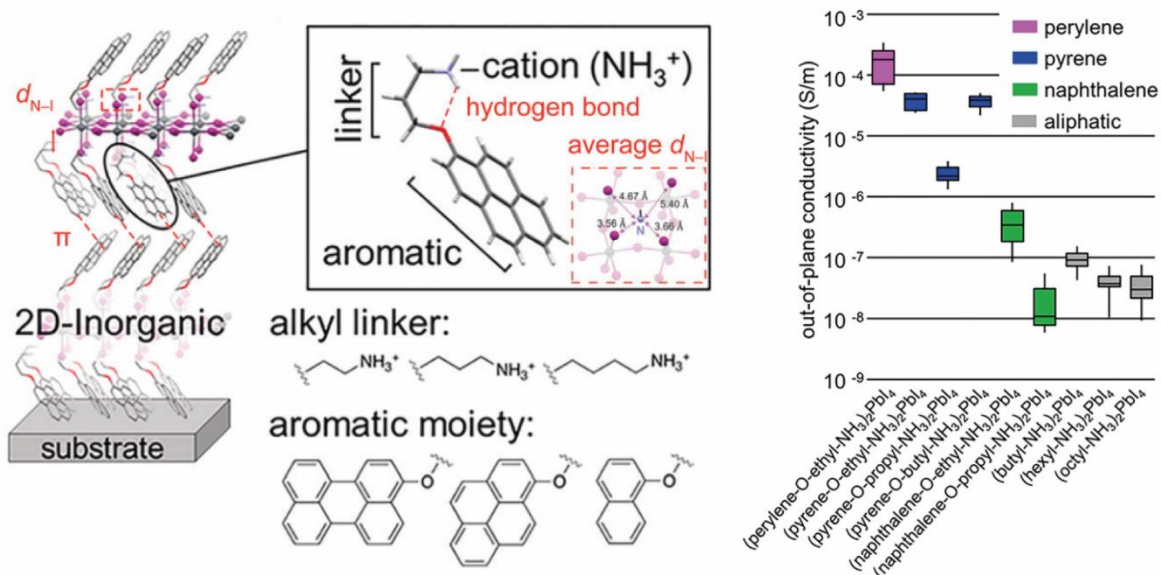


Figura 12. Esquema de perovskitas de haluro con  $n = 1$ , se muestran los capas orgánicas e inorgánicas alternas que se alinean paralelas al sustrato. Se muestran los cationes orgánicos que consisten en un núcleo aromático conectado por un enlace éter a un alquilo de longitud variable. Se muestra la conductividad de nueve perovskitas con un catión alifático o un catión que contiene naftaleno, pireno o perileno (se observa una conductividad más alta para las muestras de pireno y perileno, que poseen una mejor alineación del nivel de energía con la red inorgánica).<sup>148</sup>

Este último encontró una relación de la estructura supramolecular de la capa orgánica, con la conductividad. Debido a que estudios teóricos han sugerido que los orbitales de los cationes orgánicos, pueden contribuir a la estructura de bandas de los inorgánicos.<sup>147,149</sup> Además de que la distancia entre capas y la altura / estructura de la barrera controlan de manera equivalente el transporte de carga.<sup>150</sup>

Sin embargo, existen restricciones geométricas que limitan la elección de sistemas  $\pi$ -conjugados extendidos. En particular, el efecto de los haluros terminales sobre las propiedades de las perovskitas, ha demostrado que la banda prohibida de la perovskita de haluro de plomo se puede alterar cambiando los haluros terminales en los grupos orgánicos de perovskitas  $(\text{Y}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ .<sup>151</sup>

A partir de esto, la segunda parte del proyecto se basó en la hipótesis que con el uso de cationes orgánicos que contienen haluros terminales, se generarán interacciones supramoleculares que proporcionarán vías de conducción adicionales y mejorarán la conductividad electrónica de los materiales, donde se optimizará la conducción entre las capas inorgánicas. Esto a partir de la formación de enlaces de hidrógeno y enlace de halógeno, tanto con la estructura inorgánica como con los grupos orgánicos adyacentes, formando así unidades supramoleculares más grandes que actuarían de manera análoga a los contactos adicionales en la estructura cristalina.

## 1.6 Termocromismo en perovskitas de haluro

Las perovskitas de haluro, presentan diferentes fenómenos crómicos (cambios de color provocados por influencia externa),<sup>152</sup> por ejemplo solvatocromismo,<sup>153</sup> piezocromismo,<sup>154</sup> fotocromismo,<sup>155</sup> electrocromismo,<sup>156</sup> algunos cambios son asociados a desolvatación,<sup>157,158</sup> dopado,<sup>159</sup> reducción de dimensionalidad,<sup>138</sup> pero uno que ha marcado interés los últimos años es el termocromismo.<sup>160,161</sup>

El termocromismo, es el cambio de color de una sustancia cuando se calienta a una determinada temperatura o a un intervalo de temperaturas, ya sea en sólidos o líquidos. Se puede dividir este fenómeno en dos grupos: <sup>162</sup>

- 1) Termocromismo reversible
  - a. Termocromismo continuo, en el que el cambio de color tiene lugar de forma continua en un rango de temperatura relativamente amplio, correspondiente a una modificación estructural gradual en el sólido.
  - b. Termocromismo discontinuo, se produce de forma abrupta en un "punto de cambio", con un color bastante distinto, correspondiente a un cambio estructural.
- 2) Termocromismo irreversible.
  - a. Verdaderamente irreversible, es decir, no hay equilibrio entre los reactivos y los productos durante las reacciones que se favorecen termodinámicamente a la temperatura del cambio.
  - b. Cinéticamente irreversible, implica un equilibrio reversible; Sin embargo, la reacción que se produce al enfriar el sólido calentado es tan lenta que el sistema permanece en su estado de alta temperatura durante mucho tiempo.

Las pinturas termocrómicas irreversibles han atraído recientemente la atención; debido a que proporcionan un registro permanente de su temperatura máxima de exposición asociada con su cambio de color. Se utiliza principalmente en el control de calidad para garantizar que los productos no hayan superado determinadas temperaturas.<sup>163-165</sup> Por lo

que, es una característica interesante desde el punto de vista químico, el entender como se puede modular esta propiedad. En la Tabla 4, se muestra un resumen de perovskitas de haluro, que presentan diferentes propiedades termocrómicas, en esta se puede resaltar que el termocromismo irreversible es poco común.

El termocromismo en los haluros de cobre es un fenómeno notable, generalmente atribuido a dos diferentes fenómenos.<sup>166,167</sup> El primero está asociado con las transiciones de fase donde la geometría de coordinación cambia alrededor del ion de cobre,<sup>168,169</sup> y el segundo está asociado con un acoplamiento vibrónico, que cambia el ancho y la posición de las bandas de absorción.<sup>170</sup> En las perovskitas bidimensionales a base de cobre ( $A_2CuX_4$ ; donde X es un haluro), las capas bidimensionales (2D)  $[CuX_4]^{2-}$  están separadas por iones de alquilamonio ubicados en el sitio A (Figura 13).<sup>171,165</sup> La capa  $[CuX_4]^{2-}$  está distorsionada porque dos de los seis enlaces Cu–X del ion cobre son más largos que el resto debido a la elongación de los enlaces de coordinación de Jahn–Teller, lo que introduce una flexibilidad adicional en este marco de Cu–X. Los aniones  $[CuX_4]^{2-}$  son estereoquímicamente no rígidos y permiten transiciones de fase de acuerdo con el cambio discontinuo en la geometría del anión con temperaturas variables.<sup>172</sup>

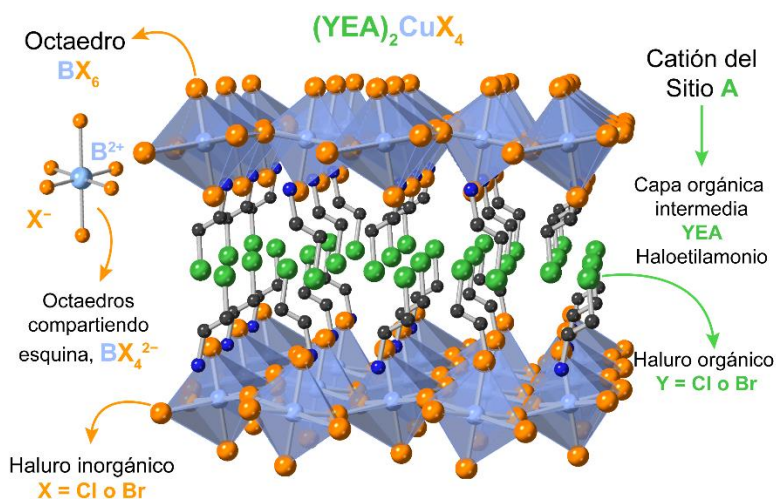


Figura 13. Modelo de  $(YEA)_2CuX_4$ , donde YEA es haloetilamonio. Azul claro es Cu, el naranja es el haluro inorgánico ( $X = Cl \text{ o } Br$ ), el verde representa el haluro orgánico ( $Y = Cl \text{ o } Br$ ), el azul es N y el gris es C. Los átomos de H se omiten para mayor claridad.<sup>173</sup>

Recientemente, Hajlaoui informó sobre la síntesis  $(CEA)_2CuCl_4$ , en la que el catión 2-cloroetilamonio ocupa el espacio encerrado por el octaedro  $CuCl_6$ , que tiene propiedades termocrómicas asociadas con un cambio de fase. Sin embargo, hasta la fecha, las transiciones termocrómicas notificadas en los híbridos de haluro de cobre han sido reversibles.<sup>174–176</sup>

Entre los pocos ejemplos de termocromismo irreversible se encuentran los que no se equilibran entre los componentes y los cambios termodinámicamente favorables se producen debido a un cambio de temperatura o los inducidos por la UV-Vis.<sup>162,177</sup> Sourisseau en 2007 informó sobre una perovskita de plomo híbrida (BEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> que exhibió una transformación topoquímica, es decir, la reacción entre cationes orgánicos y capas inorgánicas que produce la nueva perovskita híbrida (Br-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2-x</sub>(I-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>PbBr<sub>x</sub>I<sub>4-x</sub>, basado en Capas inorgánicas de mezcla de haluros.<sup>151</sup>

Tabla 4. Perovskitas de haluro con diferentes dimensionalidades y termocromismo.

Perovskita	Dimensionalidad	Termocromismo	Color	Referencia
	ad	mo		a
[DMe-DABCO]CuCl <sub>4</sub>	0D	Reversible	Amarillo-rojo	178
(S-CTA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> *	0D	Reversible	Amarillo-naranja	179
(R-CTA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> *	0D	Reversible	Amarillo-naranja	179
(BEDA)PbI <sub>4</sub> *	1D	Reversible	Naranja-amarillo	180
(C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub>	2D	Reversible	Amarillo-naranja-rojo	181
<i>n</i> = 7, 8, 9, 10				
(EDBE)CuCl <sub>4</sub>	2D	Reversible	Amarillo-café oscuro	182
(PED)CuCl <sub>4</sub>	2D	Reversible	Amarillo-café oscuro	183
(BED) <sub>2</sub> CuCl <sub>6</sub>	2D	Reversible	Amarillo-naranja	183
PEACuCl <sub>4</sub>	2D	Reversible	Verde-amarillo	184
(MA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub>				
(EA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub>	2D	Reversible	Amarillo-ocre	185
(HA) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub>				
MAPbBr <sub>x</sub> I <sub>y</sub>	3D	Reversible	Naranja-negro	186
CsPbI <sub>2</sub> Br	3D	Reversible	Incoloro-café oscuro	186
CsPbI <sub>1.5</sub> Br <sub>1.5</sub>	3D	Reversible	Incoloro-rojo	187
CsPbIBr <sub>2</sub>	3D	Reversible	Incoloro-naranja	187
Cs <sub>2</sub> AgBiBr <sub>6</sub>	3D	Reversible	Naranja-rojo	188
(C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> )SbBr <sub>5</sub>	0D	Irreversible	Incoloro-amarillo-rojo-mar rón	189
(DDA) <sub>2</sub> PbBr <sub>4</sub>	2D	Irreversible	Incoloro-café	190
(BEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub>	2D	Irreversible	Rojo-naranja-amarillo	151

\* Quiral

En la tercera parte de este proyecto, demostramos una estrategia de diseño que permite la modulación del termocromismo en perovskitas de haluro de cobre y, potencialmente, en otros haluros metálicos. Particularmente, se discute el diseño y síntesis de perovskitas híbridas 2D, (CEA)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> y (BEA)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, donde CEA = 2 - Cloroetilamonio y BEA = 2 - Bromoetilamonio. Estos materiales muestran un comportamiento termocrómico reversible e irreversible dependiendo de la naturaleza del catión orgánico y del tiempo de exposición al calor. Utilizando una plétora de técnicas de caracterización, se develó los mecanismos que permiten estas transiciones y comprender el papel de los cationes orgánicos en el termocromismo de las perovskitas híbridas a base de cobre.

## 2.0 Hipótesis y Objetivos

### 2.1 Hipótesis

Es posible sintetizar nuevas perovskitas de haluro con diferentes cationes en el sitio A para modular sus propiedades estructurales y optoelectrónicas.

### 2.2 Objetivos

#### 2.2.1 Objetivos generales

Sintetizar nuevos materiales tipo perovskita: bidimensionales ( $A_2BX_4$ ) y tridimensionales ( $ABX_3$ ) con diferentes cationes en el sitio A.

#### 2.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar haluros de perovskita tridimensionales de cationes mixtos ( $AA'A''$ ) $BX_3$ , para determinar su relación entre la composición en disolución y la de películas delgadas por *spin-coating*.
- Determinar el efecto de la conductividad fuera del plano en las perovskitas de haluro base cobre  $A_2CuBr_4$  ( $A = PA, BEA, CEA$ ), al presentar haluros terminales en los motivos orgánicos.
- Sintetizar y caracterizar nuevos materiales de perovskitas de haluro base cobre  $A_2CuCl_xBr_{4-x}$  y determinar el efecto que tienen los motivos orgánicos al modular el termocromismo.

## 3.0 Perovskitas de haluro base plomo con cationes mixtos

Hoy en día, la mayoría de las PSCs con alta eficiencia ( $>20\%$ ) se fabrican con una combinación de dos, tres o incluso cuatro cationes del sitio A.<sup>60,191</sup> La técnica más común de depósito de películas delgadas a nivel laboratorio para fabricación de celdas solares es el *spin-coating*.<sup>192,193</sup> Así mismo, este método es cómodo y asequible, pero muy sensible en las condiciones de deposición, como la temperatura, velocidad de giro y disolventes de depósito.<sup>194,195</sup> Por lo que, se ha demostrado que la composición de las perovskitas de cationes mixtos puede cambiar dependiendo del método de síntesis.<sup>196</sup>

Hasta la fecha, la mayoría de los estudios asumen que la estequiometría de la solución precursora inicial es igual a la composición de la película final, pero se ha prestado poca o ninguna atención a la determinación real de la composición de dichas películas. En esta parte demostramos que esa suposición puede ser errónea y creamos un método sencillo para determinar la verdadera composición de las películas de doble y triple catión fabricadas por *spin-coating*.

### 3.1 Películas delgadas de cationes mixtos (Cs / FA / MA)PbI<sub>3</sub>

#### 3.1.1 Síntesis y estructura

Para cuantificar los cationes en el sitio A de las muestras de perovskitas, se inició con la preparación de películas delgadas por un procedimiento estándar en *spin-coating*, para perovskitas de doble y triple catión de fase pura (los detalles experimentales se pueden encontrar en el Capítulo 7). Por lo que se planteó la síntesis de cinco composiciones nominales:

- ❖ Doble catión: MA<sub>0.80</sub>FA<sub>0.20</sub>PbI<sub>3</sub> y MA<sub>0.90</sub>Cs<sub>0.10</sub>PbI<sub>3</sub>,
- ❖ Triple catión: MA<sub>0.70</sub>FA<sub>0.15</sub>Cs<sub>0.15</sub>PbI<sub>3</sub>, MA<sub>0.80</sub>FA<sub>0.10</sub>Cs<sub>0.10</sub>PbI<sub>3</sub> y MA<sub>0.90</sub>FA<sub>0.05</sub>Cs<sub>0.05</sub>PbI<sub>3</sub>.

Se partió de disolución 0.88 M de los precursores (MAI, FAI, CsI y PbI<sub>2</sub>) con la estequiometría deseada, se colocaron 100  $\mu\text{L}$  a 3,000 r.p.m. por 30 segundos, variando la temperatura del tratamiento térmico, para obtener fases puras para cada composición. Al depositar las películas delgadas, se observó una coloración amarilla correspondiente a la fase  $\delta$  (no perovskita) y al aplicar la temperatura adecuada se obtiene un color negro brillante, que es indicativo de que se favorece la formación de la fase  $\alpha$  (perovskita).

Aunque, el color es un parámetro cualitativo para la identificación de la fase tipo perovskita, no es un factor determinante para comprobar la pureza, por eso cada una de las muestras se analizó por difracción de rayos X de polvos.

A pesar de que se conocen diferentes fases de MAPbI<sub>3</sub>, FAPbI<sub>3</sub> y CsPbI<sub>3</sub>, como se mencionó anteriormente solo la fase  $\alpha$  es de interés, por lo que se calculó el patrón de difracción, se pudo identificar los principales picos de difracción en 14.20°, 20.13°, 28.62° y 32.09°; correspondientes a los planos cristalinos (110), (200), (220), y (310).<sup>197</sup> Para el caso de  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub>, los principales picos de difracción son 13.93°, 19.74°, 24.25°, 28.07°, 31.47° y 34.56°; que corresponden a los planos cristalinos ( $\bar{1}11$ ), ( $1\bar{1}2$ ), ( $2\bar{2}1$ ), ( $\bar{2}22$ ), ( $\bar{3}21$ ) y ( $3\bar{2}2$ ).<sup>198</sup> En la fase  $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub>,<sup>199</sup> los principales picos de difracción son 13.79°, 19.55°, 27.79°, 31.15°; correspondientes a los planos cristalinos (100), (110), (020), (210). Todos ellos se pueden observar en la Figura 14.

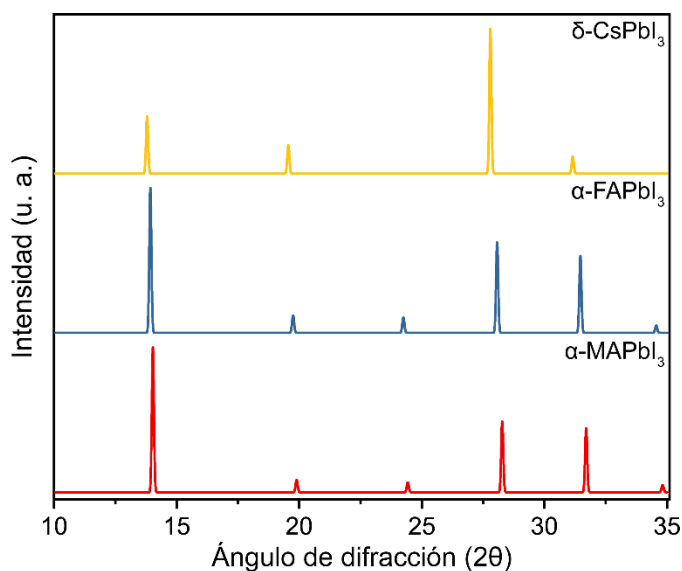


Figura 14. Patrones de PXRD calculados de las fases de interés  $\alpha$ -MAPbI<sub>3</sub>,  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> y  $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub>.

Con base a lo anterior, se puede contrastar los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las películas delgadas con los simulados, en donde se buscan obtener una sola fase con ángulos de difracción aproximados a 14, 20, 24, 28 y 32°. Estos patrones de difracción fueron colectados por haz rasante con una geometría Bragg-Brentano. En la Figura 15a, se observa el patrón de difracción de MA<sub>0.80</sub>FA<sub>0.20</sub>PbI<sub>3</sub>, se optó por escoger la temperatura de 100°C, debido que a 90°C se tienen dos picos de difracción cerca de 20°; y a más altas temperaturas, aunque no se observan otras fases, se tiene menor cristalinidad, lo que se ve asociado el aumento de ruido en el patrón de difracción. Para el caso de MA<sub>0.90</sub>Cs<sub>0.10</sub>PbI<sub>3</sub> que se muestra en la Figura 15b, se necesita una temperatura de 130°C para favorecer la formación de la fase pura. Algunas impurezas son asociadas a la falta de

incorporación de los precursores como MAI (9.8°, 19.9°), PbI<sub>2</sub> (12.6°), FAI (19.9°), CsI (27.6°) o alguna otra fase.

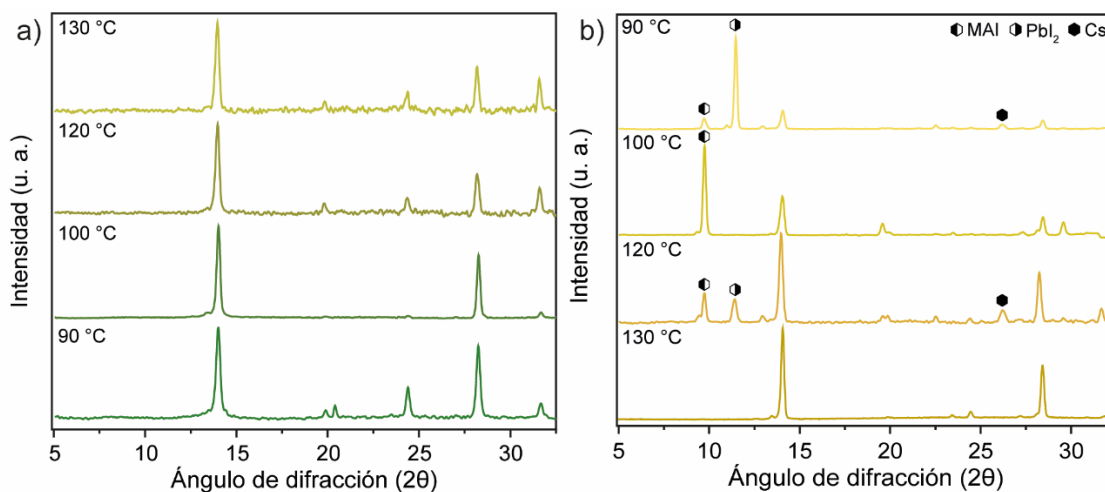


Figura 15. Patrones de PXRD de las películas de a) MA<sub>0.80</sub>FA<sub>0.20</sub>PbI<sub>3</sub> y b) MA<sub>0.90</sub>Cs<sub>0.10</sub>PbI<sub>3</sub> a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Las temperaturas de los tratamientos térmicos para obtener fases puras en las composiciones nominales de las películas de cationes mixtos se muestran en la Tabla 5. . Las películas se colocaron en una parrilla de calentamiento, previamente estabilizada a la temperatura adecuada, estas se sometieron por 15 min, ya que a menor tiempo se presenta aun una mezcla de fases; y en el caso de temperaturas mayores a 100°C, si se tienen por largos periodos de tiempo se observa la descomposición de las películas, cambiando a un color amarillo, y observando la presencia de PbI<sub>2</sub> en los patrones de difracción.

Tabla 5. Temperaturas de recocido para películas con diferentes composiciones

Composición nominal	Temperatura del tratamiento térmico (°C)
MA <sub>0.90</sub> FA <sub>0.05</sub> Cs <sub>0.05</sub> PbI <sub>3</sub>	95
MA <sub>0.70</sub> FA <sub>0.15</sub> Cs <sub>0.15</sub> PbI <sub>3</sub>	90
MA <sub>0.80</sub> FA <sub>0.10</sub> Cs <sub>0.10</sub> PbI <sub>3</sub>	100
MA <sub>0.80</sub> FA <sub>0.20</sub> PbI <sub>3</sub>	100
MA <sub>0.90</sub> Cs <sub>0.10</sub> PbI <sub>3</sub>	130

En la Figura 16, se observan los diferentes patrones de difracción de polvos que confirman la obtención de las fases puras para las muestras de perovskitas de cationes mixtos.



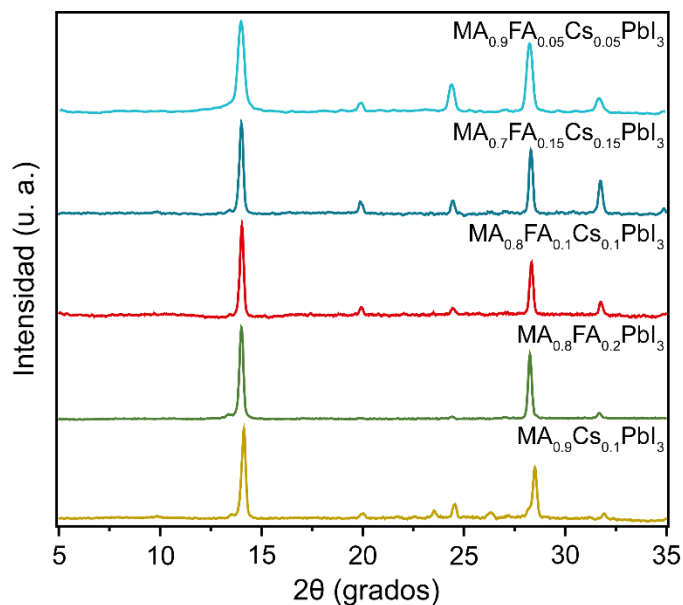


Figura 16. Patrones de PXRd de las películas de perovskitas con cationes mixtos. La estequiometría mostrada en las figuras corresponde a la estequiometría de la solución precursora.

### 3.1.2 Propiedades ópticas

Con el fin de asociar la composición de los cationes en las muestras propuestas, se realizó un análisis de transmitancia, debido a que la combinación de diferentes tipos de cationes mejora la absorción de luz solar, se puede ampliar el rango de absorción que es fundamental para su uso en celdas solares. La presencia de FA, hace que aumente el rango de absorción hacia el azul y a mayores proporciones de Cs, aumenta la absorción hacia el rojo. Otro factor determinante para la combinación de cationes es aumentar la estabilidad de acuerdo con el factor de tolerancia de Goldschmidt. Por ejemplo, la incorporación de  $\text{Cs}^+$  en FAPI, ayuda a estabilizar la fase  $\alpha$ , ya que favorece un ajuste de tamaños debido a que el  $\text{Cs}^+$  es más pequeño que FA.<sup>51</sup>

En la Figura 17, se puede observar el espectro de transmitancia, donde se puede contrastar la relación entre la posición del borde con la composición de los cationes. Comparando  $\text{MA}_{0.8}\text{FA}_{0.2}\text{PbI}_3$  (línea verde) y  $\text{MA}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$  (línea dorada), la presencia de FA genera un corrimiento a mayores longitudes de onda y Cs a menores. En el caso de las perovskitas con triple catión, la relación no siempre es lineal, por lo que resulta difícil estimar la proporción relativa de cationes mediante una extrapolación.

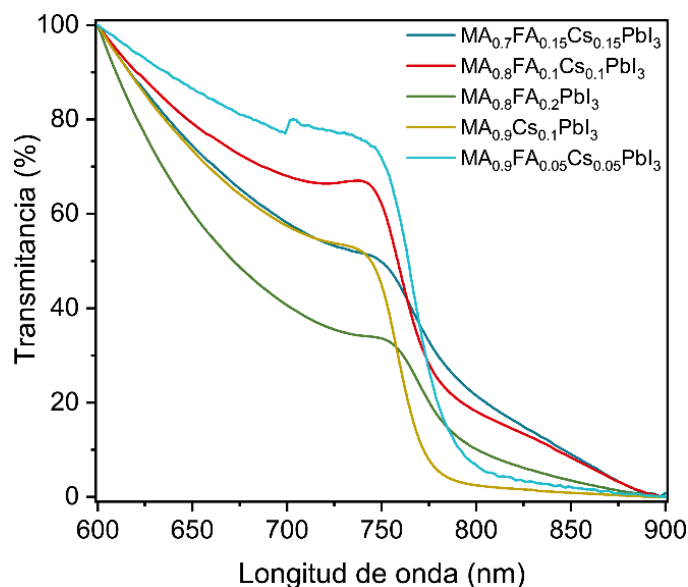


Figura 17. Espectros de transmitancia de las películas de perovskitas de cationes mixtos. La estequiometría mostrada en las figuras corresponde a la estequiometría de la solución precursora.

### 3.2 Cuantificación de cationes en película delgada

De manera general, para cuantificar los cationes del sitio A en las muestras de perovskita, se prepararon películas por *spin-coating* para perovskitas de dos y tres cationes. Posteriormente, se rasparon varias películas, y pesaron cuidadosamente los polvos resultantes y disolvieron en un volumen conocido de DMSO- $d_6$  con una cantidad conocida de estándar interno. Por último, se obtuvo el espectro  $^1H$ -NMR, y las señales de los protones no lábiles unidos al carbono de MA y FA se integraron y normalizaron utilizando la señal del patrón interno. Donde el pico integrado de cada señal es directamente proporcional al número de protones, estos resultados nos permitieron determinar la masa absoluta de FA y MA y, por inferencia, la masa de Cs (Figura 18).

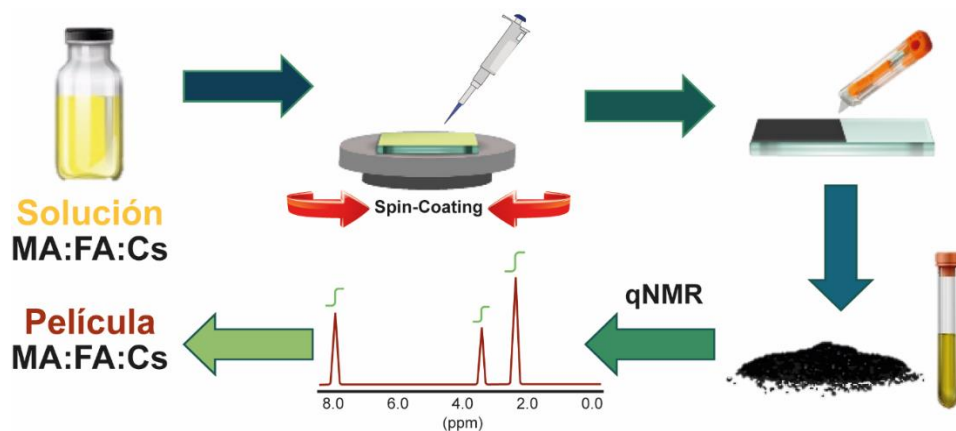


Figura 18. Representación esquemática del método de cuantificación de cationes en perovskitas de cationes mixtos mediante qNMR.

En el método desarrollado se tomaron en cuenta cuatro factores primordiales para cuidar la reproducibilidad y fiabilidad de la cuantificación de la composición verdadera de los cationes mixtos. Donde han sido importantes la elección del estándar interno, el pesaje y preparación de la muestra para evitar errores y algunos ajustes del equipo, que se comentaran a continuación.

### 3.2.1 Patrón interno

Para garantizar la máxima fiabilidad de la cuantificación, se utilizó un patrón interno certificado (TCNB = 1,2,4,5-Tetracloro-3-nitrobenceno, TraceCERT, Sigma Aldrich) se utilizó como patrón interno para la NMR. Es importante destacar que la señal del estándar no se solapó con las señales de nuestros materiales y, por lo tanto, se puede integrar fácilmente, como se observa en la Figura S4 de la información de soporte.

Como primer paso, se comprobó que las señales del patrón interno no se solapen con las del analito. También se verificó la solubilidad y compatibilidad de las sustancias, comprobando que la muestra, el analito y el disolvente no reaccionaban. Esto se verificó comparando un espectro  $^1\text{H}$ -NMR de las muestras a  $t = 0$  y  $t = 24$  h, donde no se observó un cambio aparente. También se realizaron diferentes combinaciones del disolvente deuterado con el patrón interno para determinar la cantidad de masa, más favorable para la técnica analítica (sensibilidad del análisis). Después de esto, con las condiciones de síntesis de las películas delgadas, la balanza y el espectrómetro de NMR se determinó que eran necesarios al menos 15 mg de película de perovskita rayada para garantizar resultados reproducibles. Esta cantidad se obtuvo normalmente tras rayar ~15 películas de perovskita de aproximadamente 6 cm<sup>2</sup> cada una.

### 3.2.2 Pesaje metrológico

Se utilizó una balanza analítica XS105 de METTLER TOLEDO con una legibilidad de 0.01mg, certificada y calibrada con pesas PR-001 (SARTORIUS), clase E2. La muestra y el patrón interno, se pesó en un vial de 4mL, para solvatarse después de haber añadir el disolvente deuterado y traspasar a un tubo de NMR. Como el pesaje es una parte clave de este protocolo, es importante evitar posibles fuentes de error, por ejemplo, no utilizar espátulas y contenedores de plástico, debido a la posible carga estática, por ellos solo se utilizaron viales de vidrio y espátula de metal, etc.

### 3.2.3 Preparación de la muestra

Se utilizó DMSO-d<sub>6</sub> anhidro (Sigma-Aldrich) como disolvente y 1,2,4,5-Tetracloro-3-nitrobenceno (8.48 ppm) como patrón interno. Para disminuir la humedad y evitar la descomposición del metilamonio,<sup>200</sup> las muestras se prepararon en tubos de NMR de baja

presión/vacío Wilmad<sup>®</sup> y se sellaron rápidamente tras la preparación de la muestra. Debido a si se tiene una mayor humedad en el disolvente, dificulta la adecuada integración de las señales para cuantificación.

### 3.2.4 Ajustes del instrumento y cuantificación

Los espectros de NMR se registraron a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro Bruker Avance 400. Para las mediciones de <sup>1</sup>H-NMR, se registraron 16 barridos con un retardo de relajación (d1) de 60s para permitir la relajación completa (T1) de cada protón y una cuantificación precisa. Finalmente, los protones C-H de ambos, MA y FA, se integraron y normalizaron contra la señal del estándar interno (8.48 ppm). A partir de la integración, se pudo obtener fácilmente la cantidad total de MA y FA en la muestra. Del mismo modo, una vez conocida la cantidad total de FA y/o MA, se pudo determinar la cantidad total de cationes Cs suponiendo la pureza de fase y la electroneutralidad de las muestras.

### 3.3 Composición verdadera de los cationes mixtos por <sup>1</sup>H qNMR

La composición determinada para las perovskitas MA:FA mostró una concordancia decente con la estequiometría de la solución precursora (Figura 19 y Tabla 6) de acuerdo con resultados anteriores.<sup>200</sup> Las películas que contenían cesio, sin embargo, mostraron discrepancias significativas entre las estequiometrías de las disoluciones precursoras y la de las películas obtenidas, con concentraciones de MA hasta un 24% menores que las de la solución y concentraciones de FA y Cs hasta un 33 y 220% mayores, respectivamente, que sus composiciones nominales (Figura 19 y Tabla 6).

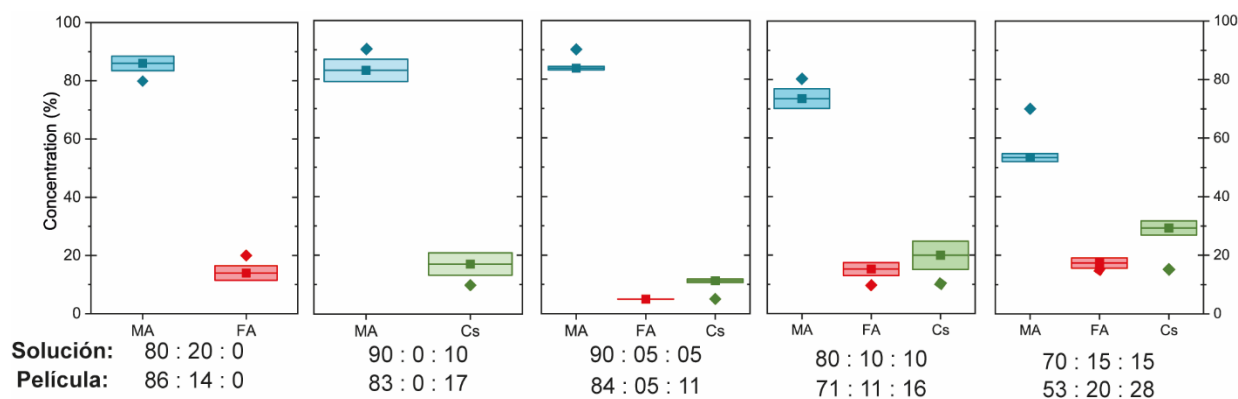


Figura 19. Concentración media y relaciones MA:FA:Cs de las películas de perovskitas fabricadas a partir de soluciones con diferentes estequiometrías. Los recuadros rellenos muestran los valores de concentración media con error, mientras que los marcadores de diamante muestran la concentración de la solución precursora (o nominal).

Tabla 6. Composición nominal y verdadera de las películas de perovskita de cationes mixtos.

Solución precursora MA:FA:Cs	Media de la película MA:FA:Cs	Error de MA <sup>b</sup>	Error de FA <sup>b</sup>	Error de Cs <sup>b</sup>	Composición verdadera de las películas <sup>a</sup>
80:20:0	86:14:0	+4.0	-20.0	-	MA <sub>0.86</sub> FA <sub>0.14</sub> PbI <sub>3</sub>
90:0:10	80:0:17	-7.7%	-	+70.0%	MA <sub>0.83</sub> Cs <sub>0.17</sub> PbI <sub>3</sub>
90:05:05	84:05:11	-6.7%	0.0	+220.0%	MA <sub>0.84</sub> FA <sub>0.05</sub> Cs <sub>0.11</sub> PbI <sub>3</sub>
80:10:10	71:11:16	-11.2%	10.0%	+60.0%	MA <sub>0.71</sub> FA <sub>0.10</sub> Cs <sub>0.19</sub> PbI <sub>3</sub>
70:15:15	53:20:28	-24.3%	+33.3%	+86.7%	MA <sub>0.52</sub> FA <sub>0.20</sub> Cs <sub>0.28</sub> PbI <sub>3</sub>

<sup>a</sup>. Se determina repitiendo 3-4 veces el método aquí presentado. <sup>b</sup>. El error para cualquier catión dado se define como la diferencia entre la estequiometría de la solución y la composición de la película de cualquier catión dado dividida por el valor de la solución.

La concentración de MA inferior a la esperada en todas las películas de triple catión puede explicarse presumiblemente por la menor solubilidad y volatilidad de los cationes FA y Cs con respecto al MA. Se observó que las composiciones obtenidas a partir del método propuesto es un valor promedio de la composición de las películas obtenidas a partir del método estándar utilizado y no tienen en cuenta las inhomogeneidades locales y asumen que nuestras películas son fase pura, lo cual no siempre es cierto, como se ha demostrado previamente utilizando métodos de NMR por Vela<sup>201</sup> y Emsley.<sup>202</sup>

### 3.3.1 Relación Cs/Pb por EDX

Para comprobar la validez de los resultados obtenidos <sup>1</sup>H-NMR fueron contrastados mediante un análisis de EDX para determinar la relación Cs:Pb aproximada en las películas que contienen Cs. Los resultados de EDX, se muestran en la Figura 20, son consistentes con los resultados obtenidos del protocolo propuesto de <sup>1</sup>H-NMR, donde las películas mostraron relaciones de Cs:Pb 200 % más altas de lo esperado.

La diferencia entre las composiciones es notable e indican que la solución precursora y las películas obtenidas a partir de ellas no poseen necesariamente la misma estequiometría. Si bien los resultados cuantitativos obtenidos en este estudio se refieren únicamente a las condiciones particulares de síntesis de las películas y a las composiciones de las disoluciones utilizadas, este método es una opción sencilla que permite a otros determinar con precisión la estequiometría de las películas fabricadas en las condiciones y composiciones específicas que mejor se adaptan a su trabajo, lo cual es importante porque las composiciones de las películas serán probablemente muy sensibles a las condiciones específicas de depósito.

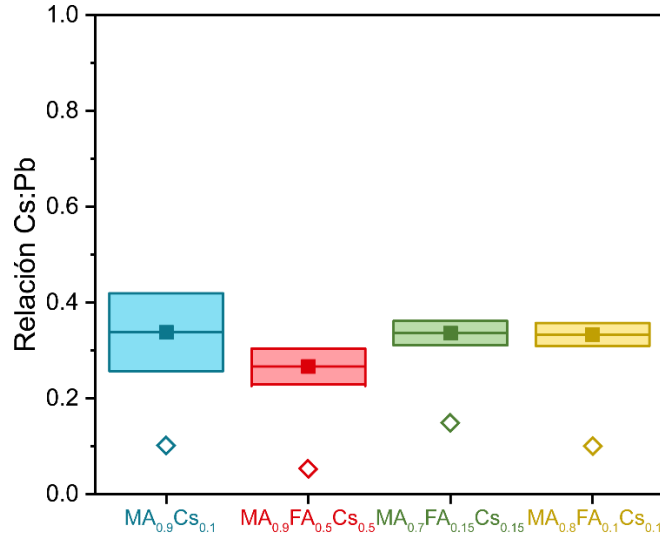


Figura 20. Relación Cs:Pb determinadas por EDX de las películas de perovskitas de cationes mixtos. Los marcadores cuadrados representan la relación de la Cs:Pb en las películas y los diamantes representan a la estequiometría de la solución precursora.

### 3.4 Suposiciones y limitaciones del método

El método desarrollado hace dos suposiciones importantes: en primer lugar, supone que todo el material ponderado es de fase pura y homogénea. Por lo tanto, no puede considerar las inhomogeneidades de las películas, ni tampoco funcionaría si hay una cantidad significativa de impurezas. Se ha demostrado que ambas cosas son posibles mediante la NMR en estado sólido<sup>203,204</sup> y otros métodos.<sup>107,111</sup> En este caso, se corroboró la pureza de fase de las películas mediante difracción de rayos X de polvo, sin embargo, no es posible descartar definitivamente las impurezas amorfas. A pesar de esto último, como se discutió anteriormente, los resultados de qNMR son consistentes con los resultados de masa total y EDX, que sugieren que estos materiales son efectivamente de fase pura.

La segunda suposición es que las películas sintetizadas son materiales estequiométricos (electroneutros) y es especialmente relevante para las muestras que contienen iones  $\text{Cs}^+$ , ya que esto nos permite determinar la concentración de Cs. Así, este método desprecia la presencia de defectos y vacancias que podrían alterar la estequiometría.

Por último, el método está limitado a perovskitas sin metales paramagnéticos, y como tal, las perovskitas dopadas con metales de transición,<sup>112</sup> o hechas a partir de ellos,<sup>113</sup> no serían candidatos adecuados para este método.

También vale la pena hacer hincapié, que este método no se limita a las películas depositadas por *spin-coating*, ni está limitado a perovskitas tridimensionales. Sino también es aplicable a numerosos tipos de materiales y composiciones de perovskita. En particular, las perovskitas 2D, 2D/3D e incluso películas pasivadas podrían estudiarse

utilizando este procedimiento, ya que pueden adaptarse fácilmente para detectar prácticamente cualquier otra molécula orgánica incorporada en las películas de perovskita y complementarse, si es necesario, con otros métodos.

### 3.5 Conclusiones

En conclusión, se desarrolló un método sencillo, pero preciso, para determinar la composición verdadera de las películas de perovskita de doble y triple catión. Se demostró que puede variar la composición de las películas delgadas que han sido depositadas por *spin-coating* en comparación su solución precursora.

La composición determinada para las perovskitas MA:FA mostró congruencia con la estequiometría de la solución precursora de acuerdo con los resultados mostrados. Sin embargo, las películas que contenían Cs mostraron discrepancias significativas entre las estequiometrías de las disoluciones precursoras y las de las películas obtenidas, con concentraciones de MA hasta un 24 % más pequeña que las concentraciones de la solución y concentraciones de FA y Cs de hasta 33 y 220 % más alto, respectivamente, que sus composiciones nominales.

La concentración de MA inferior a la esperada en todas las películas de catión triple se puede explicar por su mayor solubilidad y volatilidad en comparación de los cationes FA y Cs. Los valores reportados son un valor promedio de la composición de las películas del método utilizado y no se consideraron inhomogeneidades locales, y se asume que las películas son fases puras.

Debido a que la incorporación de los cationes mixtos se ha utilizado para mejorar la estabilidad y eficiencia de las celdas solares de última generación. Conocer su composición verdadera de las películas delgadas, nos ayudará a comprender, y a su vez mejorar en un futuro estos materiales que han presentado ser prometedores en la actualidad.

## 4.0 Conductividad en perovskitas base cobre

### $A_2CuBr_4$

Los haluros de perovskitas, se han convertido en un campo de estudio muy popular en la última década. Recientemente, muchos grupos han intentado sustituir el plomo de las perovskitas por otros metales tratando de conservar sus propiedades ópticas y electrónicas.<sup>114,115</sup> Aunque, existen varios candidatos para la sustitución del plomo, las perovskitas base cobre han surgido como materiales prometedores para múltiples aplicaciones.<sup>205</sup> Por otra parte, estos han mostrado bajas eficiencias de conversión de energía de 2.4%,<sup>118,206</sup> por lo que se ha estudiado el mejorar la conductividad al aumentar la temperatura y compresión.<sup>183,207,208</sup> En este capítulo, el objetivo planteado, fue mejorar la conductividad fuera del plano utilizando diferentes cationes orgánicos del sitio A. A pesar de que se sintetizaron diferentes tipos de perovskitas, estas no mejoraron de manera significativa su conductividad.

Se sintetizó una serie de perovskitas 2D con formula  $A_2CuCl_{4-x}Br_x$ , donde se utilizaron diferentes cationes orgánicos para sustituir A, como etanolamina (EA), bromoetilamina (BEA), cloroetilamina (CEA) y propilamina (PA), con el objetivo de aumentar la conductividad entre las capas inorgánicas de los haluros de cobre.

Para la serie de etanolamina,  $EA_2CuBr_{4-x}Cl_x$  se pudo sintetizar las proporciones de X = 0, 1, 2 y 3; en la Figura S5 de la información de soporte se muestran los patrones de difracción de rayos X de polvos. Para  $EA_2CuCl_4$ , no fue posible aislar el material, debido el material era extremadamente delicuescente y sensible a la humedad atmosférica, al igual que  $EA_2CuBr_4$ , aunque este último conserva un mayor tiempo su estructura, como se observa en el patrón de difracción. Esto se asocia a la presencia de los grupos hidroxilo, que favorecen la formación de puentes de hidrógeno, y a su vez generan mayor carácter hidrofílico de los materiales. Estos materiales atraen con mayor facilidad la humedad del ambiente, por lo que no era adecuado para el proceso de fabricación posterior, ya que el objetivo es utilizar moléculas, que generen mayor estabilidad en las perovskitas 2D.

#### 4.1 Perovskitas de haluros $A_2CuBr_4$ (A = BEA, CEA, PA)

Las perovskitas base cobre, como se comentó en los antecedentes, poseen la capacidad de modular su *bandgap* de acuerdo a la relación Cl/Br en las capas inorgánicas, los materiales con un valor más adecuado para su uso en celdas solares, son las ricas en bromuros, con



un valor aproximado a 1.8 eV.<sup>113,120</sup> Por ello se empezó con la síntesis de las perovskitas  $A_2CuBr_4$  ( $A = BEA, CEA, PA$ ).

#### 4.1.1 Síntesis y estructura

Los materiales  $A_2CuBr_4$  fueron sintetizados a partir de una solución de metanol hasta completar la evaporación, para obtener materiales policristalinos, color vino. Aunque el color es característico para estos materiales, para identificar que se contaban con fases tipo perovskita, se colectaron los patrones de difracción de polvos. En la Figura 21, se observan los patrones de difracción característicos de materiales tipo perovskita 2D, en los cuales se observan los planos de difracción en intervalos regulares de  $2\theta$ , siendo sus valores muy cercanos a múltiplos enteros del primero, lo cual corresponde a los planos cristalográficos (h00). Se puede evidenciar, la presencia de algunos picos extra entre 7 y 14 grados no pertenecientes a la perovskita e indican la presencia de una fase secundaria o de impurezas formadas durante el proceso de cristalización.

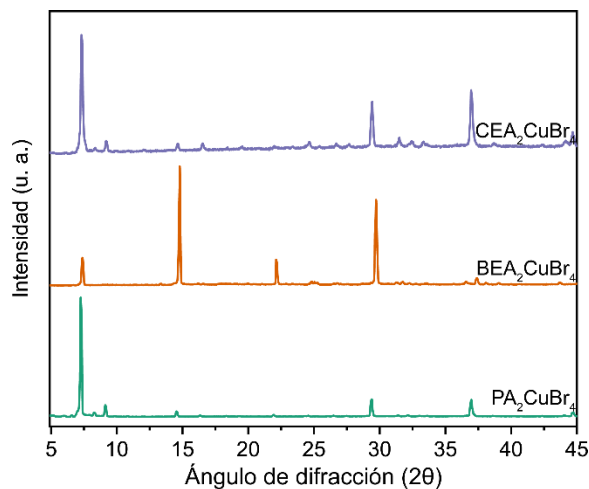


Figura 21. Patrones de difracción de rayos X de polvos de las perovskitas  $A_2CuBr_4$  ( $A = BEA, CEA, PA$ ) obtenidas por síntesis asistida por coprecipitación.

Como parte del trabajo realizado con el Q. Rafael Pérez,<sup>209</sup> se pudo obtener cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal, donde el material policristalino se disolvió y cristalizó por difusión en fase vapor. Aunque se tenían cristales con un tamaño y hábito adecuado, estos presentaban baja calidad cristalina, además de obtener cristales gemelos. Se intentaron colectar diferentes cristales para las muestras, sin embargo, todos presentaron este comportamiento. Cabe resaltar que este comportamiento es característico para estructuras laminares.

Debido a que la calidad de los datos no fue óptima, solo fue posible desarrollar un modelo de la estructura para  $\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$ . El modelo corresponde de a una estructura monoclinica con un grupo espacial  $\text{P2}_1/\text{c}$  (Tabla 7).

Tabla 7. Parámetros de red del modelo  $\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$

$\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$	
formula empírica	$\text{C}_4 \text{H}_8 \text{Br}_6 \text{Cu N}_2$
peso molecular, $\text{g mol}^{-1}$	328.39
sistema cristalino	Monoclínico
grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{c}$
a, Å	12.3896(16)
b, Å	8.1030(9)
c, Å	104.067(4)
$\alpha = \gamma$	$90.00^\circ$
$\beta$	$104.06^\circ$
volumen, Å <sup>3</sup>	744.206
Z	2

El análisis del modelo obtenido por difracción de rayos X, confirma la formación de una estructura laminar que tiene un espacio de  $\sim 8.0$  Å entre las capas inorgánicas, como se ilustra en la Figura 22. El  $\text{Cu}^{2+}$  tiene una coordinación octaédrica altamente distorsionada, que es característica para  $\text{CuX}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ),<sup>116,117</sup> que surge de la distorsión Jahn–Teller: dos de los cuatro enlaces Cu–Br situados en la posición ecuatorial (contenidos en el plano inorgánico) están altamente alargados en comparación con las otras cuatro distancias cortas de Cu–Br. Como se observa en el inserto de la Figura 22, la longitud de enlace es de 2.412 Å para dos de los enlaces ecuatoriales, 2.442 Å para los enlaces ecuatoriales alargados y 3.178 Å para los enlaces terminales. Esta distorsión permite una mayor flexibilidad en el enlace de hidrógeno entre el catión orgánico y las láminas inorgánicas.

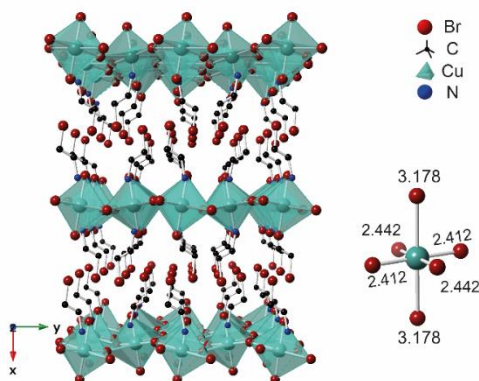


Figura 22. Modelo de la estructura cristalina de  $\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$ . Representación de colores: vino, iones bromuro; verde de los átomos de cobre, negro los carbonos y, por último, de color azul los iones amonio. Los átomos de hidrógenos son omitidos con fines de claridad.

Las capas orgánicas e inorgánicas se alternan con los cationes del 2-bromoetilamonio ( $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ) interactuando a través de enlaces de hidrógeno con los átomos de halógeno de la capa inorgánica, mientras que los bromos orgánicos, forman entre ellos enlaces de halógeno. Por otra parte, los átomos de cobre están desplazados con respecto a las capas adyacentes en una configuración escalonada como se observa en la Figura 23.

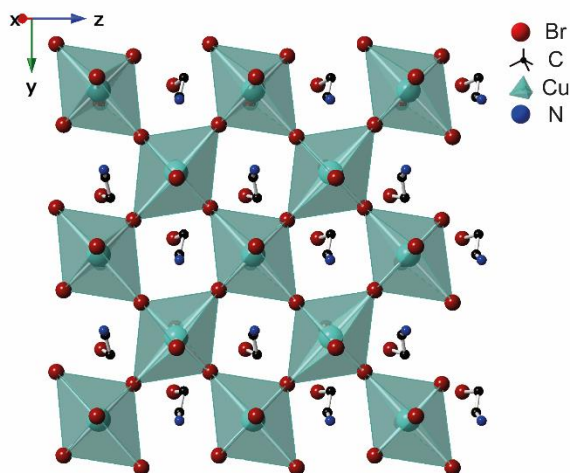


Figura 23. Vista superior del modelo de la estructura cristalina de  $\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$ . Donde se observa la distorsión Jahn Teller de los octaedros y el arreglo alternado de los mismos. Representación de colores: vino, iones bromuro; verde de los átomos de cobre, negro los carbonos y, por último, de color azul los iones amonio. Los átomos de hidrógenos son omitidos con fines de claridad

#### 4.1.2 Síntesis de películas delgadas

Como se mencionó en el capítulo anterior, la técnica más utilizada para depositar películas delgadas es el *spin-coating*, y en comparación de las perovskitas de plomo, se tiene un poco menos de información para proceder a la síntesis de estos nuevos depósitos. Debido a esto, primero se determinó la estabilidad térmica de los compuestos, para evaporar completamente el disolvente en el tratamiento térmico, pero sin llegar a la descomposición los materiales. Por medio de un análisis termogravimétrico (TGA), se determinó las temperaturas de descomposición, que son de 160, 168 y 175°C para las perovskitas de CEA, PA y BEA, respectivamente, esto estableció un límite superior para las películas delgadas.

Posteriormente, se realizó una optimización del disolvente de depósito, debido a que algunos trabajos reportan disolver los materiales en DMSO o DMF,<sup>116,211</sup> se encontró que la superficie no se recubría en su totalidad como se muestra en la Figura 24a, por ello se utilizó metanol como un disolvente más adecuado para mejorar la morfología y área de depósito (Figura 24b).

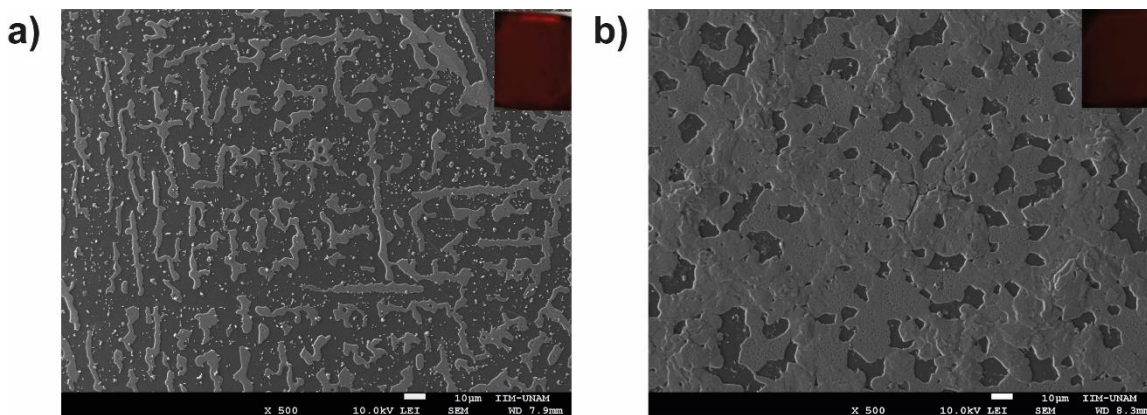


Figura 24. Caracterización por SEM para películas  $\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$  depositadas con diferentes disolventes a) DMSO y b) MeOH.

La disolución precursora se depositó por un método estático en *spin-coating*, a partir de una solución 0.5 M de  $\text{A}_2\text{CuBr}_4$  ( $\text{A} = \text{BEA}, \text{CEA}, \text{PA}$ ), a 3,000 r.p.m. por 30 s. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico de  $80^\circ\text{C}$  por media hora, para obtener las películas delgadas sin residuos de los precursores orgánicos, como se observa en la Figura 25. De manera general, se observó que a una temperatura más allá de  $120^\circ\text{C}$  se inicia la descomposición de la estructura tipo perovskita.

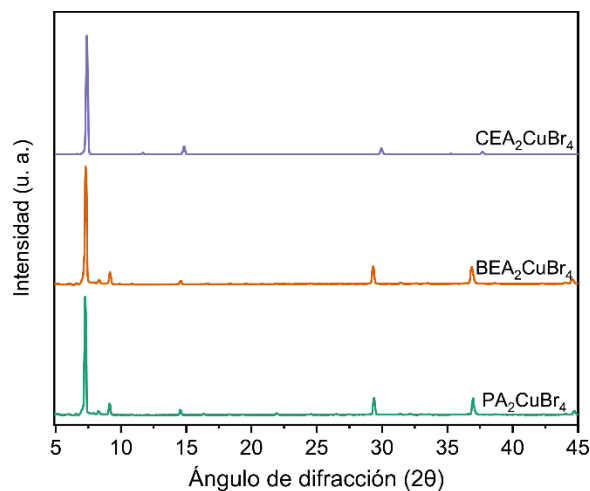


Figura 25. Patrones de difracción de las películas delgadas de las perovskitas  $\text{A}_2\text{CuBr}_4$  ( $\text{A} = \text{BEA}, \text{CEA}, \text{PA}$ ) obtenidas por *spin-coating*.

Para poder determinar el espesor de las películas delgadas, se realizó un corte en la parte posterior del sustrato, al ser depositadas por *spin-coating* se realizó un corte para poder ser observado por SEM. Estas presentaron espesores de 288, 156 y 213 nm para  $\text{PA}_2\text{CuBr}_4$ ,  $\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$  y  $\text{CEA}_2\text{CuBr}_4$ , respectivamente.

## 4.2 Propiedades optoelectrónicas

En la Figura 26, se observan los espectros de absorción en película delgada de los materiales tipo perovskita, estos fueron depositados sobre cuarzos, para observar las características típicas de los complejos de cobre  $\text{CuX}_4^{2-}$  con coordinación plana cuadrada,<sup>211,212</sup> asociada a la fuerte distorsión Jahn–Teller. Las bandas más fuertes se encuentran debajo de 650 nm correspondientes a las transiciones de transferencia de carga del ligando–metal; asociadas a las transiciones de los orbitales d del cobre, como  $\text{Br}_p\sigma \rightarrow \text{Cu}_{d_x^2-y^2}$ ,  $\text{Br}_p\pi \rightarrow \text{Cu}_{d_x^2-y^2}$ , y, en buena concordancia con informes anteriores sobre compuestos similares basados en  $\text{CuCl}_4^{2-}$ .<sup>182</sup> La absorción con bandas más débiles y amplias entre 700 y 900 nm puede asignarse a transiciones d–d dentro de los niveles d del cobre,  $\text{Cu}_{d_{xy}} \rightarrow \text{Cu}_{d_x^2-y^2}$  y estos no presentan ningún desplazamiento.

De manera general, las tres perovskitas presentan las mismas transiciones, por lo que se puede confirmar que tienen la misma coordinación, además de que no se observa la presencia de solvatos que pudieran modificar su estructura, ya que esto podría generar un corrimiento de las señales.<sup>213</sup> Aunque se observa un corrimiento en el borde de absorción próximo a 600 nm este puede ser atribuido a la presencia de los haluros de los cationes orgánicos.

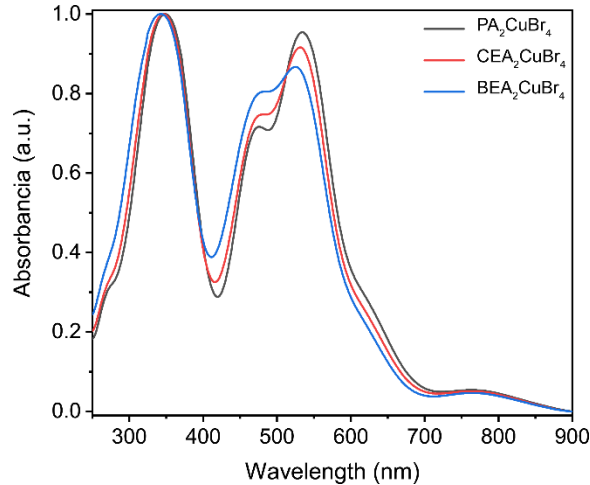


Figura 26. Espectros de absorción de las perovskitas  $\text{A}_2\text{CuBr}_4$  ( $\text{A} = \text{BEA}, \text{CEA}, \text{PA}$ ) que muestran fuertes bandas CT por debajo de 650 nm y amplias transiciones d–d entre 700 y 900 nm.

Para evaluar su posible aplicación como materiales absorbentes en celdas solares, estos materiales deben de tener un valor aproximado de 1.3 eV del *bandgap* de acuerdo con límite de Shockley–Queisser. A partir, de los datos obtenidos de los espectros de absorbancia, es posible realizar una aproximación por el método de Tauc, a partir de la ecuación:

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

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $E_g$  es el *bandgap*. Para tomar en cuenta la naturaleza de la transición,  $\gamma$ , puede tomar los valores de  $\frac{1}{2}$  o 2 para transiciones directas o indirectas, respectivamente. A partir de esto, es posible extrapolar el valor del *bandgap* de acuerdo con la ordenada al origen. Se encontró el *bandgap* aproximando de 1.75 eV para  $\text{PA}_2\text{CuBr}_4$ , 1.76 eV para  $\text{CEA}_2\text{CuBr}_4$  y 1.77 eV para  $\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$ , considerando transiciones directas, ver Figura S6 de la información de soporte. Se determinó que los *bandgaps* de los materiales sintetizados son análogos entre sí, debido a que los cationes orgánicos para este caso no tienen contribución directa en el *bandgap*.

### 4.3 Conductividad fuera del plano de $\text{A}_2\text{CuCl}_4$ ( $\text{A} = \text{BEA}, \text{CEA}, \text{PA}$ )

Para determinar si los haluros terminales en los motivos orgánicos modificaban la conductividad fuera del plano, se planteó en determinar la conductividad a temperatura ambiente. Lo primero que se diseñó en esta parte del trabajo fue realizar las pruebas en monocristales, este no pudo llevarse a cabo, debido a que este tipo de materiales presenta una estructura molecular bidimensional y tiende a crecer en placas muy delgadas de menos de un milímetro de espesor, por lo que el montaje con electrodos fue complicado. Por otro lado, se sabe que este tipo de materiales al ser depositados en películas delgadas, las capas inorgánicas tienden a acomodarse paralelamente a los sustratos. Por lo que, se depositaron los diferentes materiales en sustratos de vidrio con ITO.

Para realizar las pruebas, es necesario depositar contactos metálicos, lo que resultó un reto, primero se intentó fundiendo una aleación de Field (aleación de 32.5% Bi, 51% In, 16.5% Sn, punto de fusión de 62 °C), sobre las películas de perovskita y se observó que se desintegraban al depositar la aleación. Debido a esto se evaporaron contactos metálicos de aluminio y plata, aunque estos resistían unos pocos minutos, no fueron lo suficiente para poder realizar las mediciones. Tratando de resolver este problema, se depositó por *sputtering* una capa de unos cuantos nanómetros de oro, para evitar dañar la superficie, se sobrepuso un contacto de aleación de Field con los caimanes para fijar los experimentos. La estructura que se utilizó se muestra en la Figura 27, primero se realizó el grabado del ITO, para poder realizar 9 celdas por película, después se depositó la película de perovskita y la capa de oro.

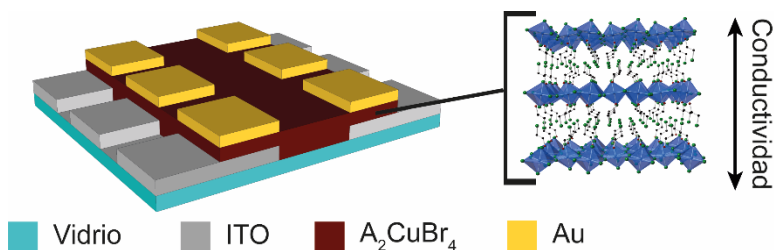


Figura 27. Esquema del dispositivo utilizado para medir la conductividad fuera del plano (izquierda) y representación esquemática de la perovskita en capas que indica la dirección de las mediciones de conductividad (derecha).

Para poder determinar la conductividad, se realizaron curvas de voltaje contra corriente, Figura 28, en donde la pendiente es el inverso a la resistencia ( $\Omega$ ), a partir de la relación:

$$\Omega = \rho \frac{l}{S}$$

donde  $\rho$  es la resistividad del material,  $S$  el área transversal de la muestra y  $l$  el espesor de la película, podemos conocer la resistividad, que es el inverso de la conductividad ( $\sigma$ ), como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

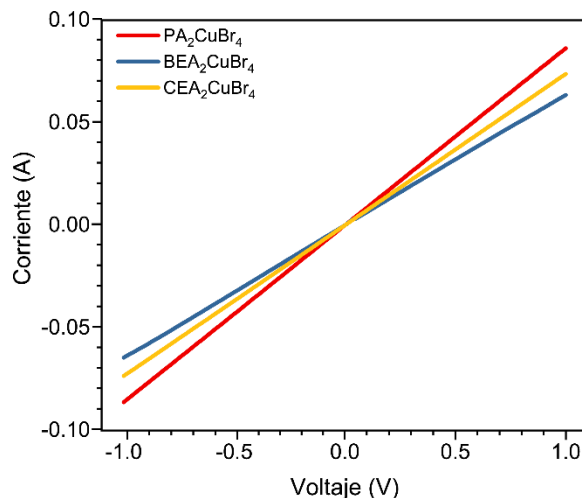


Figura 28. Curvas de voltaje contra corriente promedio de  $A_2CuCl_4$  ( $A = BEA, CEA, PA$ ) con cationes alifáticos

En la Figura 29, se muestra una ANOVA que resume los resultados obtenidos en las pruebas de conductividad. Se realizaron 18 dispositivos (por cada material), en estos, el control es  $PA_2CuBr_4$  ( $PA =$  propilamonio), debido a que no presenta un haluro terminal en el catión orgánico. En los tres materiales, encontramos que sus conductividades están en el mismo orden de magnitud, pero  $PA_2CuBr_4$  presentó una mayor conductividad de

$2.76 \times 10^{-5}$  S/cm, seguida de  $1.86 \times 10^{-5}$  y  $1.1 \times 10^{-5}$  S/cm de  $\text{CEA}_2\text{CuBr}_4$  y  $\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$ , respectivamente.

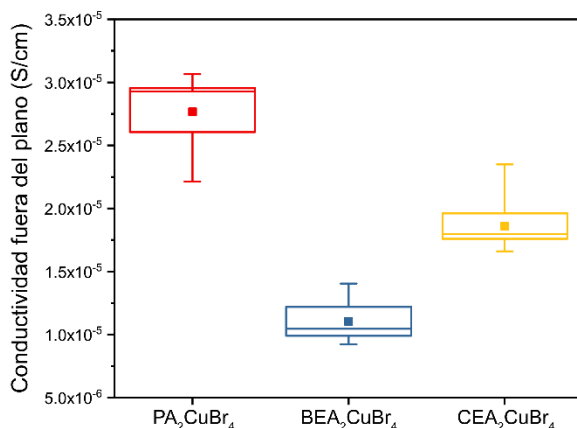


Figura 29. Conductividad de fuera del plano de  $\text{A}_2\text{CuCl}_4$  (A = BEA, CEA, PA) con cationes alifáticos.

Contrastamos los valores de conductividad con los ángulos de los picos de difracción de rayos X de polvos, en estos podemos determinar la distancia interplanar entre las capas inorgánicas, y aunque nuestros resultados son contradictorios (Tabla 8), debido a que se debe tener mayor conductividad fuera de plano con la disminución de la separación de las capas inorgánicas, como se ha estudiado para cambios de presión y temperatura.<sup>182,214,215</sup> En estos experimentos, se debe de considerar el espesor de las películas delgadas, debido a que, a mayor espesor, se tiene mejor contacto en los electrodos y muestran mejores conductividades, disminuyendo el error en la medición.

Tabla 8. Valores promedio de conductividad fuera del plano, distancia interplanar, área y espesor de las perovskitas  $\text{A}_2\text{CuCl}_4$  (A = BEA, CEA, PA).

	Conductividad (S/cm)	d (Å)	Área (cm <sup>2</sup> )	Espesor (nm)
$\text{PA}_2\text{CuBr}_4$	$2.76 \times 10^{-5}$	12.16	0.09	288.2
$\text{BEA}_2\text{CuBr}_4$	$1.1 \times 10^{-5}$	12.10	0.09	156.3
$\text{CEA}_2\text{CuBr}_4$	$1.86 \times 10^{-5}$	11.97	0.09	213.75

En nuestras muestras, se tienen una composición química idéntica de las capas inorgánicas (es decir, la capa de Cu-Br), a partir de ello se puede hacer un planteamiento hipotético para mejorar la conductividad, relacionado al empaquetamiento de los cationes orgánicos, como lo mostró anteriormente, Li *et al.*, donde estudiaron tanto la distancia entre capas como el orden de conformación de los cationes orgánicos afectan la movilidad y conductividad fuera del plano.<sup>216</sup>

Para mejorar la conductividad fuera del plano, se pueden hacer uso de una mezcla de cationes orgánicos con haluros donde se favorezca la formación de enlaces de halógeno tipo II como se muestra en la Figura 30. Esto se plantea debido que en las estructuras



BEA<sub>2</sub>CuCBr<sub>4</sub> (modelo) y CEA<sub>2</sub>CuBr<sub>4</sub> (CCDC 1968437), no presentan interacciones de enlace de halógeno tipo I, ya que su distancia es mayor a dos veces el radio de Van der Waals.<sup>217,218</sup>

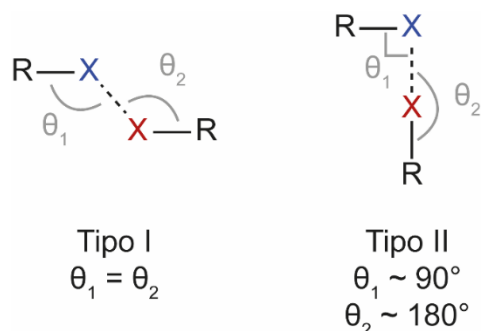


Figura 30. Esquema estructural de enlaces de halógeno tipo I (izquierda) y tipo II (derecha). X = átomo de halógeno y R = C, N, O, átomo de halógeno, etc.

Además, se puede hacer uso de cationes orgánicos conjugados,<sup>219</sup> utilizar el dopaje de los cationes para favorecer la formación de radicales libres,<sup>190</sup> utilizar otros haluros que favorezcan el apilamiento molecular en el componente orgánico.

#### 4.4 Conclusiones

Se sintetizaron tres materiales tipo perovskita A<sub>2</sub>CuBr<sub>4</sub> (A = BEA, CEA, PA), por el método de evaporación lenta, se obtuvo un modelo cristalográfico para la estructura BEA<sub>2</sub>CuBr<sub>4</sub> donde se observó una estructura bidimensional molecular, además se estudiaron sus propiedades ópticas y térmicas, donde se determinó su *bandgap* y temperatura de descomposición respectivamente.

Este tipo de materiales obtienen mejores películas delgadas al disolver los materiales en metanol y depositarlos por *spin-coating*, además, por su reactividad se presentó una gran dificultad para depositar los contactos metálicos, el material óptimo para cerrar la celda fue depositar una pequeña película de oro y sobreponer la aleación de Field, para poder hacer las pruebas de conductividad.

No se notó un cambio significativo en la conductividad por dos factores principales, el primero es que la falta de interacciones intermoleculares que favorezcan la conductividad fuera del plano y, por otro lado, la diferencia de espesor entre las películas, las que se afecta el contacto entre las perovskitas y el contacto metálico.

Este trabajo, abre la posibilidad de hacer uso de otro tipo de compuestos que se conozcan como buenos conductores orgánicos, pero que aún no se han utilizado perovskitas. Esto con el fin de mejorar la conductividad fuera del plano. Debido a que es una propiedad que ha limitado la eficiencia en las celdas solares basadas en las perovskitas bidimensionales.

## 5.0 Termocromismo en perovskitas base cobre

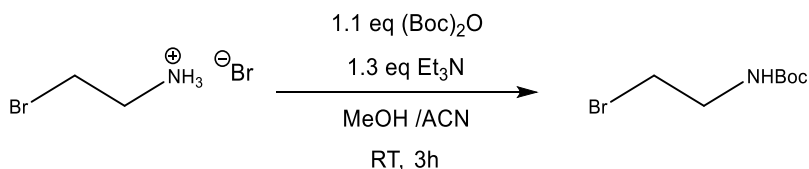
### $(\text{YEA})_2\text{CuCl}_4$

En el capítulo anterior, se sintetizaron y caracterizaron perovskitas base cobre con formula general  $(\text{A})_2\text{CuBr}_4$ , que presentaban haluros terminales en las capas orgánicas, y aunque estas han sido poco estudiadas, en comparación de los complejos de tetraclorocuprato (II),  $(\text{A})_2\text{CuCl}_4$ ,<sup>221</sup> han llamado la atención por sus propiedades termocrómicas asociadas a sus transiciones de fase.<sup>183,185,222</sup> No obstante, este fenómeno es observado en todo tipo de perovskitas libres de plomo<sup>188,189</sup> y base plomo.<sup>186,187</sup> Los materiales termocrómicos, pueden presentar transiciones reversibles que suelen ser aplicadas a ventanas inteligentes,<sup>158,223</sup> por otro lado, las transiciones irreversibles, son utilizadas para sensores de temperatura, donde el color final depende tanto de la temperatura a la que se somete como del período de tiempo durante el cual se mantiene a una alta temperatura.<sup>164,224</sup>

Al inicio del proyecto de haluros de perovskitas libres de plomo, se empezó de sintetizar  $(\text{A})_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$  ( $\text{A} = 2$ -Bromoetilamonio, BEA; 2-Cloroetilamonio, CEA; Propilamonio, PA,  $x = 0$  y 4), a partir estas experiencias y de lo reportado en la literatura, se observó  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ , presentaba un color ocre, el cual no es el característico para las perovskitas de cloro. Después de múltiples estrategias para su síntesis, se observó su color amarillo característico. Además, que presenta un termocromismo irreversible, que es poco común para este tipo de materiales, por lo que se discutirá en el presente capítulo.

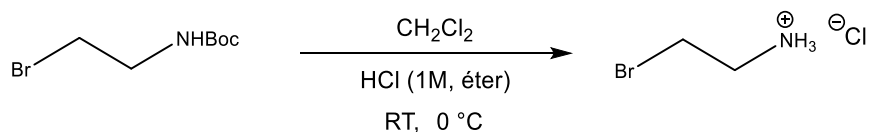
### 5.1 Síntesis de $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ y $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$

Para la síntesis de  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ , se preparó a partir del método general, donde se mezclan los precursores  $(\text{CEA}\cdot\text{HCl}$  y  $\text{CuCl}_2$ ) en metanol, se dejan en calentamiento y agitación, al evaporar a la mitad del disolvente, se produce la cristalización del material en placas amarillas, se lava con éter y hexano. Por otro lado, cuando se sigue este procedimiento general para preparar  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ , se forma un material policristalino color ocre. Por ello, se inició protegiendo la amina con dicarbonato de terc-butilo ( $(\text{Boc})_2\text{O}$ ) (Esquema 2; Error! No se encuentra el origen de la referencia.), donde se mezcló bromohidrato de 2-bromoetilamonio y trietilamina en una mezcla 1:1 de metanol : acetonitrilo, posteriormente, se añadió lentamente  $(\text{Boc})_2\text{O}$ , la mezcla se agitó magnéticamente a temperatura ambiente durante 3 h. Todos los volátiles se eliminaron al vacío a 50 °C, formando un sólido blanco.



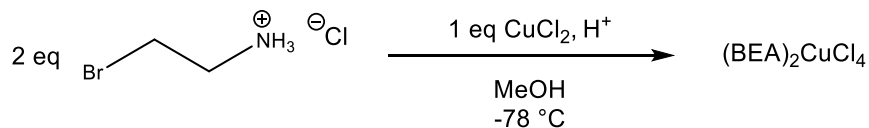
Esquema 2. Reacción de protección del bromohidrato de 2-bromoetilamina con dicarbonato de terc-butilo, (Boc)<sub>2</sub>O.

El crudo se extrajo con una solución saturada de cloruro de sodio y diclorometano (3 x 25 mL). La capa orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró al vacío. El producto se disolvió en diclorometano (5 mL) y se añadió gota a gota HCl (80 mmol, 1 M en éter) en un baño de hielo, la mezcla de reacción se agitó durante 15 min, luego la mezcla se filtró y se lavó con dietil éter para obtener un sólido blanco, como se muestra en el Esquema 3.



Esquema 3. Reacción de desprotección de N-Boc-2-Bromoetilamina.

Para la síntesis de la perovskita (Esquema 4), se disolvió el clorhidrato de 2-bromoetilamonio en metanol y se añadió gota a gota la solución de CuCl<sub>2</sub> en HCl, esto en un baño de -78 °C (acetona/hielo seco) para evitar el intercambio de haluros. De manera inmediata, se obtuvo un producto policristalino de color amarillo, característico para las perovskitas de cloro.



Esquema 4. Síntesis de (BEA)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, a partir del el clorhidrato de 2-bromoetilamonio.

### 5.1.1 Caracterización térmica-estructural

Por medio de difracción de rayos X de polvos, se identificó la fase, los cuales coinciden casi a la perfección con el patrón de difracción calculado a partir de la estructura de monocristal informado anteriormente para (CEA)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> (CCDC 1913462 ).<sup>225</sup> Para el caso de (BEA)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, se tienen la misma tendencia, como se muestra en la Figura 31, donde se observan los planos de difracción en intervalos regulares de 2θ, siendo sus valores muy cercanos a múltiplos enteros del primero, que corresponde a los planos cristalográficos (h00). La diferencia entre el primer pico de difracción de cada material se puede asociar

al parámetro de celda  $a$ , que nos da la distancia entre las capas inorgánicas, donde se tiene menor tamaño para  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ , debido al tamaño de los haluros.

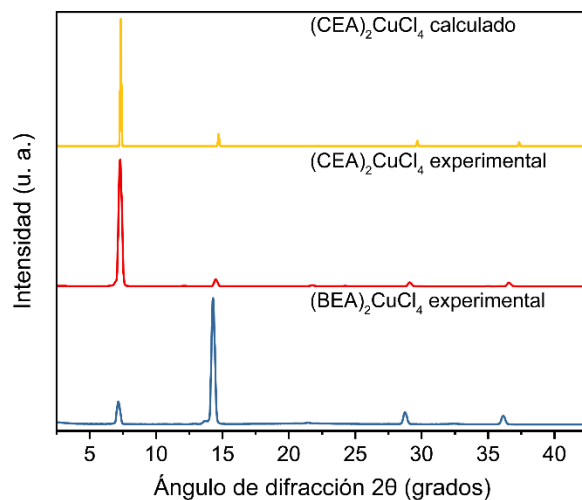


Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de polvos, para  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  y  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ .

En la Figura 32, se observa que a temperatura ambiente (RT), tanto  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  como  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ , son materiales policristalinos de color amarillo, característico para este tipo de perovskitas. Sin embargo, cuando la temperatura se eleva a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , adquieren un color rojizo. Esta transición es completamente reversible para  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ , que vuelve a su color amarillo original una vez que la temperatura vuelve a  $\approx \text{RT}$ . Este comportamiento es consistente con lo que se ha observado para otras perovskitas de cobre híbridas.<sup>185,226,227</sup> En contraste,  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  retiene su color rojizo, después de que la temperatura ha bajado.

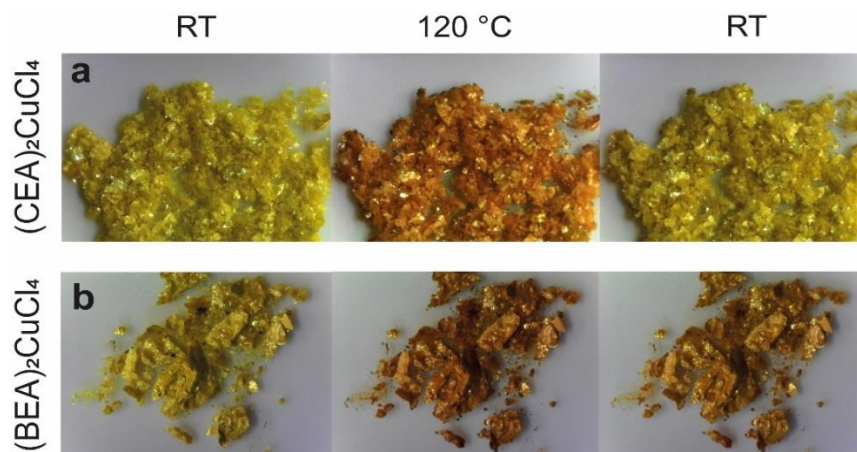


Figura 32. Fotografías de a)  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  y b)  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  mostrando el color antes, durante y después del calentamiento de  $120\text{ }^\circ\text{C}$

Los TGA de  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  y  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  indican que tienen una estabilidad térmica similar, con temperaturas de descomposición que superan los  $140\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 33). Este último confirma que el cambio de color no se debe a la descomposición del material, esta pérdida de masa se encuentra asociada a los dos equivalentes de la parte orgánica con HX ( $X = \text{Cl}$  o  $\text{Br}$ ). Además, en la Figura S7 de la información de soporte, se puede observar los DSC, la presencia de señales endotérmicas, estas se asocian con la pérdida de disolvente residual en la muestra y pueden corroborarse con las pérdidas de masa observadas en TGA.

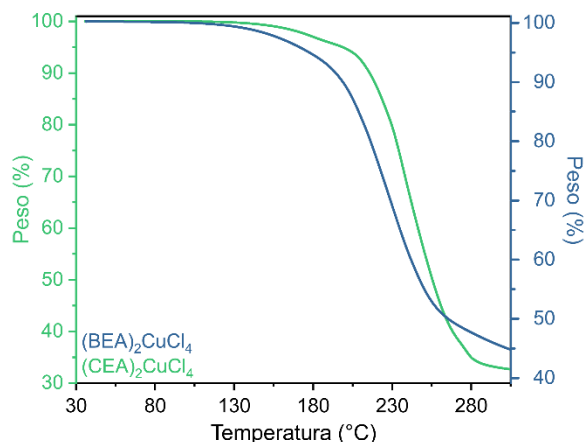


Figura 33. Análisis termogravimétricos de  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  y  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ .

Motivados por los cambios de color observados, realizamos difracción de rayos X de polvos a temperatura variable de ambos materiales. Los polvos se calentaron de  $35$  a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y luego se enfriaron nuevamente a  $35\text{ }^\circ\text{C}$ . Recordando que  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  presentó un termocromismo totalmente reversible, en los patrones de difracción mostró la expansión térmica esperada de la celda unitaria al aumentar la temperatura sin presentar nuevos picos de difracción (Figura S8 de la información de soporte). Sin embargo, para  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ , se observa primero la expansión térmica hasta  $115\text{ }^\circ\text{C}$ , momento en el que se observa la presencia de nuevos picos de difracción. Los nuevos picos se pueden atribuir a la formación de una nueva fase que se retiene incluso al volver a temperatura ambiente (Figura 34).

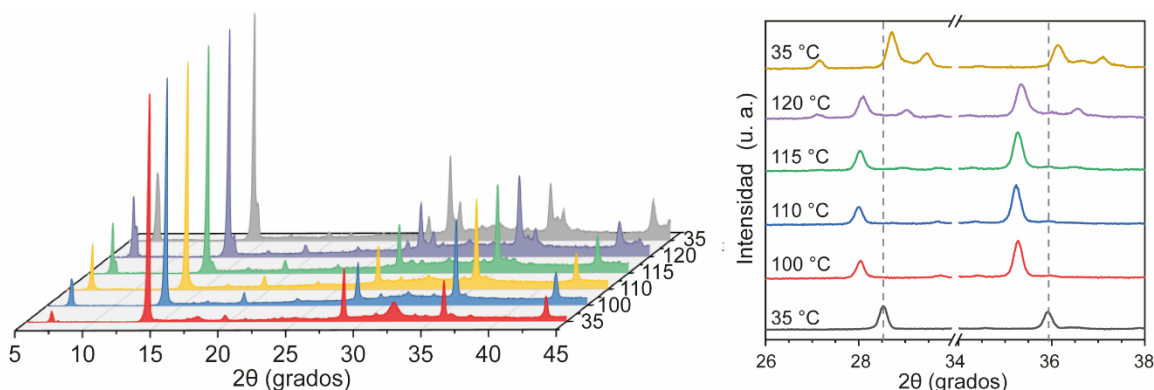


Figura 34. Patrones de difracción de rayos X de polvos a temperatura variable de  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$

### 5.1.2 Caracterización térmica-óptica

Una forma de monitorear el termocromismo, fue por espectroscopía de absorción de películas delgadas calentadas de 50 a 120 °C por 30 minutos, como se muestra para  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  (Figura 35) y  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  (Figura S9 de la información de soporte), el borde de absorción muestra un ensanchamiento gradual hacia rojo, por lo que esto se puede asociar con una reducción en el *bandgap*.<sup>228,229</sup>

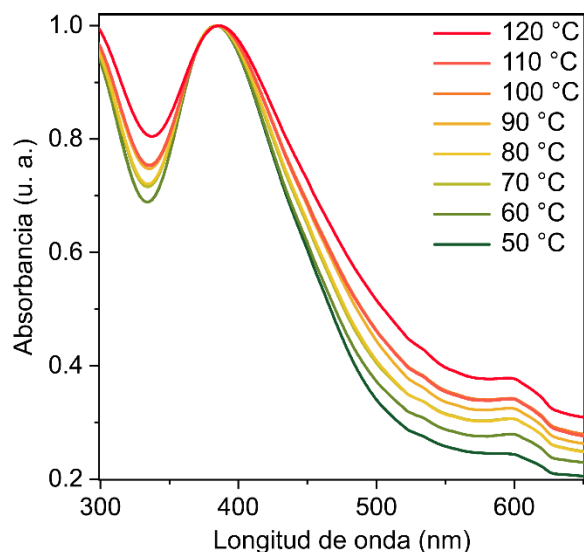


Figura 35. Espectro de absorción UV-visible para  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  después de calentar las muestras a diferentes temperaturas durante 30 min.

Sin embargo, como se mencionó antes,  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  vuelve a su color original al volver a temperatura ambiente, mientras que el cambio de color es irreversible para  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ . En la Figura 36 se observa el espectro a temperatura ambiente (RT, verde), a calentarlo a alta temperatura (120 °C, rojo) por 30 minutos y después de que este regresara a RT (punteado amarillo). A partir de esta observación podemos confirmar la presencia del

termocromismo irreversible continuo, asociado al ensanchamiento gradual del borde de absorción (disminución del *bandgap*). Si fuera el caso de un termocromismo irreversible discontinuo, se observaría un cambio pronunciado en la forma y la longitud de onda de los espectros de absorción, que son usualmente asociados a cambios de fases.<sup>162,166</sup>

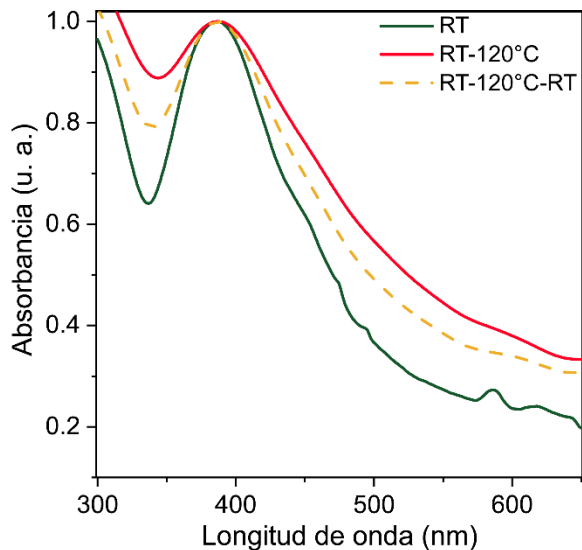


Figura 36. Espectro de absorción UV–visible para  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  en películas delgadas a RT (verde), a  $120^\circ\text{C}$  (rojo) y al volver a RT (punteado en amarillo).

Por otro lado, se intentó investigar, si existen cambios notables con los espectros de fotoluminiscencia (PL). Sin embargo, los cambios en los espectros PL para ambos materiales, antes y después del tratamiento térmico (Figura 37) fueron menores, lo que también es consistente con los resultados de Cortecchia,<sup>116</sup> quien no vio cambios significativos en el PL de la familia de compuestos  $(\text{MA})_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ .

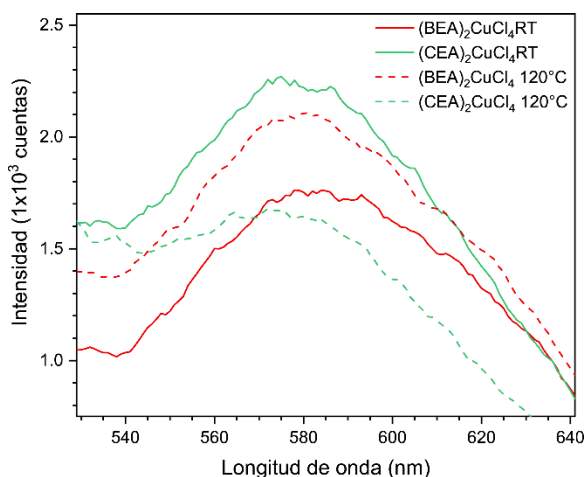


Figura 37. Espectro de fotoluminiscencia de  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  en rojo y  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  en verde, a temperatura ambiente (línea) y a  $120^\circ\text{C}$  (punteado).

## 5.2 Determinación de la composición

Previamente, los fenómenos termocrómicos se han descrito como cambios estructurales reversibles de las capas inorgánicas,<sup>222,230</sup> que resultan en cambios en el entorno de coordinación de los centros de Cu (II) y un cambio posterior de color. Este último es consistente con el comportamiento observado de  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ . Por el contrario, el cambio de color irreversible mostrado por  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ , nos sugirió que podría atribuirse a una reacción en estado sólido consistente en la sustitución de haluro de bromo orgánico por cloruro perteneciente al marco inorgánico, similar a la observada por Sourisseau.<sup>151</sup>

Para verificar que efectivamente se trataba de una reacción en estado sólido, llevamos QTOF – MS (tiempo de vuelo cuadrupolo – espectrometría de masas) y resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -NMR) de los materiales digeridos, lo que nos permite identificar y cuantificar los cationes BEA y CEA. en las capas orgánicas.

El QTOF – MS de las muestras disueltas, presenta patrones isotópicos característicos de los cationes orgánicos, lo que permitió corroborar la presencia de  $[\text{CEA}]^+$  en  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  y la presencia tanto de  $[\text{CEA}]^+$  como de  $[\text{BEA}]^+$  en calor (HT)  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  tratado (Figura S12– S15, Información de soporte). La presencia de ambos cationes en  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  a 120 °C, concuerda con el intercambio de haluro propuesto, Tabla 9. Además, nos permite explicar el termocromismo irreversible de HT–  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  mediante la formación de un enlace covalente carbono–haluro más estable en los restos orgánicos, moviendo simultáneamente sus bromuros a las capas inorgánicas para formar un nuevo material con fórmula general.  $(\text{BEA})_{2-x}(\text{CEA})_x\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ .

Tabla 9. Relación de m/z observadas para las diferentes perovskitas.

	Ion (m/z)	Ion (m/z)
$(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$	$[\text{CEA}]^+$ (80.03)	$[\text{CEA}\cdot\text{Na}]^+$ (102.12)
$(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$	$[\text{CEA}\cdot\text{Na}]^+$ (102.12)	$[\text{BEA}]^+$ (123.98)
$(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ a 120 °C	$[\text{CEA}]^+$ (80.03)	$[\text{BEA}]^+$ (123.98)

Como se mencionó anteriormente, los cambios de color en las perovskitas de cobre, son debido a las diferentes proporciones Br/Cl. En la Figura 38, se observan los diferentes colores que se pueden obtener variando las proporción de haluros en películas delgadas, estas fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo para poder observar las transiciones que son características a las coordinación del centro metálico.



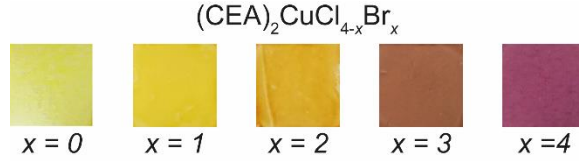


Figura 38. Cambio de color para las películas delgadas de  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$  con diferente relación Br/Cl.

Donde, el aumento en el contenido de bromuro dentro de las capas inorgánicas da como resultado una contracción de la banda prohibida y es responsable del cambio de color. Vale la pena señalar que la formación de fases de haluro mixtas ha demostrado ser una forma de modular la banda prohibida en materiales de perovskita de haluro,<sup>116</sup> y en el caso de perovskitas de cobre, esta modulación varía de  $\approx 2.81$  eV (todo cloruro) a  $\approx 1.74$  eV (todo bromuro) (Tabla 10). El *bandgap* se puede ajustar mediante el reemplazo (parcial) de aniones de bromo con cloro, determinado por el gráfico de Tauc. Existe una diferencia de 0.01 eV entre los cationes CEA y BEA en las diferentes proporciones de relaciones nominales.

Tabla 10. *Bandgap* determinado por el gráfico de Tauc para  $(\text{YEA})_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$  (A = CEA, BEA)

	YEA	
	CEA (eV)	BEA (eV)
$(\text{A})_2\text{CuBr}_4$	1.74	1.75
$(\text{A})_2\text{CuBr}_3\text{Cl}$	1.82	1.81
$(\text{A})_2\text{CuBr}_2\text{Cl}_2$	2.28	2.29
$(\text{A})_2\text{CuBrCl}_3$	2.49	2.50
$(\text{A})_2\text{CuCl}_4$	2.81	2.82

Para corroborar que el cambio en *bandgap* puede estar asociado con el intercambio de haluros, también sintetizamos de manera independiente la serie de materiales  $(\text{CEA})_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$  y  $(\text{BEA})_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$  (donde  $x = 0, 1, 2, 3$  y  $4$ ). Como se esperaba, la posición de las bandas de absorción depende en gran medida de la relación nominal Br / Cl, como se muestra en la Figura 39 y la Tabla 10. Estos cambios en las bandas fuertes entre 200 y 600 nm se pueden asignar a las transiciones de transferencia de carga (CT) de ligando a metal.

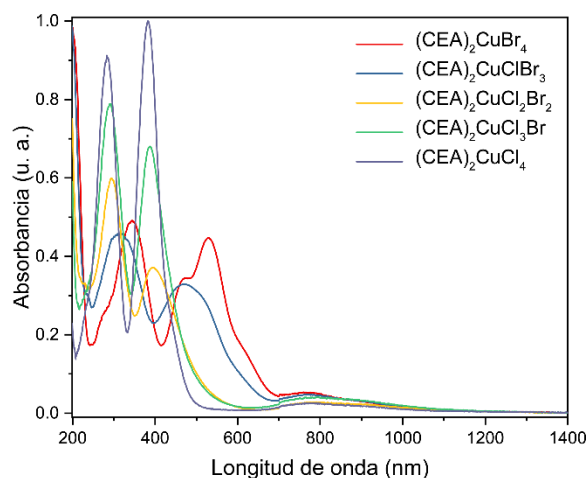


Figura 39. UV – Espectro de absorción con diferente relación nominal Br / Cl de  $(\text{CEA})_2\text{CuBr}_{4-x}\text{Cl}_x$ .

### 5.3 Determinación de la composición

Para poder determinar la composición por medio de  $^1\text{H-NMR}$ , lo primero que se realizó fue retirar el  $\text{Cu}^{2+}$  de las perovskita por lo que se disolvieron las perovskitas en metanol, se precipitaron con una solución 1 M de NaOH, hasta obtener un precipitado de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  de color azul, este se filtró, extrajo y disolvió en  $\text{DMSO-d}_6$ , para más detalles consulte la Sección Experimental.

Para determinar el alcance del intercambio de haluros, en  $(\text{BEA})_{2-x}(\text{CEA})_x\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ , después de digerir HT-  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ , cuantificamos la cantidad de  $[\text{BEA}]^+$  y  $[\text{CEA}]^+$  por  $^1\text{H-NMR}$ . La determinación de la reacción de intercambio se realizó por integración a partir del software de MestReNova y la deconvolución directa sobre el espectro, esto con el fin de disminuir los errores de medición en las proporciones. Cada medición fue realizada por triplicado y analizado en un análisis de varianza para comparar las múltiples mediciones. Los resultados fueron presentados en la ANOVA de la Figura 42.

La NMR confirmó la presencia de ambos cationes con sus picos característicos 3.66 y 3.26 ppm para  $[\text{BEA}]^+$  (Figura S17) y 3.85 y 3.16 ppm para  $[\text{CEA}]^+$  (Figura S18). La integración de los picos o señales  $^1\text{H-NMR}$  permitió determinar que la fórmula final de H.T.- $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  es  $(\text{BEA})_{1.1}(\text{CEA})_{0.9}\text{CuCl}_{3.1}\text{Br}_{0.9}$  después de calentar a  $120^\circ\text{C}$  durante 5 h (Figura 40)

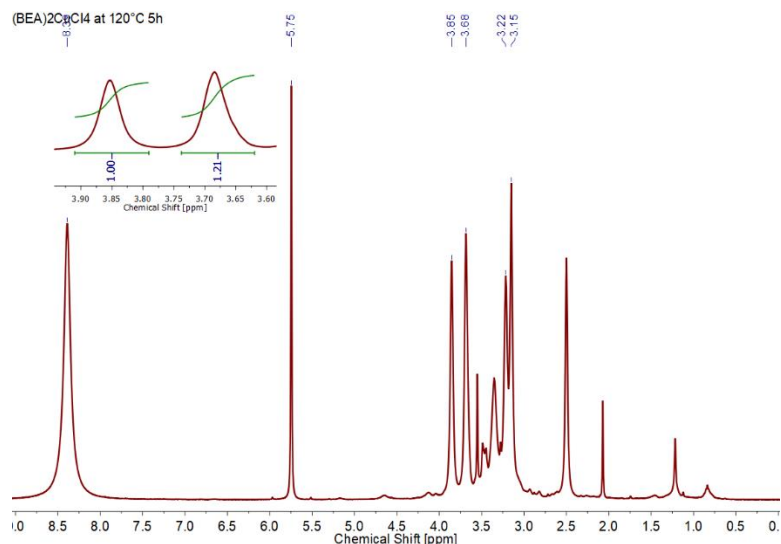


Figura 40. Espectros de  $^1\text{H}$ -NMR en estado líquido de  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  H.T. (5 horas a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) tras la digestión en DMSO (400 MHz). El pico a 8.19 ppm corresponde al protón N-H mientras que el protón C-H aparece a 3.66 y 3.26 ppm. Los picos centrados en 2.50 y 3.39 ppm son impurezas residuales de DMSO y agua, respectivamente, procedentes del disolvente deuterado de la NMR.

Para verificar que la fórmula obtenida por NMR, también estimamos la cantidad de intercambio de haluro extrapolando el valor de la banda prohibida con la composición de haluro en la capa inorgánica de Br/Cl (Figura 41). Mediante este método, estimamos que la fórmula final sería:  $(\text{BEA})(\text{CEA})\text{CuCl}_3\text{Br}$ ; que está notablemente cerca de la fórmula obtenida por NMR y, por lo tanto, confirma que la fórmula del material final puede determinarse con precisión por cualquiera de los dos métodos.

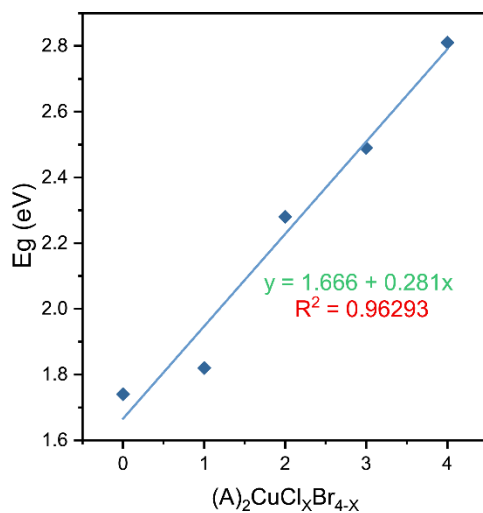


Figura 41. Gráfico de la relación nominal Br/Cl vs. bandgap con las proporciones nominales por UV-Vis.

Curiosamente, calentar  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  durante períodos de tiempo más largos no pareció cambiar la cantidad de CEA generado (Figura 42). La cinética de la transformación sigue

aproximadamente el mecanismo de reacción  $S_N2$  esperado de 0 a 210 min, seguido de una variación abrupta a los 240 min, donde el proceso se completa esencialmente. El cambio en la cinética se atribuye a la reacción orgánica y al orden de los haluros, por lo que una hipótesis es la presencia del efecto trans en  $[\text{CuCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$  (el cloro, al ser más electronegativo que el bromo, podría hacer que el enlace trans Cu–Br sea más lábil y la reacción más rápida). Alternativamente, o adicionalmente, un cambio de fase inducido por el cambio de haluro podría ser responsable de este cambio abrupto. Por el momento, las razones del limitado intercambio de haluros no están claras; sin embargo, sería interesante ver si se puede alterar este equilibrio diseñando cuidadosamente el catión orgánico.

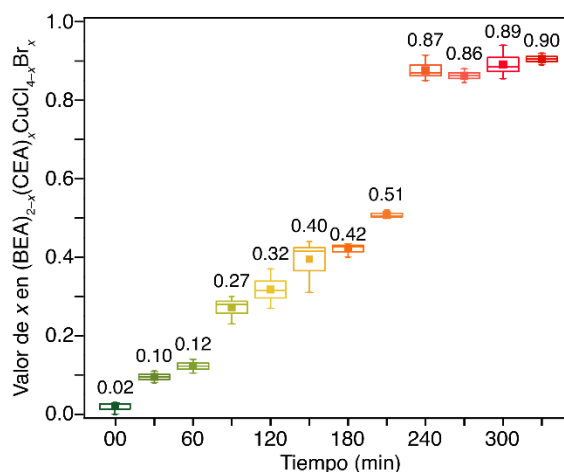


Figura 42. Relación de transformado a CEA en función del tiempo calentado a 120 °C, determinado por digestión de las muestras en  $^1\text{H-NMR}$ . Cada medición se realizó tres veces, el promedio y el error se muestran en el gráfico.

Para comprender mejor el destino del bromuro que va en la capa inorgánica, examinamos los parámetros de la celda unitaria de estos materiales antes y después del tratamiento térmico. Para  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ , este análisis muestra una disminución en a (perpendicular a las capas inorgánicas) y un aumento en b (paralelo a las capas inorgánicas). Con base en esto, creemos que los átomos de bromo se colocan preferentemente en las posiciones ecuatoriales de los octaedros de cobre. Curiosamente, esto sería lo opuesto a los resultados de Suzuki *et al.*, quienes demostraron mediante NMR de estado sólido que los cloruros ocupan preferentemente posiciones ecuatoriales en las perovskitas de cobre Br/Cl.<sup>231</sup>

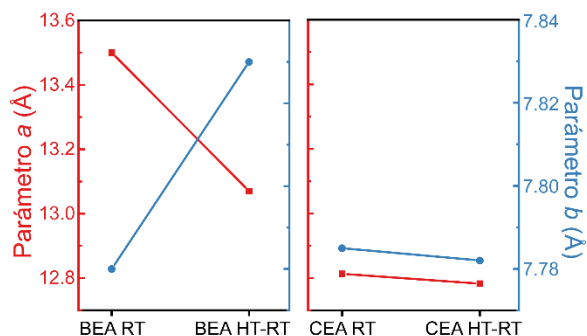


Figura 43. Parámetros  $a$  y  $b$  de la celda monoclinica  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  y  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  a temperatura ambiente (RT) y con tratamiento térmico a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (HT - RT).

### 5.3 Mecanismo de intercambio de haluros

Finalmente, con los resultados obtenidos y en base al modelo propuesto por Sourisseau, se puede proponer un mecanismo para el intercambio de haluros. El primer paso de este intercambio ocurre entre las capas orgánicas e inorgánicas para la formación de CEA y luego una reorganización de este bromuro en la parte inorgánica como se muestra en la (Figura 44).<sup>232,233</sup> El intercambio de haluros probablemente es impulsado por la formación de un enlace C-X más fuerte, como se muestra en las energías de disociación del enlace C-Cl y C-Br ( $83.2$  y  $70.9\text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente).

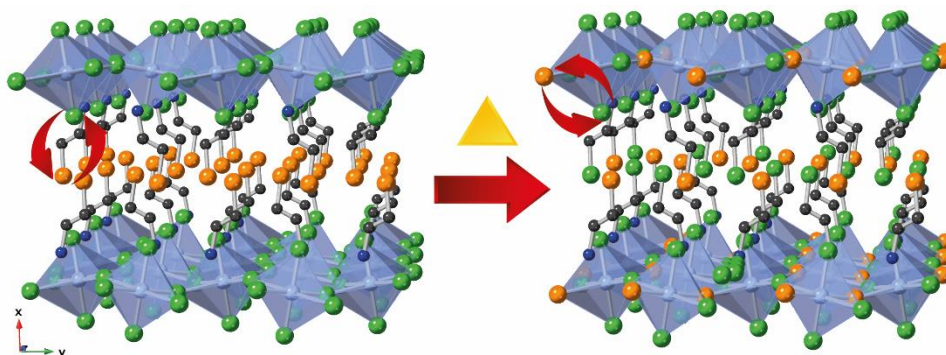


Figura 44. Mecanismo propuesto para el intercambio de haluros en estado sólido: de  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  a  $(\text{BEA})_{1.1}(\text{CEA})_{0.9}\text{CuCl}_{3.1}\text{Br}_{0.9}$ . Azul: Cu, verde: Cl, naranja: Br, azul oscuro es N y gris es C. Los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad.<sup>173</sup>

Para apoyar esta hipótesis, se sintetizó  $(\text{CEA})_2\text{CuBr}_4$ , calentando a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. Después de este tratamiento, no se observó ningún cambio significativo en la absorción o el espectro de PL (Figura S19 de la información de soporte). Además, el espectro de  $^1\text{H-NMR}$  del material digerido mostró que BEA no estaba presente (Figura 45). La alta movilidad de los haluros dentro y entre las capas orgánicas e inorgánicas de las perovskitas de haluro tiene un precedente significativo en los haluros de plomo<sup>151,162</sup> e incluso en las perovskitas de haluro de cobre, lo que constituye una evidencia adicional para apoyar el mecanismo propuesto.

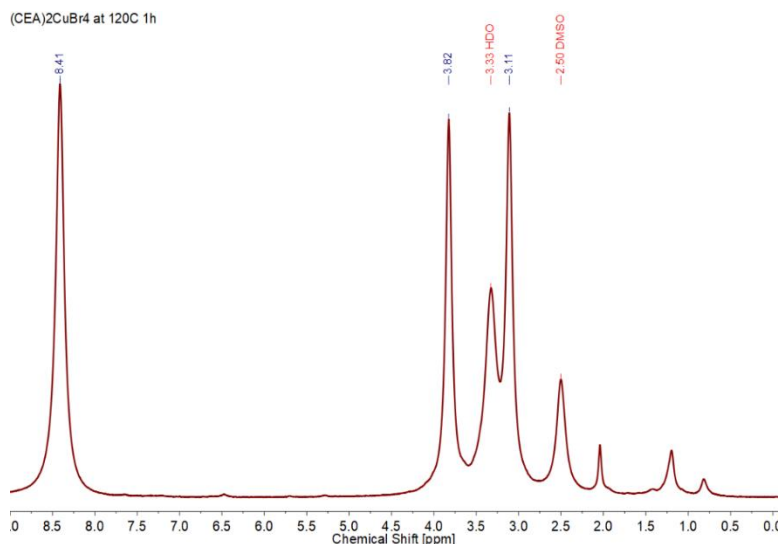


Figura 45. Espectro de  $^1\text{H}$ -NMR en estado líquido de  $(\text{CEA})_2\text{CuBr}_4$  (1 hora a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) después de la digestión en  $\text{DMSO}-\text{D}_6$  (400 MHz). El pico a 8.41 ppm corresponde al protón N – H, mientras que el protón C – H aparece en 3.82 y 3.11 ppm. Los picos centrados en 2.50 y 3.33 ppm son impurezas de agua y DMSO, respectivamente.

## 5.4 Conclusiones

Se demostró la importancia del catión orgánico en la modificación del termocromismo en perovskitas de cobre, donde pueden modificar sus propiedades ópticas y térmicas en perovskitas híbridas a base de cobre. En particular, es posible modular la naturaleza del comportamiento termocrómico, reversible o irreversible, en perovskitas de haluro de cobre.

En el caso específico de la transformación irreversible se puede explicar como una reacción topoquímica en estado sólido, donde se favorece el intercambio de haluros de la capa orgánica con la capa inorgánica, modificando sus propiedades ópticas. Por NMR y absorción óptica, se puede determinar que existe un intercambio de haluros significativo entre las capas orgánica e inorgánica que produce un material final con la fórmula  $(\text{BEA})_{1.1}(\text{CEA})_{0.9}\text{CuCl}_{3.1}\text{Br}_{0.9}$  después de calentar  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 h. El calentamiento durante períodos más largos no da como resultado un mayor intercambio de haluros, una observación extraña que se deberá estudiar más.

Es importante destacar que este trabajo muestra un nuevo enfoque para la modulación del termocromismo en perovskitas de haluro. La capacidad de controlar el cambio de color de acuerdo con el ligando orgánico y el tiempo de exposición hace que estos materiales sean atractivos y potenciales para su uso como sensores termocrómicos irreversibles.

## 6.0 Conclusiones generales

El proyecto desarrollado, se basó en la síntesis y caracterización de diferentes tipos de perovskitas de haluro, donde se estudió el efecto que tiene el catión en el sitio A en su estructura y propiedades optoelectrónicas, con el fin de comprender y mejorar la química detrás de las celdas solares y otras posibles aplicaciones como sensores térmicos.

En la primera parte, se desarrolló un método sencillo y accesible para determinar la composición de las películas de perovskita de doble y triple catión. Se demostró que existe una discrepancia entre la composición de las disoluciones precursoras y la de las películas delgadas, al ser depositadas por *spin-coating*.

La composición determinada para las perovskitas MA:FA mostró una estequiometría semejante a la solución precursora, por el contrario, las películas que contenían Cs mostraron una divergencia entre las estequiometrías de las disoluciones precursoras y las de las películas obtenidas. La concentración de MA fue inferior a la esperada en todas las películas de triple catión, se puede asociar por la menor solubilidad y volatilidad de los cationes de FA y Cs con respecto a MA. Aunque, los valores reportados son un valor promedio de las películas y no se consideraron inhomogeneidades locales, y se asume que las películas son de fases puras.

Las diferencias significativas entre las composiciones de cationes mixtos sugieren que se debe prestar más atención en conocer las composiciones las películas delgadas, ya que esto tiene una importancia fundamental en la mejora de estos materiales, como en el caso de las celdas solares.

En la segunda parte, se sintetizaron materiales tipo perovskita bidimensionales base cobre,  $A_2CuBr_4$  ( $A = BEA, CEA, PA$ ), en estos se incorporaron haluros terminales en los cationes orgánicos, para tratar de mejorar la conductividad entre las capas inorgánicas, que es la principal limitante para generar buenas eficiencias en las celdas solares con  $n = 1$ .

En esta parte, no se notó un cambio significativo en la conductividad. Lo anterior se debe a dos factores principales, el primero es que la falta de interacciones intermoleculares entre los cationes orgánicos que favorezcan la conductividad fuera del plano y, por otro lado, la diferencia de espesor y sensibilidad de las películas, que afecta el contacto entre las perovskitas y el contacto metálico. Por otro lado, se propone utilizar compuestos que han demostrado ser buenos conductores orgánicos, pero que aún no se han implementado en estructuras tipo perovskitas, para tratar de mejorar la conductividad fuera del plano.

Para la tercera y última parte del proyecto, se demostró la importancia del catión orgánico en la modificación del termocromismo en perovskitas de cobre, donde pueden modificar sus propiedades ópticas y térmicas en perovskitas híbridas a base de cobre. En particular, es posible modular la naturaleza del comportamiento termocrómico, reversible o irreversible, en perovskitas de haluro de cobre.

Se estudió el primer caso de termocromismo irreversible para perovskitas de haluro base cobre, este se puede explicar como una reacción topoquímica en estado sólido, donde se favorece el intercambio de haluros de la capa orgánica con la capa inorgánica, lo que a su vez modifica las propiedades ópticas del material. Por NMR y absorción óptica, se puede determinar que existe un intercambio de haluros significativo entre las capas orgánica e inorgánica que produce un material final con la fórmula  $(\text{BEA})_{1.1}(\text{CEA})_{0.9}\text{CuCl}_{3.1}\text{Br}_{0.9}$  después de calentar  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 h. Debido a que el calentamiento a mayores períodos de tiempo no genera mayor intercambio de haluros, es una característica interesante para estudiarse en un futuro.

Es importante destacar que este trabajo muestra un nuevo enfoque para la modulación del termocromismo en perovskitas de haluro. La capacidad de controlar el cambio de color de acuerdo con el ligando orgánico y el tiempo de exposición hace que estos materiales sean atractivos y potenciales para su uso como sensores termocrómicos irreversibles.



## 7.0 Sección experimental

### 7.1 Reactivos y disolventes

Todos los productos químicos se utilizaron directamente sin purificación adicional. Los disolventes utilizados son de grado reactivo o de alta pureza. Los disolventes como DMF, acetonitrilo, metanol, y éter dietílico se secaron y desgasificaron usando un sistema de purificación de solventes JC Meyer.

### 7.2 Información Experimental

#### 7.2.1 Difracción de Rayos X de polvos (PXRD)

Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron a temperatura ambiente utilizando un difractómetro Rigaku Ultima IV con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) a 40 kV y 44 mA con geometría *Bragg Brentano* para muestras de polvo e *In-plane* para películas delgadas. Se usaron incrementos de paso de  $0.02^\circ$  y un rango de  $2\theta$  de  $3^\circ$  a  $45^\circ$  a una velocidad de exploración de  $1.2^\circ \text{ min}^{-1}$ .

Los experimentos de termodifracción de rayos X en polvo, se realizaron con un controlador de temperatura programable Rigaku PTC-30. El rango del ángulo de difracción de  $2\theta$  fue de  $3^\circ$  a  $45^\circ$ , el rango de temperatura fue de 35 a  $120^\circ \text{C}$ , el incremento de temperatura entre mediciones fue de  $10^\circ \text{C}$  y la tasa de calentamiento promedio fue de  $1^\circ \text{C min}^{-1}$ .

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

El análisis termogravimétrico se realizó en un TGA Q5000 V3.17 Build 265 (TA Instruments) bajo atmósfera de nitrógeno (flujo de  $10 \text{ mL/min}$ ) con una bandeja de platino con una rampa de calentamiento de  $5^\circ \text{C/min}$ . Se usó un rango de RT a  $500^\circ \text{C}$ . El análisis térmico diferencial se realizó con un DSC Q2000 V24.11, Built 124 (TA instruments) en atmósfera de nitrógeno (flujo de  $50 \text{ mL/min}$ ) con bandeja de aluminio a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ \text{C/min}$ . Se utilizó un intervalo de temperatura ambiente a  $250^\circ \text{C}$ . Los datos de los análisis térmicos fueron visualizados y analizados con el software TA Universal Analysis 2000 (TA Instruments).

#### 7.2.3 Microscopía diferencial de barrido (SEM) y Análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDX)

Las imágenes de microscopía electrónica (SEM) y el análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDX), se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL JMS-7600F. Para determinar la relación Pb:Cs promedio encontrada para cada

composición nominal reportada se analizaron de 10–12 puntos aleatorios en películas de cada muestra.

#### 7.2.4 Espectroscopía de absorción

Las medidas de absorción se registraron utilizando un espectrofotómetro Shimadzu (UV–2600) equipado con una esfera integrada y se recogieron utilizando datos de absorbancia en una muestra de polvo. Se utilizó espectrómetro UV–Vis Filmetrics modelo F10–RT–UV para películas delgadas, para las pruebas de temperatura variable.

#### 7.2.5 Espectrometría de fotoluminiscencia

Los espectros de emisión se obtuvieron en un Fluorímetro Edinburgh Instrument FS5 utilizando una lámpara de arco de xenón, sin ozono, de onda continua de 150 W a temperatura ambiente.

#### 7.2.6 Infrarrojos por transformada de Fourier (FT–IR)

Se utilizó un espectrómetro Bruker FT–IR ALPHA con un módulo de reflexión total atenuada total (ATR), midiendo 32 barridos por muestra, de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ , la muestra no requirió preparación previa

#### 7.2.7 Resonancia magnética nuclear (NMR)

Los experimentos de  $^1\text{H}$  NMR en disolución se realizaron en un equipo Varian 400 MHz o Bruker Advance 400 MHz. Las muestras se disolvieron en DMSO– $d_6$  (Sigma–Aldrich), se filtraron con acrodiscos de PTFE de 0.22  $\mu\text{m}$  y se colocaron en tubos de NMR de baja presión o tipo Wilmad. Para el procesamiento de señales se utilizó el software Mnova (MestreLab Research) y los valores de desplazamiento químico ( $\delta$ ) expresados en ppm están referenciados respecto a la señal residual de disolvente.

#### 7.2.8 Espectrometría de masas de tiempo de vuelo con cuadrupolo (QTOF–MS)

Las muestras se disolvieron a 1 mg/mL en metanol HPLC. Se analizaron en el sistema LC / MS de tiempo de vuelo cuadrupolo Agilent 6530. Se determinó la MS / MS de alta resolución y masa precisa con Electrospray con tecnología Jet Stream en modo positivo con una disolución de referencia (121.05087  $\text{m/z}$  y 922.00979  $\text{m/z}$ ). Los parámetros de adquisición: gas envolvente: 11 L/min a 400 °C, gas seco: 7.0 L/min a 300 °C, nebulizador: 7 psi, fragmentador: 150 V, skimmer: 60 V, capilar: 3500 V, y software Mass Hunter.

## 7.3 Procedimientos generales de síntesis de perovskitas de cationes mixtos (Cs / FA / MA)PbI<sub>3</sub>

### 7.3.1 Síntesis de FAI

El Yoduro de Formamidinio (FAI) se obtuvo por un método modificado basado en el procedimiento previamente reportado. En primer lugar, se pesó 1.79 g de acetato de Formamidinio (17.27 mmol) se disolvió en metanol, en un baño de hielo con agitación constante se añadió gota a gota 3 mL de HBr al 57% (22.74 mmol). A continuación, se dejó que la solución alcanzara temperatura ambiente y luego se calentó a 50 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se eliminaron todos los volátiles bajo vacío, tras lo cual se formó un polvo blanco-amarillo. El sólido se lavó con éter dietílico (3x15mL) y se purificó por recristalización tres veces con isopropanol calentado para obtener una solución sobresaturada y éter dietílico para precipitar. Finalmente, el polvo se secó durante una noche al vacío, tras lo cual se obtienen 2.25 g (75% de rendimiento) de un sólido cristalino blanco. La pureza del producto obtenido se corroboró mediante la técnica de <sup>1</sup>H NMR, Figura S1.

### 7.3.2 Síntesis de MAI

El yoduro de metilamonio (MAI) se sintetizó mezclando 18 mL de HI al 57 % (136.44 mmol) con 13.5 mL de una solución acuosa de metilamina al 40% (134.4 mmol) a 0 °C durante 2 h bajo agitación vigorosa y una atmósfera de nitrógeno. Después de ese tiempo, se eliminaron todos los volátiles utilizando un evaporador rotatorio y el polvo blanquecino resultante se lavó con éter dietílico (10 mL) tres veces y se secó al vacío durante una noche, tras lo cual se obtuvo 19.38 g de MAI (78% de rendimiento) como un sólido cristalino blanco. La pureza del producto obtenido se corroboró mediante <sup>1</sup>H NMR, como se muestra en la Figura S2.

### 7.3.3 Limpieza de sustratos para películas delgadas

Los sustratos de vidrio (25 mm x 25 mm) se limpiaron antes de la deposición de las películas delgadas. Primero, se sonicaron durante 10 min en una disolución caliente del detergente Hellmanex III. Se prosiguió enjugando con agua destilada y sonicando con acetona e isopropanol. Después de la secuencia de lavado, se utilizó nitrógeno presurizado (N<sub>2</sub>) para secar los sustratos. Finalmente, se colocaron en limpiador de Ozono UV (Ossila) por 20 min.

### 7.3.4 Películas delgadas de cationes mixtos (Cs / FA / MA)PbI<sub>3</sub>

Se preparó una disolución 0.88 M de los precursores (MAI, FAI, CsI y PbI<sub>2</sub>) con la estequiometría deseada en un vial de 4 mL y se disolvió en DMF anhidro utilizando un mezclador vortex para asegurar la disolución completa. Las películas de perovskita se depositaron en sustratos de vidrio (2.5 x 2.5 cm) (limpiados como se ha descrito antes) mediante el recubrimiento por centrifugación de 100  $\mu$ L de la solución precursora recién preparada a 3.000 r.p.m. durante 30 s, seguido de un tratamiento térmico. En la Tabla S1, se muestran las cantidades y temperaturas utilizadas.

Tabla S1. Cantidades utilizadas para 1 mL a 0.88M para películas de cationes mixtos

Composición nominal	PbI <sub>2</sub> (mg, mmol)	MAI* (mg, mmol)	FAI* (mg, mmol)	CsI (mg, mmol)	Temperatura de recocido (°C)
MA <sub>0.80</sub> FA <sub>0.20</sub> PbI <sub>3</sub>	420 mg (0.91 mmol)	168 mg (1.05 mmol)	36 mg (0.21 mmol)	–	100 mg
MA <sub>0.90</sub> Cs <sub>0.10</sub> PbI <sub>3</sub>	420 mg (0.91 mmol)	135 mg (0.85 mmol)	–	46 mg (0.18 mmol)	130 mg
MA <sub>0.90</sub> FA <sub>0.05</sub> Cs <sub>0.05</sub> PbI <sub>3</sub>	420 mg (0.91 mmol)	151 mg (0.95 mmol)	9 mg (0.05 mmol)	14 mg (0.05 mmol)	95 mg
MA <sub>0.80</sub> FA <sub>0.10</sub> Cs <sub>0.10</sub> PbI <sub>3</sub>	420 mg (0.91 mmol)	134 mg (0.84 mmol)	18 mg (0.10 mmol)	23 mg (0.08 mmol)	100 mg
MA <sub>0.70</sub> FA <sub>0.15</sub> Cs <sub>0.15</sub> PbI <sub>3</sub>	420 mg (0.91 mmol)	118 mg (0.74 mmol)	27 mg (0.16 mmol)	34 mg (0.13 mmol)	90 mg

\*Para los precursores orgánicos se utilizó un exceso de 0.05 por equivalente

## 7.4 Procedimientos generales de síntesis de perovskitas base cobre (A<sub>2</sub>CuCl<sub>4-x</sub>Br<sub>x</sub>)

### 7.4.1 Síntesis de clorhidrato de 2-bromoetilamonio (BEA·HCl)

En un matraz de fondo redondo, se pesaron, bromhidrato de 2-bromoetilamina (0.92 g, 4.45 mmol) y trietilamina (0.8 mL, 5.74 mmol) y disolvieron en una mezcla 1:1 de metanol: acetonitrilo (10 mL). Se añadió sucesivamente dicarbonato de di-terc-butilo (1.05 g, 4.76 mmol). La mezcla se agitó magnéticamente a temperatura ambiente durante 3 h. Todos los volátiles se eliminaron al vacío a 50 °C, obteniendo un polvo blanco. El crudo se extrajo con una solución saturada de cloruro de sodio y diclorometano (3 x 25 mL). La capa orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró al vacío. El producto se disolvió en diclorometano (5 mL) y se añadió gota a gota HCl (8 mL, 80 mmol, 1.0 m en éter) en un baño de hielo, la mezcla de reacción se agitó durante 15 min, luego la mezcla se filtró y se lavó con dietil éter para obtener un sólido blanco. Rendimiento del 60% (0.6

g, 3.74 mmol).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, dimetilsulfóxido (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ : 8.06 (s, N-H), 3.66 (s, 2H), 3.26 (s, 2H), como se muestra en la Figura S3.

#### 7.4.2 Síntesis de $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ (BEA = Bromoetilamonio)

En un vial de 20 mL con barra de agitación, se añadió gota a gota una solución metanólica (2 mL) de clorhidrato de 2-bromoetilamonio (0.60 g, 3.74 mmol) a 3 mL de una solución metanólica de  $\text{CuCl}_2$  (0.25 g, 1.9 mmol) con HCl (0.1 mL) a  $-78^\circ\text{C}$  (baño de hielo seco/acetona). Casi de inmediato se obtuvo un material policristalino amarillo de  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ . El producto se recrystalizó con una mezcla de isopropanol y metanol, se lavó con hexano frío (3 x 10 mL) y se dejó al vacío hasta que se secó por completo. Rendimiento 67.4% (0.573 g, 1.25 mmol).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ : 8.06 (s, N-H), 3.66 (t, 2H), 3.26 (t, 2H); IR (ATR):  $\nu = 3078$  (s), 2950 (s), 1250 (ancho), 1224 (ancho), 764 (s), 574  $\text{cm}^{-1}$  (m); QTOF-MS  $m/z$  (%): 102.12 (100)  $[\text{M}^+]$ , 106.94 (39)  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^+]$ , 123.97 (60)  $[\text{C}_2\text{H}_7\text{BrN}^+]$ .

#### 7.4.3 Síntesis de $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ (CEA = Cloroetilamonio)

En un vial de 20 mL con barra de agitación, se añadió gota a gota una solución en metanol (4 mL) de clorhidrato de 2-cloroetilamina (2.1 eq.) a una solución de metanol (3 mL) de  $\text{CuCl}_2$  (1 eq.) con HCl (0.1 mL). Todos los volátiles se eliminaron al vacío a  $50^\circ\text{C}$ , después de lo cual se forma un polvo amarillo de  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ . Los cristales obtenidos se filtraron, se lavaron con hexano frío (3 x 10 mL) y se dejaron al vacío hasta que se secaron por completo.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ : 8.37 (s, N-H), 3.85 (t, 2H), 3.166 (t, 2H); infrarrojos (IR) (ATR):  $\nu = 3010$  (s), 2960 (w), 2909 (s), 1237 (w), 764 (s), 1224 (w), 659  $\text{cm}^{-1}$  (m); QTOF-MS  $m/z$  (%): 80,026 (100)  $[\text{M}^+]$ , 107 (28)  $[\text{M}^+-\text{Na}]$ .

#### 7.4.4 Síntesis de $(\text{YEA})_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ (YEA = CEA o BEA)

Los polvos de perovskita  $(\text{YEA})_2\text{CuCl}_4$ ,  $(\text{YEA})_2\text{CuCl}_3\text{Br}$ ,  $(\text{YEA})_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ ,  $(\text{YEA})_2\text{CuClBr}_3$  y  $(\text{YEA})_2\text{CuBr}_4$  se sintetizaron a partir de disoluciones de etanol. Los precursores CEA·HCl, BEA·HBr,  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{CuBr}_2$  se mezclaron en la estequiometría deseada (se utilizaron 1.05 eq. de precursores orgánicos para asegurar la reacción completa de las sales inorgánicas). Por ejemplo, para obtener un gramo de  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_3\text{Br}$ , se mezclaron CEA·HCl (0.592 g, 5.1 mmol),  $\text{CuCl}_2$  (0.159 g, 1.18 mmol) y  $\text{CuBr}_2$  (0.269 g, 1.20 mmol) en EtOH (3 mL), se agitó durante 2 horas a  $60^\circ\text{C}$  y se dejó cristalizar durante la noche en un baño de hielo. El producto se recuperó por filtración, se secó a  $50^\circ\text{C}$  durante 12 h en un horno de vacío. No se produjo cristalización espontánea de la solución para  $(\text{YEA})_2\text{CuBr}_4$ , que solo se obtuvo después de la evaporación completa del disolvente.

Tabla S2. Cantidades utilizadas para 100 mg de  $(\text{YEA})_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$  (YEA = CEA o BEA).

$\text{CEA}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$				
x	$\text{CuCl}_2$ (mg, mmol)	$\text{CuBr}_2$ (mg, mmol)	$\text{CEA}\cdot\text{HCl}$ (mg, mmol)	$\text{CEA}\cdot\text{HBr}$ (mg, mmol)
0	36 mg (0.27 mmol)	–	66 mg (0.57 mmol)	–
1	32 mg (0.24 mmol)	–	30 mg (0.26 mmol)	41 mg (0.25 mmol)
2	–	49 mg (0.22 mmol)	53 mg (0.46 mmol)	–
3	–	44 mg (0.20 mmol)	24 mg (0.21 mmol)	34 mg (0.21 mmol)
4	–	41 mg (0.18 mmol)	–	62 mg (0.39 mmol)
$\text{BEA}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$				
x	$\text{CuCl}_2$ (mg, mmol)	$\text{CuBr}_2$ (mg, mmol)	$\text{BEA}\cdot\text{HCl}$ (mg, mmol)	$\text{BEA}\cdot\text{HBr}$ (mg, mmol)
0	29 mg (0.21 mmol)	–	85 mg (0.53 mmol)	–
1	26 mg (0.19 mmol)	–	39 mg (0.24 mmol)	49 mg (0.24 mmol)
2	–	41 mg (0.18 mmol)	71 mg (0.44 mmol)	–
3	–	38 mg (0.17 mmol)	33 mg (0.21 mmol)	42 mg (0.20 mmol)
4	–	35 mg (0.16 mmol)	–	78 mg (0.38 mmol)

#### 7.4.5 Películas de perovskitas $(\text{YEA})_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ (YEA = CEA o BEA)

Se preparó una solución de 0.50 mL de perovskita  $\text{A}_2\text{CuCl}_4$  (A = BEA y CEA) en un vial de 4 mL y se disolvió en metanol anhidro usando un mezclador vortex para asegurar la disolución completa.

Las películas de perovskitas se fabricaron mediante *spin-coating* sobre sustratos de cuarzo limpiados previamente (1.5 cm x 2.5 cm), utilizando 50  $\mu\text{L}$  de una solución de 0.50 M recién preparada a 3000 r.p.m. durante 30 s, seguido de un tratamiento térmico a 70 °C.

#### 7.4.6 Digestión de las películas de perovskita

En un vial de 4 mL con barra de agitación magnética, se adicionaron 50 mg de perovskita, 2 mL de metanol y NaOH (1 mL, 1 M, 1:1) en un baño de hielo. Después de agitar la mezcla durante 10 min, se formó un precipitado azul. Se filtró por gravedad para eliminar los sólidos, la fase acuosa junto con el precipitado se extrajo con diclorometano (3 x 2 mL). Después, la fase orgánica restante se secó sobre sulfato de sodio y los volátiles se eliminaron al vacío. Los restos se secan a presión reducida durante 2 horas y se vuelven a disolver en  $\text{DMSO-d}_6$  para su cuantificación.

## 8.0 Información de Soporte

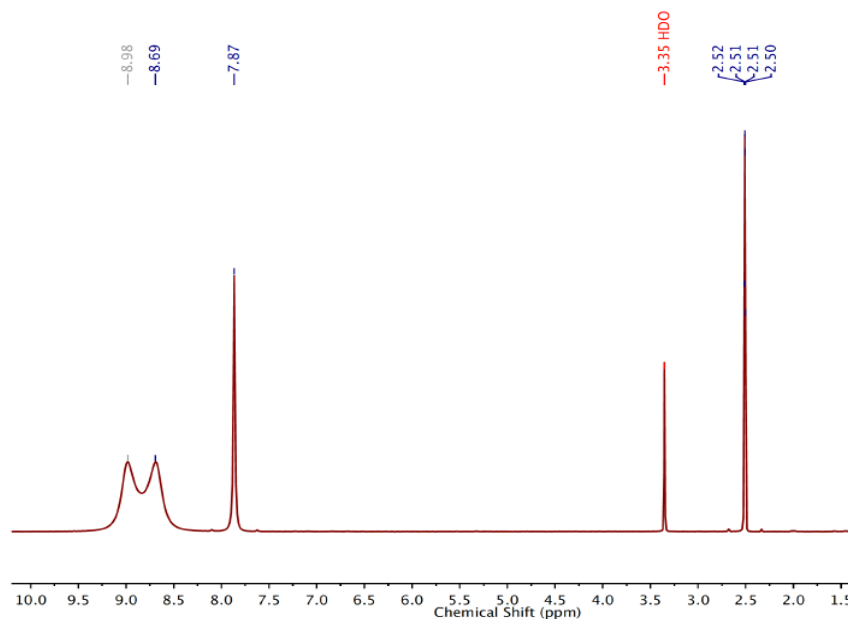


Figura S1. Espectro de  $^1\text{H}$ -NMR de Yoduro de Formamidinio (FAI) en DMSO (400 MHz). Los picos a 8.98, 8.69 ppm corresponden a los protones N-H, mientras que el proton C-H aparece a 7.87 ppm. Los picos centrados en 2.51 y 3.35 ppm son impurezas residuales de DMSO y de agua, respectivamente, del disolvente deuterado.

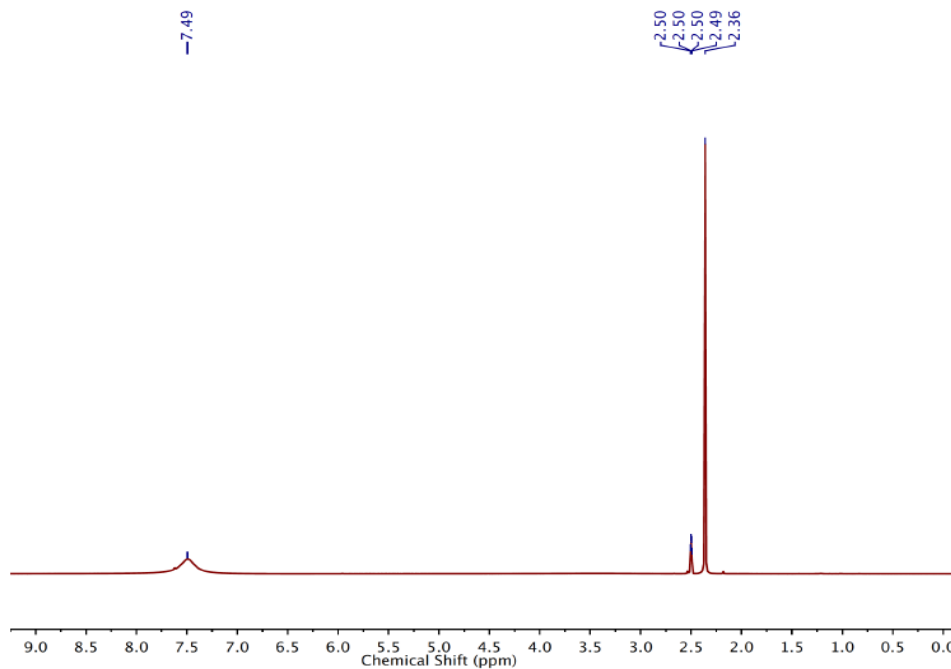


Figura S2. Espectro de  $^1\text{H}$ -NMR del Yoduro de Metilamonio (MAI) en DMSO (400 MHz). Los picos a 7.49 y 2.36 ppm corresponden a protones N-H y C-H respectivamente. Los picos centrados alrededor de 2.5 y 3.36 ppm son impurezas residuales de DMSO y agua, respectivamente, de la solución deuterada.

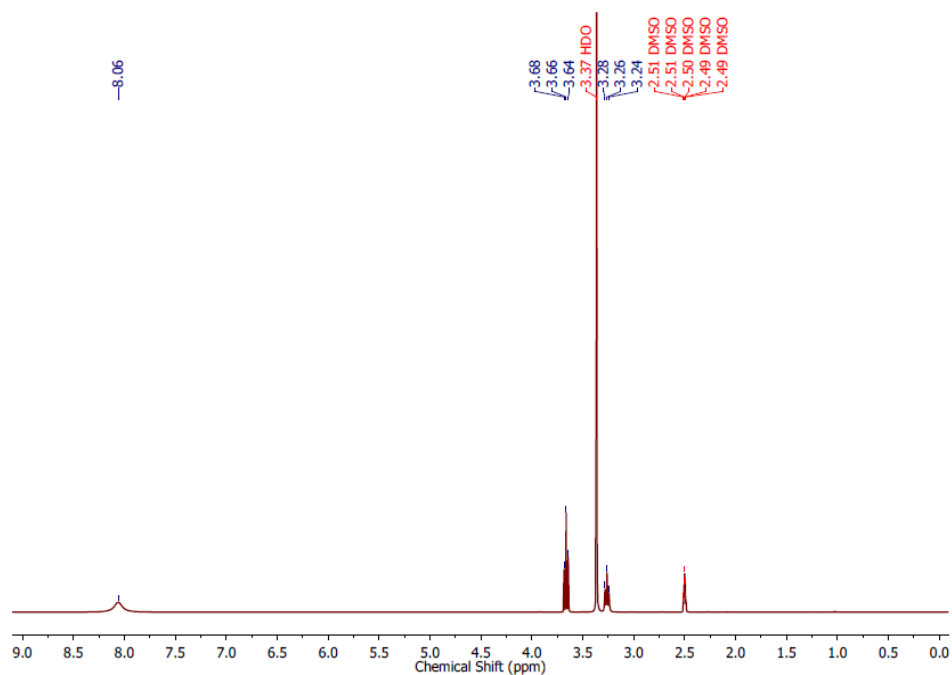


Figura S3. Espectro de  $^1\text{H}$ -NMR del Clorhidrato de 2-Bromoetilamina (BEA·HCl) en DMSO- $d_6$  (400 MHz). El pico a 8.06 ppm corresponde al protón N-H mientras que el protón C-H aparece en 3.66 y 3.26 ppm. Los picos centrados en 2.50 y 3.37 ppm son impurezas de agua y DMSO residuales, respectivamente, del disolvente deuterado.

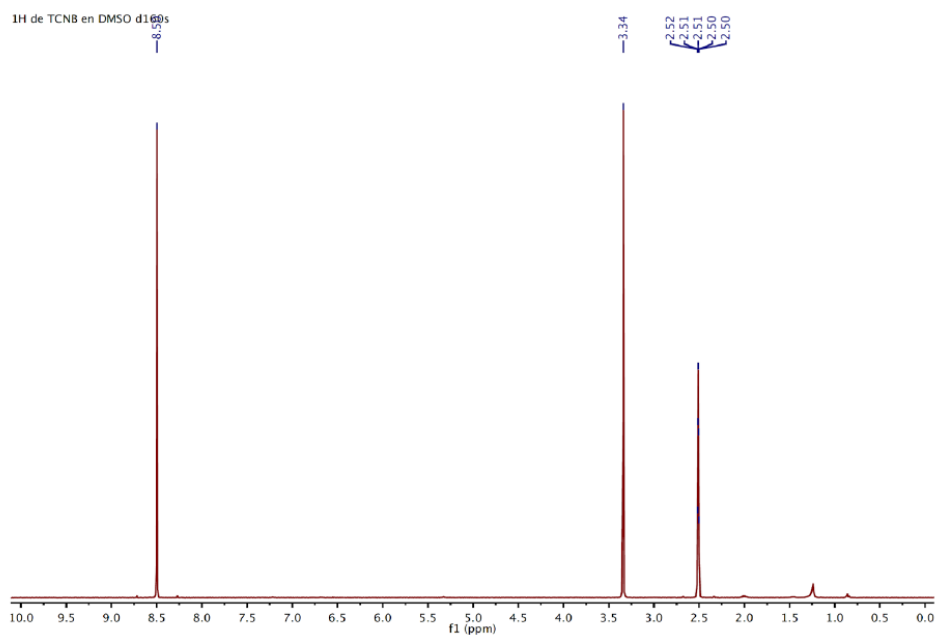


Figura S4. Espectro de  $^1\text{H}$ -NMR de 1,2,4,5-Tetracloro-3-Nitrobenzono (TCNB) en DMSO- $d_6$ . La señal en 8.5 ppm corresponde al protón del enlace C-H del anillo. Las señales centradas alrededor de 2.50 y 3.34 ppm son DMSO- $d_6$  y agua, respectivamente.



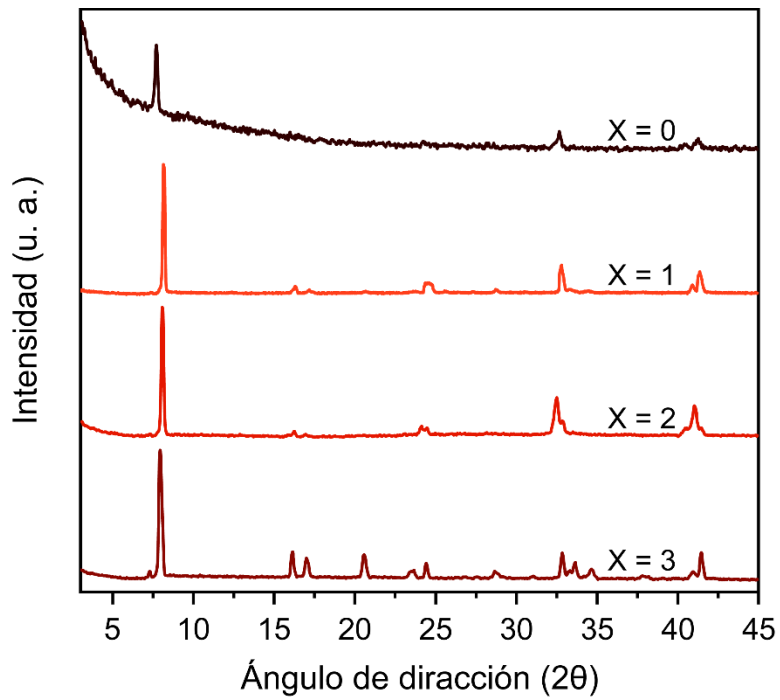


Figura S5. Patrones de difracción de rayos X de polvos de  $(EA)_2CuCl_4Br_{4-x}$  ( $x = 0, 1, 2$  y  $3$ ).

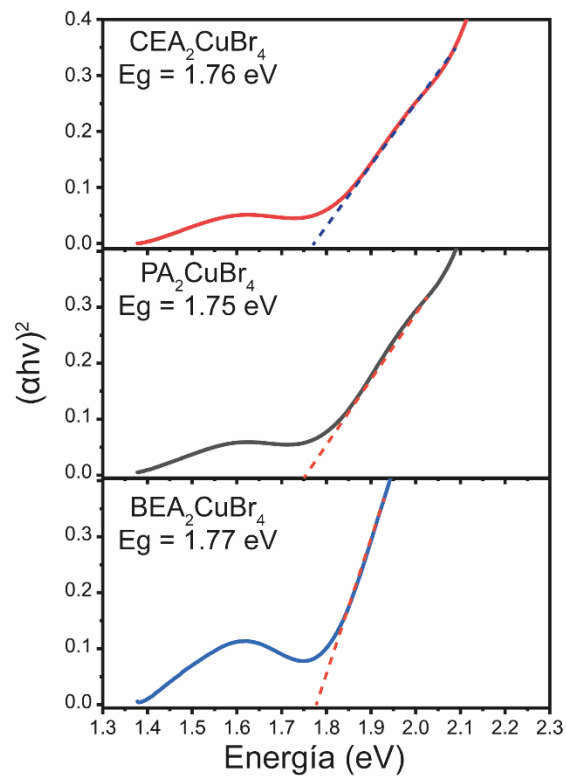


Figura S6. *Bandgap* de  $A_2CuBr_4$  ( $A = PA, BEA, CEA$ ), determinado por el gráfico de Tauc.

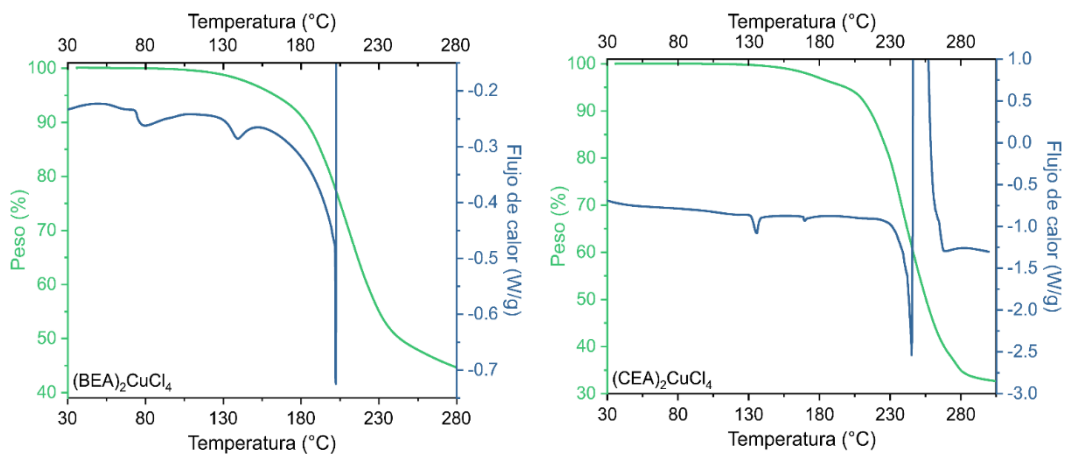


Figura S7. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  (derecha) y  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  (izquierda).

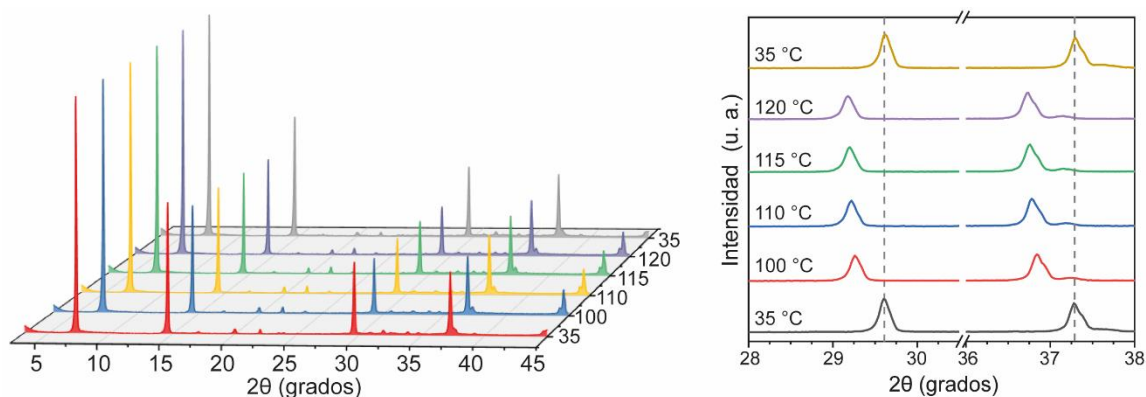


Figura S8. VT - PXRD de la perovskita policristalina  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ . Los patrones no muestran una transición de fase estructural. Solo al observar la expansión de la celda unitaria al aplicar la temperatura, vuelve al mismo patrón de difracción.

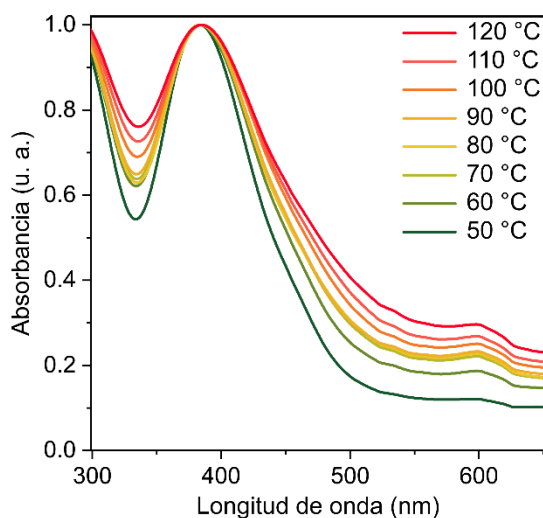


Figura S9. Espectro de absorción UV-Vis para  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  en películas delgadas a temperatura variable. Se observa un ensanchamiento gradual con el cambio de temperatura.

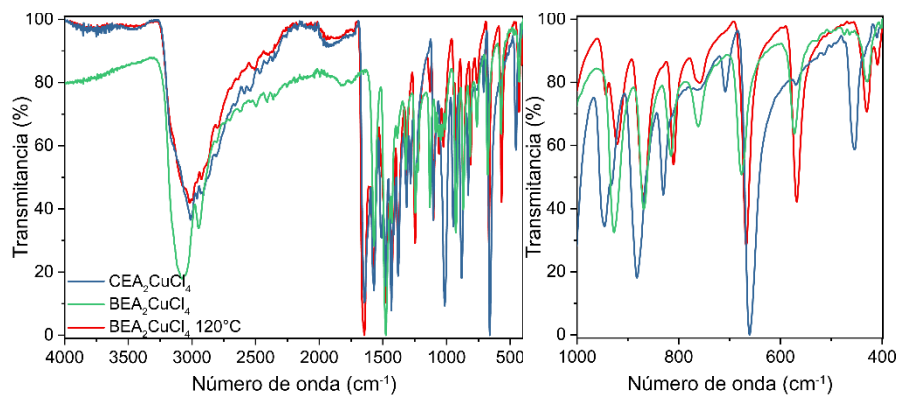


Figura S10. Espectro IR de  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  en azul,  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  en verde y  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  después del tratamiento térmico a  $120^\circ\text{C}$ . en rojo.

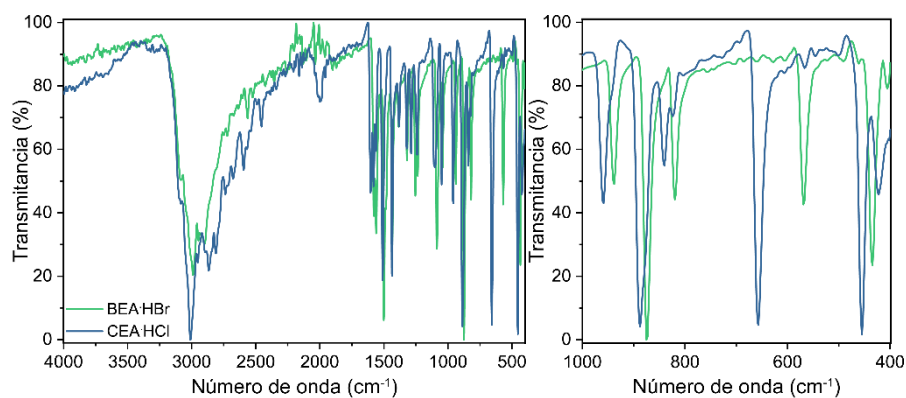


Figura S11. Espectro IR del bromhidrato de 2-bromoetilamonio ( $\text{BEA}\cdot\text{HBr}$ ) y clorhidrato de 2-cloroetilamonio ( $\text{CEA}\cdot\text{HCl}$ ), verificando las vibraciones características C - Br ( $\nu = 570\text{ cm}^{-1}$ ) y C - Cl ( $\nu = 658\text{ cm}^{-1}$ ).

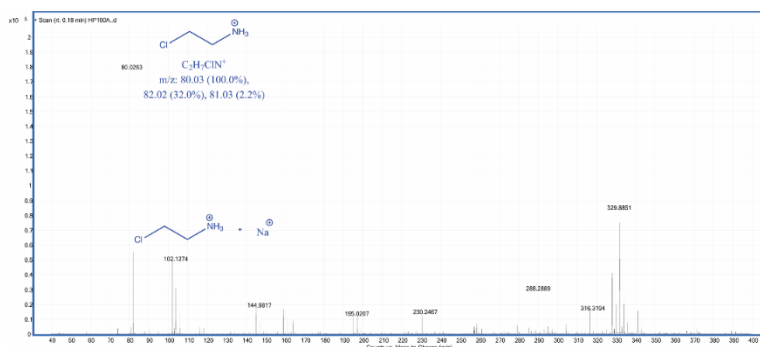


Figura S12. Espectro QTOF / MS / MS de  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ . Los picos de masa más relevantes observados corresponden a la pérdida de  $[\text{CEA}]^+$  ( $m/z = 80.0263$ ) y  $[\text{CEA} + \text{Na}]^+$  ( $m/z = 102.1274$ ) de la parte orgánica de la perovskita.

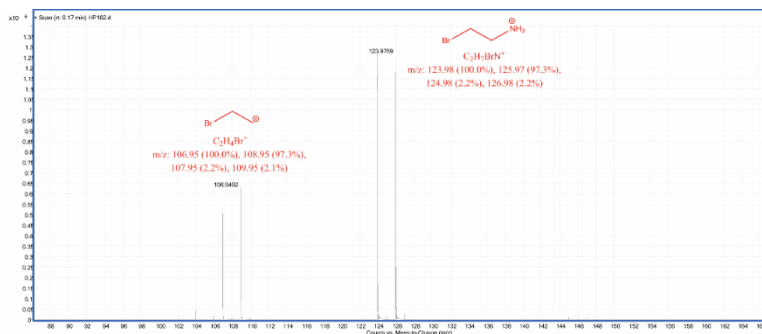


Figura S13. Espectro QTOF / MS / MS de (BEA)<sub>2</sub>CuBr<sub>4</sub>. Los picos de masa observados corresponden a la pérdida de [BEA]<sup>+</sup> (m / z 123,9759) y [BE]<sup>+</sup> (m / z 106,9492) de la parte orgánica de la perovskita. Esta muestra elimina la posibilidad de intercambiar Cl con Br.

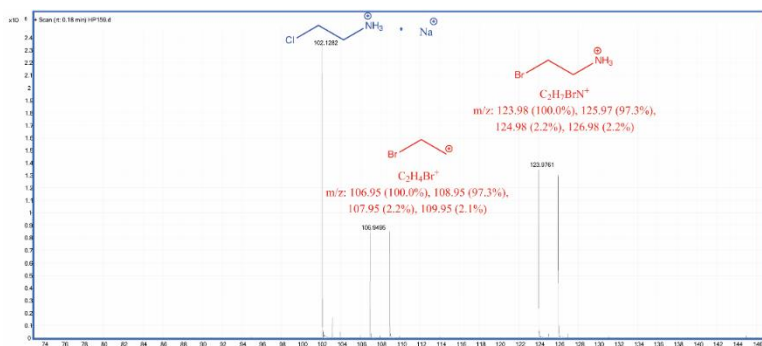


Figura S14. Espectro QTOF / MS / MS de (BEA)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>. Los picos de masa observados corresponden a la pérdida de [CEA + Na]<sup>+</sup> (m / z = 102.13), [BEA]<sup>+</sup> (m / z = 123.98) y [BE]<sup>+</sup> (m / z = 102.13) de la parte orgánica de la perovskita. La presencia de [CEA + Na]<sup>+</sup> confirma que hay un intercambio previo de haluros en la formación de la perovskita

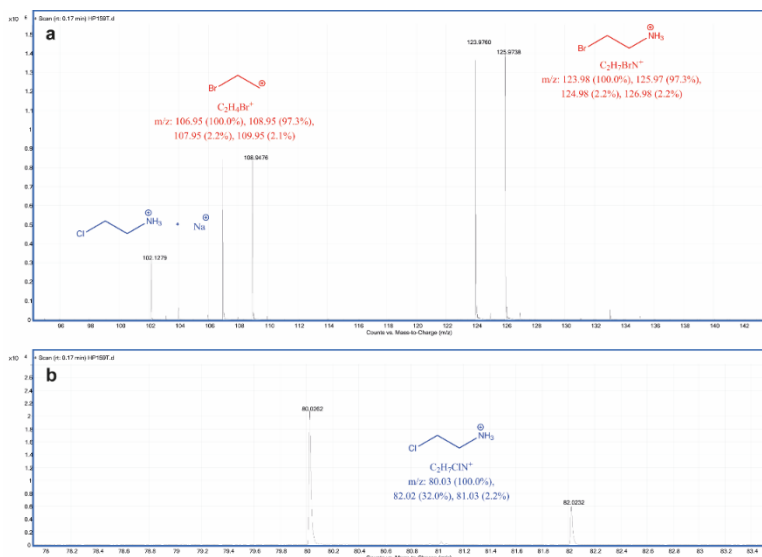


Figura S15. a) Espectro QTOF / MS / MS de H.T. (BEA)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> (120 °C). Los picos de masa observados corresponden a la pérdida de [CEA + Na]<sup>+</sup> (m / z = 102.13), [BEA]<sup>+</sup> (m / z = 123.98) y [BE]<sup>+</sup> (m / z = 102.13) de la parte orgánica de la perovskita. b) Aquí podemos determinar la presencia de [CEA]<sup>+</sup> (m / z = 80.03).

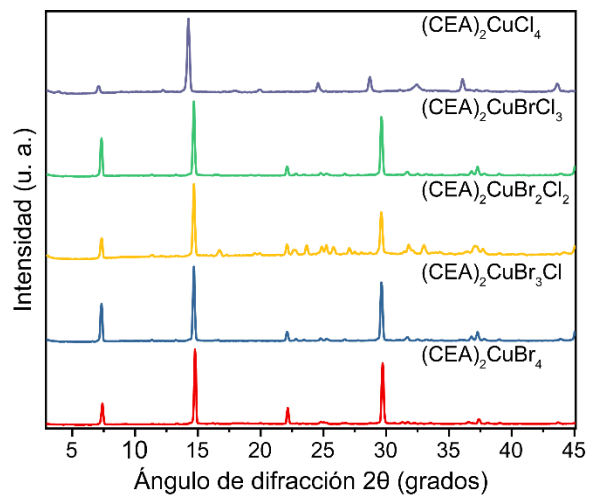


Figura S16. Patrones de difracción de rayos X de polvos de  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4\text{Br}_{4-x}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$  y  $4$ ).

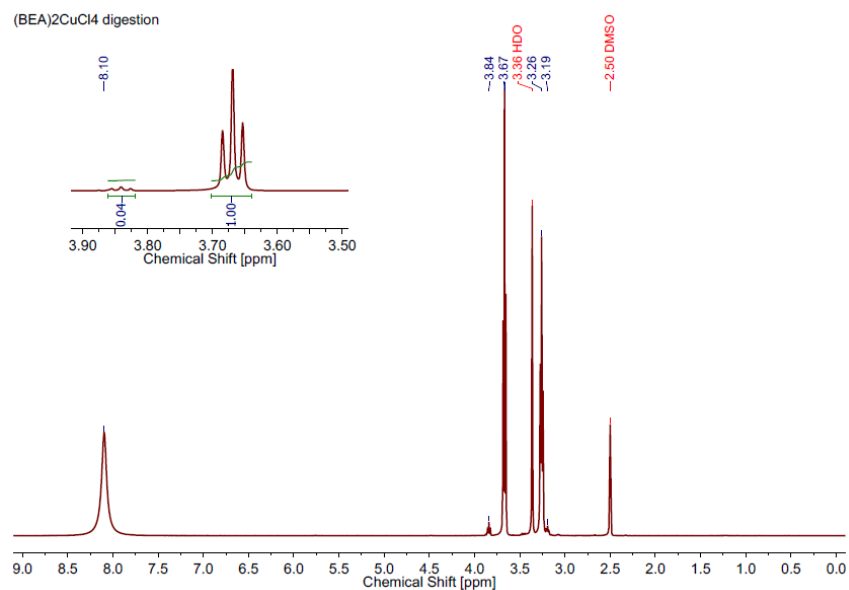


Figura S17. Espectros de  $^1\text{H}$ -NMR en estado líquido de  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  tras la digestión en DMSO (400 MHz). El pico a 8.10 ppm corresponde al protón N-H, mientras que los protones C-H de BEA aparecen a 3.67 y 3.26 ppm, y los de CEA a 3.84 y 3.19 ppm. Los picos centrados en 2.50 y 3.36 ppm son impurezas residuales de DMSO y agua, respectivamente, procedentes del disolvente deuterado de la NMR.

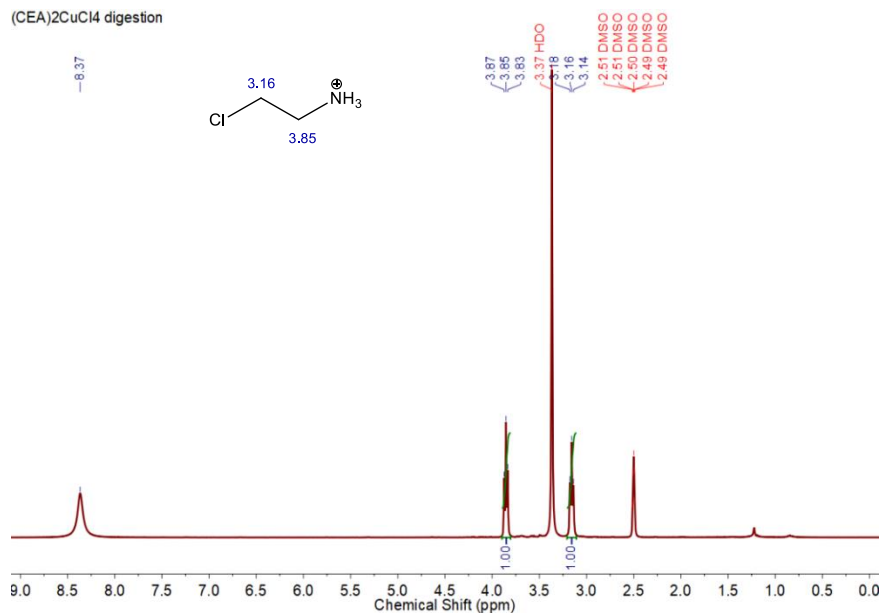


Figura S18. Espectros de <sup>1</sup>H-NMR en estado líquido de (CEA)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> tras la digestión en DMSO (400 MHz). El pico a 8.37 ppm corresponde al protón N-H mientras que el protón C-H aparece a 3.85 y 3.16 ppm. Los picos centrados en 2.50 y 3.37 ppm son impurezas residuales de DMSO y agua, respectivamente, procedentes del disolvente deuterado de la NMR.

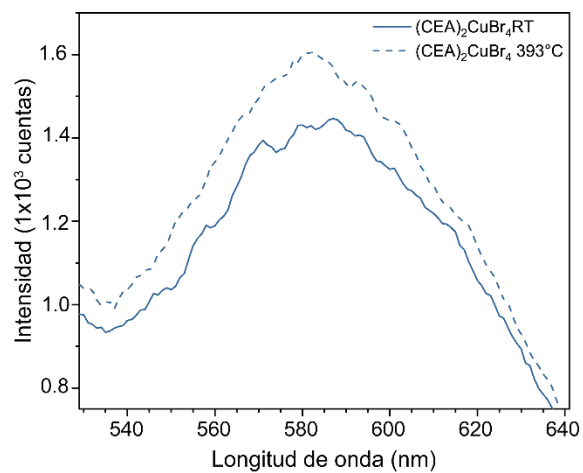


Figura S19. Espectro de fotoluminiscencia de (CEA)<sub>2</sub>CuBr<sub>4</sub> a temperatura ambiente y 120 °C, línea y punteado, respectivamente.

## 9.0 Referencias

- (1) Gao, F.; Wu, T.; Zhang, J.; Hu, A.; Meehl, G. A. Shortened Duration of Global Warming Slowdowns with Elevated Greenhouse Gas Emissions. *Journal of Meteorological Research* 2021, *35* (2), 225–237. <https://doi.org/10.1007/s13351-021-0134-y>.
- (2) Hope, A. P.; Canty, T. P.; Salawitch, R. J.; Tribett, W. R.; Bennett, B. F. *Forecasting Global Warming*; 2017. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-46939-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-46939-3_2).
- (3) Hollaway, L. C. *Sustainable Energy Production: Key Material Requirements*; 2013. <https://doi.org/10.1533/9780857098641.4.705>.
- (4) Salame, P. H.; Pawade, V. B.; Bhanvase, B. A. Engineered Nanomaterials for Renewable Energy. In *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*; Elsevier, 2018; pp 829–845. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00047-X>.
- (5) IEA. Global energy intensity, 1990 compared to 2018 <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-energy-intensity-1990-compared-to-2018>.
- (6) IEA. Solar PV <https://www.iea.org/reports/solar-pv>.
- (7) Correa-Baena, J. P.; Saliba, M.; Buonassisi, T.; Grätzel, M.; Abate, A.; Tress, W.; Hagfeldt, A. Promises and Challenges of Perovskite Solar Cells. *Science* 2017, *358* (6364), 739–744. <https://doi.org/10.1126/science.aam6323>.
- (8) Conings, B.; Drijkoningen, J.; Gauquelin, N.; Babayigit, A.; D’Haen, J.; D’Olieslaeger, L.; Ethirajan, A.; Verbeeck, J.; Manca, J.; Mosconi, E.; de Angelis, F.; Boyen, H. G. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Advanced Energy Materials* 2015, *5* (15), 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500477>.
- (9) Green, M. A.; Ho-Baillie, A. Perovskite Solar Cells: The Birth of a New Era in Photovoltaics. *ACS Energy Letters* 2017, *2* (4), 822–830. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00137>.
- (10) Ibn-Mohammed, T.; Koh, S. C. L.; Reaney, I. M.; Acquaye, A.; Schileo, G.; Mustapha, K. B.; Greenough, R. Perovskite Solar Cells: An Integrated Hybrid Lifecycle Assessment and Review in Comparison with Other Photovoltaic Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, *80* (November 2015), 1321–1344. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.095>.
- (11) Ansari, M. I. H.; Qurashi, A.; Nazeeruddin, M. K. Frontiers, Opportunities, and Challenges in Perovskite Solar Cells: A Critical Review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2018, *35*, 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.002>.

- (12) Stranks, S. D.; Snaith, H. J. Metal–Halide Perovskites for Photovoltaic and Light–Emitting Devices. *Nature Nanotechnology* 2015, 10 (5), 391–402. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.90>.
- (13) Correa–Baena, J. P.; Abate, A.; Saliba, M.; Tress, W.; Jesper Jacobsson, T.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. The Rapid Evolution of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Energy and Environmental Science* 2017, 10 (3), 710–727. <https://doi.org/10.1039/c6ee03397k>.
- (14) NREL. Best Research–Cell Efficiency Chart <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- (15) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible–Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131 (17), 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- (16) Snaith, H. J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low–Cost, High–Efficiency Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2013, 4 (21), 3623–3630. <https://doi.org/10.1021/jz4020162>.
- (17) Liang, L.; Gao, P. Lead–Free Hybrid Perovskite Absorbers for Viable Application: Can We Eat the Cake and Have It Too? *Advanced Science* 2018, 5 (2). <https://doi.org/10.1002/advs.201700331>.
- (18) Dang, Y.; Ju, D.; Wang, L.; Tao, X. Recent Progress in the Synthesis of Hybrid Halide Perovskite Single Crystals. *CrystEngComm* 2016, 18 (24), 4476–4484. <https://doi.org/10.1039/c6ce00655h>.
- (19) Saparov, B.; Mitzi, D. B. Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chemical Reviews* 2016, 116 (7), 4558–4596. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00715>.
- (20) Fan, Z.; Sun, K.; Wang, J. Perovskites for Photovoltaics: A Combined Review of Organic–Inorganic Halide Perovskites and Ferroelectric Oxide Perovskites. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 3 (37), 18809–18828. <https://doi.org/10.1039/c5ta04235f>.
- (21) Kovalenko, M. v.; Protesescu, L.; Bodnarchuk, M. I. Properties and Potential Optoelectronic Applications of Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Science* 2017, 358 (6364), 745–750. <https://doi.org/10.1126/science.aam7093>.
- (22) Huang, J.; Yuan, Y.; Shao, Y.; Yan, Y. Understanding the Physical Properties of Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications. *Nature Reviews Materials* 2017, 2. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.42>.
- (23) Dunlap–Shohl, W. A.; Zhou, Y.; Padture, N. P.; Mitzi, D. B. Synthetic Approaches for Halide Perovskite Thin Films. *Chemical Reviews* 2019, 119 (5), 3193–3295. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00318>.
- (24) Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead–Halide Compounds (5). *ECS Meeting Abstracts* 2007. <https://doi.org/10.1149/ma2007-02/8/352>.



- (25) Im, J. H.; Lee, C. R.; Lee, J. W.; Park, S. W.; Park, N. G. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale* 2011, *3* (10), 4088–4093. <https://doi.org/10.1039/c1nr10867k>.
- (26) Kim, H. S.; Lee, C. R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Park, N. G. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports* 2012, *2* (1), 591. <https://doi.org/10.1038/srep00591>.
- (27) Miyata, A.; Mitoglu, A.; Plochocka, P.; Portugall, O.; Wang, J. T. W.; Stranks, S. D.; Snaith, H. J.; Nicholas, R. J. Direct Measurement of the Exciton Binding Energy and Effective Masses for Charge Carriers in Organic-Inorganic Tri-Halide Perovskites. *Nature Physics* 2015, *11* (7), 582–587. <https://doi.org/10.1038/nphys3357>.
- (28) Kraut, E. A.; Grant, R. W.; Waldrop, J. R.; Kowalczyk, S. P. Semiconductor Core-Level to Valence-Band Maximum Binding-Energy Differences: Precise Determination by x-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Physical Review B* 1983, *28* (4), 1965–1977. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1965>.
- (29) Brenner, T. M.; Egger, D. A.; Kronik, L.; Hodes, G.; Cahen, D. Hybrid Organic – Inorganic Perovskites: Low-Cost Semiconductors with Intriguing Charge-Transport Properties. *Nature Reviews Materials* 2016, *1* (1). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.7>.
- (30) Manser, J. S.; Christians, J. A.; Kamat, P. v. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chemical Reviews* 2016, *116* (21), 12956–13008. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00136>.
- (31) Egger, D. A.; Bera, A.; Cahen, D.; Hodes, G.; Kirchartz, T.; Kronik, L.; Lovrincic, R.; Rappe, A. M.; Reichman, D. R.; Yaffe, O. What Remains Unexplained about the Properties of Halide Perovskites? *Advanced Materials* 2018, *30* (20), 1800691. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201800691>.
- (32) Cui, P.; Wei, D.; Ji, J.; Huang, H.; Jia, E.; Dou, S.; Wang, T.; Wang, W.; Li, M. Planar p-n Homojunction Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 21.3%. *Nature Energy* 2019, *4* (2), 150–159. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0324-8>.
- (33) Palazon, F.; Pérez-del-Rey, D.; Dänekamp, B.; Dreessen, C.; Sessolo, M.; Boix, P. P.; Bolink, H. J. Room-Temperature Cubic Phase Crystallization and High Stability of Vacuum-Deposited Methylammonium Lead Triiodide Thin Films for High-Efficiency Solar Cells. *Advanced Materials* 2019, *31* (39), 1902692. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201902692>.
- (34) Whitfield, P. S.; Herron, N.; Guise, W. E.; Page, K.; Cheng, Y. Q.; Milas, I.; Crawford, M. K. Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide. *Scientific Reports* 2016, *6* (October), 1–16. <https://doi.org/10.1038/srep35685>.

- (35) Ganose, A. M.; Savory, C. N.; Scanlon, D. O. Beyond Methylammonium Lead Iodide: Prospects for the Emergent Field of Ns<sub>2</sub> Containing Solar Absorbers. *Chemical Communications* 2017, *53* (1), 20–44. <https://doi.org/10.1039/c6cc06475b>.
- (36) Wang, X.; Meng, W.; Liao, W.; Wang, J.; Xiong, R.-G.; Yan, Y. Atomistic Mechanism of Broadband Emission in Metal Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2019, *10* (3), 501–506. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b03717>.
- (37) Yin, W. J.; Yang, J. H.; Kang, J.; Yan, Y.; Wei, S. H. Halide Perovskite Materials for Solar Cells: A Theoretical Review. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, *3* (17), 8926–8942. <https://doi.org/10.1039/c4ta05033a>.
- (38) Frolova, L. A.; Dremova, N. N.; Troshin, P. A. The Chemical Origin of the P-Type and n-Type Doping Effects in the Hybrid Methylammonium–Lead Iodide (MAPbI<sub>3</sub>) Perovskite Solar Cells. *Chemical Communications* 2015, *51* (80), 14917–14920. <https://doi.org/10.1039/c5cc05205j>.
- (39) Saliba, M.; Correa–Baena, J. P.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Abate, A. Perovskite Solar Cells: From the Atomic Level to Film Quality and Device Performance. *Angewandte Chemie – International Edition* 2018, *57* (10), 2554–2569. <https://doi.org/10.1002/anie.201703226>.
- (40) Babayigit, A.; Duy Thanh, D.; Ethirajan, A.; Manca, J.; Muller, M.; Boyen, H.-G.; Conings, B. Assessing the Toxicity of Pb- and Sn-Based Perovskite Solar Cells in Model Organism Danio Rerio. *Scientific Reports* 2016, *6* (1), 18721. <https://doi.org/10.1038/srep18721>.
- (41) Snaith, H. J. Present Status and Future Prospects of Perovskite Photovoltaics. *Nature Materials* 2018, *17* (5), 372–376. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0071-z>.
- (42) Bisquert, J.; Juarez–Perez, E. J. The Causes of Degradation of Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2019, *10* (19), 5889–5891. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b00613>.
- (43) Zhang, Y.; Kirs, A.; Ambroz, F.; Lin, C. T.; Bati, A. S. R.; Parkin, I. P.; Shapter, J. G.; Batmunkh, M.; Macdonald, T. J. Ambient Fabrication of Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells. *Small Methods* 2020, *2000744*, 1–40. <https://doi.org/10.1002/smt.202000744>.
- (44) Li, B.; Li, Y.; Zheng, C.; Gao, D.; Huang, W. Advancements in the Stability of Perovskite Solar Cells: Degradation Mechanisms and Improvement Approaches. *RSC Advances* 2016, *6* (44), 38079–38091. <https://doi.org/10.1039/C5RA27424A>.
- (45) Abate, A. Perovskite Solar Cells Go Lead Free. *Joule* 2017, *1* (4), 659–664. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.09.007>.

- (46) Lyu, M.; Yun, J. H.; Chen, P.; Hao, M.; Wang, L. Addressing Toxicity of Lead: Progress and Applications of Low-Toxic Metal Halide Perovskites and Their Derivatives. *Advanced Energy Materials* 2017, 7 (15). <https://doi.org/10.1002/aenm.201602512>.
- (47) Gu, S.; Lin, R.; Han, Q.; Gao, Y.; Tan, H.; Zhu, J. Tin and Mixed Lead–Tin Halide Perovskite Solar Cells: Progress and Their Application in Tandem Solar Cells. *Advanced Materials* 2020, 32 (27), 1907392. <https://doi.org/10.1002/adma.201907392>.
- (48) Shao, S.; Liu, J.; Portale, G.; Fang, H.–H.; Blake, G. R.; ten Brink, G. H.; Koster, L. J. A.; Loi, M. A. Highly Reproducible Sn–Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9% Efficiency. *Advanced Energy Materials* 2018, 8 (4), 1702019. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.201702019>.
- (49) Lou, L.; Liu, T.; Xiao, J.; Xiao, S.; Long, X.; Zheng, S.; Yang, S. Controlling Apparent Coordinated Solvent Number in the Perovskite Intermediate Phase Film for Developing Large–Area Perovskite Solar Modules. *Energy Technology* 2019. <https://doi.org/10.1002/ente.201900972>.
- (50) Berhe, T. A.; Su, W. N.; Chen, C. H.; Pan, C. J.; Cheng, J. H.; Chen, H. M.; Tsai, M. C.; Chen, L. Y.; Dubale, A. A.; Hwang, B. J. Organometal Halide Perovskite Solar Cells: Degradation and Stability. *Energy and Environmental Science* 2016, 9 (2), 323–356. <https://doi.org/10.1039/c5ee02733k>.
- (51) Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J. Y.; Domanski, K.; Correa–Baena, J. P.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Cesium–Containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy and Environmental Science* 2016, 9 (6), 1989–1997. <https://doi.org/10.1039/c5ee03874j>.
- (52) Seok, Y. W.; Hong, N. J.; Joong, J. N.; Chan, K. Y.; Seungchan, R.; Jangwon, S.; Il, S. S. High–Performance Photovoltaic Perovskite Layers Fabricated through Intramolecular Exchange. *Science* 2015, 348 (6240), 1234–1237. <https://doi.org/10.1126/science.aaa9272>.
- (53) Christians, J. A.; Schulz, P.; Tinkham, J. S.; Schloemer, T. H.; Harvey, S. P.; Tremolet De Villers, B. J.; Sellinger, A.; Berry, J. J.; Luther, J. M. Tailored Interfaces of Unencapsulated Perovskite Solar Cells for >1,000 Hour Operational Stability. *Nature Energy* 2018, 3 (1), 68–74. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0067-y>.
- (54) Abdi–Jalebi, M.; Andaji–Garmaroudi, Z.; Pearson, A. J.; Divitini, G.; Cacovich, S.; Philippe, B.; Rensmo, H.; Ducati, C.; Friend, R. H.; Stranks, S. D. Potassium– and Rubidium–Passivated Alloyed Perovskite Films: Optoelectronic Properties and Moisture Stability. *ACS Energy Letters* 2018, 3 (11), 2671–2678. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b01504>.
- (55) Wang, Z.; Lin, Q.; Chmiel, F. P.; Sakai, N.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Efficient Ambient–Air–Stable Solar Cells with 2D–3D Heterostructured Butylammonium–Caesium–Formamidinium Lead Halide Perovskites. *Nature Energy* 2017, 2 (9), 17135. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.135>.

- (56) Domanski, K.; Alharbi, E. A.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Tress, W. Systematic Investigation of the Impact of Operation Conditions on the Degradation Behaviour of Perovskite Solar Cells. *Nature Energy* 2018, 3 (1), 61–67. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0060-5>.
- (57) Wong–Stringer, M.; Game, O. S.; Smith, J. A.; Routledge, T. J.; Alqurashy, B. A.; Freestone, B. G.; Parnell, A. J.; Vaenas, N.; Kumar, V.; Alawad, M. O. A.; Iraqi, A.; Rodenburg, C.; Lidzey, D. G. High–Performance Multilayer Encapsulation for Perovskite Photovoltaics. *Advanced Energy Materials* 2018, 8 (24), 1801234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.201801234>.
- (58) Ono, L. K.; Juarez–Perez, E. J.; Qi, Y. Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2017, 9 (36), 30197–30246. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06001>.
- (59) Jin, S. Can We Find the Perfect A–Cations for Halide Perovskites? *ACS Energy Letters* 2021, 6 (9), 3386–3389. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c01806>.
- (60) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. il. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High–Performance Solar Cells. *Nature* 2015, 517 (7535), 476–480. <https://doi.org/10.1038/nature14133>.
- (61) Hautzinger, M. P.; Pan, D.; Pigg, A. K.; Fu, Y.; Morrow, D. J.; Leng, M.; Kuo, M.–Y.; Spitha, N.; Lafayette, D. P.; Kohler, D. D.; Wright, J. C.; Jin, S. Band Edge Tuning of Two–Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskites by A Cation Size Revealed through Nanoplates. *ACS Energy Letters* 2020, 5 (5), 1430–1437. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c00450>.
- (62) Fu, Y.; Hautzinger, M. P.; Luo, Z.; Wang, F.; Pan, D.; Aristov, M. M.; Guzei, I. A.; Pan, A.; Zhu, X.; Jin, S. Incorporating Large A Cations into Lead Iodide Perovskite Cages: Relaxed Goldschmidt Tolerance Factor and Impact on Exciton–Phonon Interaction. *ACS Central Science* 2019, 5 (8), 1377–1386. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00367>.
- (63) Fu, Y.; Jiang, X.; Li, X.; Traore, B.; Spanopoulos, I.; Katan, C.; Even, J.; Kanatzidis, M. G.; Harel, E. Cation Engineering in Two–Dimensional Ruddlesden–Popper Lead Iodide Perovskites with Mixed Large A–Site Cations in the Cages. *Journal of the American Chemical Society* 2020, 142 (8), 4008–4021. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13587>.
- (64) Knight, A. J.; Borchert, J.; Oliver, R. D. J.; Patel, J. B.; Radaelli, P. G.; Snaith, H. J.; Johnston, M. B.; Herz, L. M. Halide Segregation in Mixed–Halide Perovskites: Influence of A–Site Cations. *ACS Energy Letters* 2021, 6 (2), 799–808. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c02475>.
- (65) Walsh, A. Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic – Inorganic Halide Perovskites. 2015. <https://doi.org/10.1021/jp512420b>.
- (66) Travis, W.; Glover, E. N. K.; Bronstein, H.; Scanlon, D. O.; Palgrave, R. G. On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: A Revised System. *Chemical Science* 2016, 7 (7), 4548–4556. <https://doi.org/10.1039/C5SC04845A>.

- (67) Han, G.; Hadi, H. D.; Bruno, A.; Kulkarni, S. A.; Koh, T. M.; Wong, L. H.; Soci, C.; Mathews, N.; Zhang, S.; Mhaisalkar, S. G. Additive Selection Strategy for High Performance Perovskite Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C* 2018, *122* (25), 13884–13893. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00980>.
- (68) Aharon, S.; Dymshits, A.; Rotem, A.; Etgar, L. Temperature Dependence of Hole Conductor Free Formamidinium Lead Iodide Perovskite Based Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, *3* (17), 9171–9178. <https://doi.org/10.1039/c4ta05149a>.
- (69) Choi, H.; Jeong, J.; Kim, H.-B.; Kim, S.; Walker, B.; Kim, G.-H.; Kim, J. Y. Cesium-Doped Methylammonium Lead Iodide Perovskite Light Absorber for Hybrid Solar Cells. *Nano Energy* 2014, *7*, 80–85. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.04.017>.
- (70) Binek, A.; Hanusch, F. C.; Docampo, P.; Bein, T. Stabilization of the Trigonal High-Temperature Phase of Formamidinium Lead Iodide. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2015, *6* (7), 1249–1253. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00380>.
- (71) Liu, J.; Shirai, Y.; Yang, X.; Yue, Y.; Chen, W.; Wu, Y.; Islam, A.; Han, L. High-Quality Mixed-Organic-Cation Perovskites from a Phase-Pure Non-Stoichiometric Intermediate (FAI)<sub>1-x</sub>PbI<sub>2</sub> for Solar Cells. *Advanced Materials* 2015, *27* (33), 4918–4923. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201501489>.
- (72) Pellet, N.; Gao, P.; Gregori, G.; Yang, T.-Y.; Nazeeruddin, M. K.; Maier, J.; Grätzel, M. Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting. *Angewandte Chemie International Edition* 2014, *53* (12), 3151–3157. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201309361>.
- (73) Ji, F.; Wang, L.; Pang, S.; Gao, P.; Xu, H.; Xie, G.; Zhang, J.; Cui, G. A Balanced Cation Exchange Reaction toward Highly Uniform and Pure Phase FA<sub>1-x</sub>MA<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Films. *Journal of Materials Chemistry A* 2016, *4* (37), 14437–14443. <https://doi.org/10.1039/C6TA05727F>.
- (74) Li, X.; Yang, J.; Jiang, Q.; Chu, W.; Zhang, D.; Zhou, Z.; Ren, Y.; Xin, J. Enhanced Photovoltaic Performance and Stability in Mixed-Cation Perovskite Solar Cells via Compositional Modulation. *Electrochimica Acta* 2017, *247*, 460–467. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.040>.
- (75) Yi, C.; Luo, J.; Meloni, S.; Boziki, A.; Ashari-Astani, N.; Grätzel, C.; Zakeeruddin, S. M.; Röthlisberger, U.; Grätzel, M. Entropic Stabilization of Mixed A-Cation ABX<sub>3</sub> Metal Halide Perovskites for High Performance Perovskite Solar Cells. *Energy & Environmental Science* 2016, *9* (2), 656–662. <https://doi.org/10.1039/C5EE03255E>.
- (76) Niu, G.; Li, W.; Li, J.; Liang, X.; Wang, L. Enhancement of Thermal Stability for Perovskite Solar Cells through Cesium Doping. *RSC Advances* 2017, *7* (28), 17473–17479. <https://doi.org/10.1039/C6RA28501E>.

- (77) Tang, M.-C.; Fan, Y.; Barrit, D.; Chang, X.; Dang, H. X.; Li, R.; Wang, K.; Smilgies, D.-M.; Liu, S. (Frank); de Wolf, S.; Anthopoulos, T. D.; Zhao, K.; Amassian, A. Ambient Blade Coating of Mixed Cation, Mixed Halide Perovskites without Dripping: In Situ Investigation and Highly Efficient Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A* 2020, *8* (3), 1095–1104. <https://doi.org/10.1039/C9TA12890E>.
- (78) Jung, K.; Oh, K.; Kim, D. H.; Choi, J. W.; Kim, K. C.; Lee, M.-J. Ambient–Air Fabrication of Stable Mixed Cation Perovskite Planar Solar Cells with Efficiencies Exceeding 22% Using a Synergistic Mixed Antisolvent with Complementary Properties. *Nano Energy* 2021, *89*, 106387. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106387>.
- (79) Ma, Z.; Huang, D.; Liu, Q.; Yan, G.; Xiao, Z.; Chen, D.; Zhao, J.; Xiang, Y.; Peng, C.; Li, H.; Zhang, M.; Zhang, W.; Duan, L.; Huang, Y. Excess PbI<sub>2</sub> Evolution for Triple–Cation Based Perovskite Solar Cells with 21.9% Efficiency. *Journal of Energy Chemistry* 2022, *66*, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.07.030>.
- (80) Jung, E. H.; Jeon, N. J.; Park, E. Y.; Moon, C. S.; Shin, T. J.; Yang, T.-Y.; Noh, J. H.; Seo, J. Efficient, Stable and Scalable Perovskite Solar Cells Using Poly(3–Hexylthiophene). *Nature* 2019, *567* (7749), 511–515. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1036-3>.
- (81) Krishna, A.; Zhang, H.; Zhou, Z.; Gallet, T.; Dankl, M.; Ouellette, O.; Eickemeyer, F. T.; Fu, F.; Sanchez, S.; Mensi, M.; Zakeeruddin, S. M.; Rothlisberger, U.; Manjunatha Reddy, G. N.; Redinger, A.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. Nanoscale Interfacial Engineering Enables Highly Stable and Efficient Perovskite Photovoltaics. *Energy & Environmental Science* 2021, *14* (10), 5552–5562. <https://doi.org/10.1039/d1ee02454j>.
- (82) Yoo, J. J.; Seo, G.; Chua, M. R.; Park, T. G.; Lu, Y.; Rotermund, F.; Kim, Y. K.; Moon, C. S.; Jeon, N. J.; Correa–Baena, J. P.; Bulović, V.; Shin, S. S.; Bawendi, M. G.; Seo, J. Efficient Perovskite Solar Cells via Improved Carrier Management. *Nature* 2021, *590* (7847), 587–593. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03285-w>.
- (83) Kogo, A.; Sanehira, Y.; Numata, Y.; Ikegami, M.; Miyasaka, T. Amorphous Metal Oxide Blocking Layers for Highly Efficient Low–Temperature Brookite TiO<sub>2</sub>–Based Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2018, *10* (3), 2224–2229. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16662>.
- (84) Koh, T. M.; Fu, K.; Fang, Y.; Chen, S.; Sum, T. C.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G.; Boix, P. P.; Baikie, T. Formamidinium–Containing Metal–Halide: An Alternative Material for Near–IR Absorption Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014, *118* (30), 16458–16462. <https://doi.org/10.1021/jp411112k>.
- (85) Krückemeier, L.; Rau, U.; Stolterfoht, M.; Kirchartz, T. How to Report Record Open–Circuit Voltages in Lead–Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* 2020, *10* (1). <https://doi.org/10.1002/aenm.201902573>.
- (86) Zhang, Y.; Seo, S.; Lim, S. Y.; Kim, Y.; Kim, S.-G.; Lee, D.-K.; Lee, S.-H.; Shin, H.; Cheong, H.; Park, N.-G. Achieving Reproducible and High–Efficiency (>21%) Perovskite

- Solar Cells with a Presynthesized FAPbI<sub>3</sub> Powder. *ACS Energy Letters* 2020, 5 (2), 360–366. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02348>.
- (87) Li, Z.; Zhou, F.; Wang, Q.; Ding, L.; Jin, Z. Approaches for Thermodynamically Stabilized CsPbI<sub>3</sub> Solar Cells. *Nano Energy* 2020, 71, 104634. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104634>.
- (88) Wang, Y.; Liu, X.; Zhang, T.; Wang, X.; Kan, M.; Shi, J.; Zhao, Y. The Role of Dimethylammonium Iodide in CsPbI<sub>3</sub> Perovskite Fabrication: Additive or Dopant? *Angewandte Chemie International Edition* 2019, 58 (46), 16691–16696. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201910800>.
- (89) Arabpour Roghabadi, F.; Alidaei, M.; Mousavi, S. M.; Ashjari, T.; Tehrani, A. S.; Ahmadi, V.; Sadrameli, S. M. Stability Progress of Perovskite Solar Cells Dependent on the Crystalline Structure: From 3D ABX<sub>3</sub> to 2D Ruddlesden–Popper Perovskite Absorbers. *Journal of Materials Chemistry A* 2019, 7 (11), 5898–5933. <https://doi.org/10.1039/c8ta10444a>.
- (90) Fedotova, M. v; Kruchinin, S. E. Hydration of Methylamine and Methylammonium Ion: Structural and Thermodynamic Properties from the Data of the Integral Equation Method in the RISM Approximation. *Russian Chemical Bulletin* 2012, 61 (2), 240–247. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0034-5>.
- (91) Wu, X.; Jiang, Y.; Chen, C.; Guo, J.; Kong, X.; Feng, Y.; Wu, S.; Gao, X.; Lu, X.; Wang, Q.; Zhou, G.; Chen, Y.; Liu, J. M.; Kempa, K.; Gao, J. Stable Triple Cation Perovskite Precursor for Highly Efficient Perovskite Solar Cells Enabled by Interaction with 18C6 Stabilizer. *Advanced Functional Materials* 2020, 30 (6). <https://doi.org/10.1002/adfm.201908613>.
- (92) Lee, J.-W.; Kim, D.-H.; Kim, H.-S.; Seo, S.-W.; Cho, S. M.; Park, N.-G. Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell. *Advanced Energy Materials* 2015, 5 (20), 1501310. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501310>.
- (93) Tan, H.; Che, F.; Wei, M.; Zhao, Y.; Saidaminov, M. I.; Todorović, P.; Broberg, D.; Walters, G.; Tan, F.; Zhuang, T.; Sun, B.; Liang, Z.; Yuan, H.; Fron, E.; Kim, J.; Yang, Z.; Voznyy, O.; Asta, M.; Sargent, E. H. Dipolar Cations Confer Defect Tolerance in Wide-Bandgap Metal Halide Perovskites. *Nature Communications* 2018, 9 (1), 3100. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05531-8>.
- (94) Zhou, W.; Chen, S.; Zhao, Y.; Li, Q.; Zhao, Y.; Fu, R.; Yu, D.; Gao, P.; Zhao, Q. Constructing CsPbBr<sub>3</sub> Cluster Passivated-Triple Cation Perovskite for Highly Efficient and Operationally Stable Solar Cells. *Advanced Functional Materials* 2019, 29 (14), 1809180. <https://doi.org/10.1002/adfm.201809180>.
- (95) Juan-Pablo, C.-B.; Yanqi, L.; M., B. T.; Jordan, S.; Shijing, S.; Xueying, L.; A., J. M.; Putri, H. N. T.; Lea, N.; Sarah, W.; R., P. J.; Shen, W.; Shirley, M. Y.; Ti, W.; Barry, L.; V., H. M.; Zhonghou, C.; G., B. M.; Libai, H.; Tonio, B.; P., F. D. Homogenized Halides

- and Alkali Cation Segregation in Alloyed Organic–Inorganic Perovskites. *Science* 2019, *363* (6427), 627–631. <https://doi.org/10.1126/science.aah5065>.
- (96) Chen, L.; Tan, Y.–Y.; Chen, Z.–X.; Wang, T.; Hu, S.; Nan, Z.–A.; Xie, L.–Q.; Hui, Y.; Huang, J.–X.; Zhan, C.; Wang, S.–H.; Zhou, J.–Z.; Yan, J.–W.; Mao, B.–W.; Tian, Z.–Q. Toward Long–Term Stability: Single–Crystal Alloys of Cesium–Containing Mixed Cation and Mixed Halide Perovskite. *Journal of the American Chemical Society* 2019, *141* (4), 1665–1671. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11610>.
- (97) Hoke, E. T.; Slotcavage, D. J.; Dohner, E. R.; Bowring, A. R.; Karunadasa, H. I.; McGehee, M. D. Reversible Photo–Induced Trap Formation in Mixed–Halide Hybrid Perovskites for Photovoltaics. *Chemical Science* 2015, *6* (1), 613–617. <https://doi.org/10.1039/C4SC03141E>.
- (98) Gratia, P.; Grancini, G.; Audinot, J.–N.; Jeanbourquin, X.; Mosconi, E.; Zimmermann, I.; Dowsett, D.; Lee, Y.; Grätzel, M.; de Angelis, F.; Sivula, K.; Wirtz, T.; Nazeeruddin, M. K. Intrinsic Halide Segregation at Nanometer Scale Determines the High Efficiency of Mixed Cation/Mixed Halide Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* 2016, *138* (49), 15821–15824. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10049>.
- (99) McMeekin, D. P.; Sadoughi, G.; Rehman, W.; Eperon, G. E.; Saliba, M.; Hörantner, M. T.; Haghighirad, A.; Sakai, N.; Korte, L.; Rech, B.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. A Mixed–Cation Lead Mixed–Halide Perovskite Absorber for Tandem Solar Cells. *Science* 2016, *351* (6269), 151–155. <https://doi.org/10.1126/science.aad5845>.
- (100) Singh, T.; Miyasaka, T. Stabilizing the Efficiency Beyond 20% with a Mixed Cation Perovskite Solar Cell Fabricated in Ambient Air under Controlled Humidity. *Advanced Energy Materials* 2018, *8* (3), 1700677. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.201700677>.
- (101) Liu, Y.; Sumpter, B. G.; Keum, J. K.; Hu, B.; Ahmadi, M.; Ovchinnikova, O. S. Strain in Metal Halide Perovskites: The Critical Role of A–Site Cation. *ACS Applied Energy Materials* 2021, *4* (3), 2068–2072. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00225>.
- (102) Etgar, L. The Merit of Perovskite’s Dimensionality; Can This Replace the 3D Halide Perovskite? *Energy and Environmental Science* 2018, *11* (2), 234–242. <https://doi.org/10.1039/c7ee03397d>.
- (103) Mitzi, D. B. Templating and Structural Engineering in Organic–Inorganic Perovskites. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 2001, No. 1, 1–12. <https://doi.org/10.1039/b007070j>.
- (104) Li, X.; Hoffman, J.; Ke, W.; Chen, M.; Tsai, H.; Nie, W.; Mohite, A. D.; Kepenekian, M.; Katan, C.; Even, J.; Wasielewski, M. R.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. Two–Dimensional Halide Perovskites Incorporating Straight Chain Symmetric Diammonium Ions,  $(\text{NH}_3\text{C}_m\text{H}_2\text{MNH}_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_3\text{N}+1$  ( $m = 4-9$ ;  $N = 1-4$ ). *Journal of the American Chemical Society* 2018, *140* (38), 12226–12238. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07712>.



- (105) Ortiz–Cervantes, C.; Carmona–Monroy, P.; Solis–Ibarra, D. Two–Dimensional Halide Perovskites in Solar Cells: 2D or Not 2D? *ChemSusChem* 2019, *12* (8), 1560–1575. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802992>.
- (106) Huo, C.; Cai, B.; Yuan, Z.; Ma, B.; Zeng, H. Two–Dimensional Metal Halide Perovskites: Theory, Synthesis, and Optoelectronics. *Small Methods* 2017, *1* (3), 1600018. <https://doi.org/10.1002/smt.201600018>.
- (107) Chen, Y.; Sun, Y.; Peng, J.; Tang, J.; Zheng, K.; Liang, Z. 2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Optoelectronics. *Advanced Materials* 2018, *30* (2), 1–15. <https://doi.org/10.1002/adma.201703487>.
- (108) Liu, X.; Chanana, A.; Huynh, U.; Xue, F.; Haney, P.; Blair, S.; Jiang, X.; Vardeny, Z. v. Circular Photogalvanic Spectroscopy of Rashba Splitting in 2D Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Multiple Quantum Wells. *Nature Communications* 2020, *11* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14073-6>.
- (109) Frolova, L. A.; Anokhin, D. v.; Piryazev, A. A.; Luchkin, S. Yu.; Dremova, N. N.; Stevenson, K. J.; Troshin, P. A. Highly Efficient All–Inorganic Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Produced by Thermal Coevaporation of CsI and PbI<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2017, *8* (1), 67–72. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02594>.
- (110) Ma, L.; Ju, M.–G.; Dai, J.; Zeng, X. C. Tin and Germanium Based Two–Dimensional Ruddlesden–Popper Hybrid Perovskites for Potential Lead–Free Photovoltaic and Photoelectronic Applications. *Nanoscale* 2018, *10* (24), 11314–11319. <https://doi.org/10.1039/C8NR03589J>.
- (111) Aguado, F.; Rodríguez, F.; Valiente, R.; Señas, A.; Goncharenko, I. Three–Dimensional Magnetic Ordering in the Rb<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> Layer Perovskite – Structural Correlations. *Journal of Physics Condensed Matter* 2004, *16* (12), 1927–1938. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/12/003>.
- (112) Mostafa, M. F.; Willett, R. D. Magnetic Properties of Ferrous Chloride Complexes with Two–Dimensional Structures. *Physical Review B* 1971, *4* (7), 2213–2215. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.2213>.
- (113) Needham, G. F.; Willett, R. D.; Franzen, H. F. Phase Transitions in Crystalline Models of Bilayers. 1. Differential Scanning Calorimetric and X–Ray Studies of (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> and (C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> Salts (M = Mn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>). *Journal of Physical Chemistry* 1984, *88* (4), 674–680. <https://doi.org/10.1021/j150648a012>.
- (114) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* 1976, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (115) Li, X.; Li, B.; Chang, J.; Ding, B.; Zheng, S.; Wu, Y.; Yang, J.; Yang, G.; Zhong, X.; Wang, J. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuBr<sub>4</sub>: A Lead–Free, Highly Stable Two–Dimensional Perovskite for

- Solar Cell Applications. *ACS Applied Energy Materials* 2018, 1 (6), 2709–2716. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00372>.
- (116) Cortecchia, D.; Dewi, H. A.; Yin, J.; Bruno, A.; Chen, S.; Baikie, T.; Boix, P. P.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Soci, C.; Mathews, N. Lead-Free  $\text{MA}_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$  Hybrid Perovskites. *Inorganic Chemistry* 2016, 55 (3), 1044–1052. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01896>.
- (117) Cui, X.-P.; Jiang, K.-J.; Huang, J.-H.; Zhang, Q.-Q.; Su, M.-J.; Yang, L.-M.; Song, Y.-L.; Zhou, X.-Q. Cupric Bromide Hybrid Perovskite Heterojunction Solar Cells. *Synthetic Metals* 2015, 209, 247–250. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.07.013>.
- (118) Elseman, A. M.; Shalan, A. E.; Sajid, S.; Rashad, M. M.; Hassan, A. M.; Li, M. Copper-Substituted Lead Perovskite Materials Constructed with Different Halides for Working  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuX}_4$ -Based Perovskite Solar Cells from Experimental and Theoretical View. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2018, 10 (14), 11699–11707. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00495>.
- (119) Soto-Montero, T.; Soltanpoor, W.; Morales-Masis, M. Pressing Challenges of Halide Perovskite Thin Film Growth. *APL Materials* 2020, 8 (11), 110903. <https://doi.org/10.1063/5.0027573>.
- (120) Li, Z.; Klein, T. R.; Kim, D. H.; Yang, M.; Berry, J. J.; van Hest, M. F. A. M.; Zhu, K. Scalable Fabrication of Perovskite Solar Cells. *Nature Reviews Materials* 2018, 3 (4), 18017. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.17>.
- (121) Lee, J. H.; Jung, K.; Lee, M. J. Influence of Spin-Coating Methods on the Properties of Planar Solar Cells Based on Ambient-Air-Processed Triple-Cation Mixed-Halide Perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* 2021, 879. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160373>.
- (122) Chatterjee, R.; Pavlovets, I. M.; Aleshire, K.; Hartland, G. v.; Kuno, M. Subdiffraction Infrared Imaging of Mixed Cation Perovskites: Probing Local Cation Heterogeneities. *ACS Energy Letters* 2018, 3 (2), 469–475. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01306>.
- (123) Ku, Z.; Rong, Y.; Xu, M.; Liu, T.; Han, H. Full Printable Processed Mesoscopic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$  Heterojunction Solar Cells with Carbon Counter Electrode. *Scientific Reports* 2013, 3 (1), 3132. <https://doi.org/10.1038/srep03132>.
- (124) Wanyi, N.; Hsinhan, T.; Reza, A.; Jean-Christophe, B.; J., N. A.; Gautam, G.; J., C. J.; Manish, C.; Sergei, T.; A., A. M.; Hsing-Lin, W.; D., M. A. High-Efficiency Solution-Processed Perovskite Solar Cells with Millimeter-Scale Grains. *Science* 2015, 347 (6221), 522–525. <https://doi.org/10.1126/science.aaa0472>.
- (125) Ahn, N.; Son, D.-Y.; Jang, I.-H.; Kang, S. M.; Choi, M.; Park, N.-G. Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7%

- Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *Journal of the American Chemical Society* 2015, *137* (27), 8696–8699. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04930>.
- (126) Huang, F.; Dkhissi, Y.; Huang, W.; Xiao, M.; Benesperi, I.; Rubanov, S.; Zhu, Y.; Lin, X.; Jiang, L.; Zhou, Y.; Gray–Weale, A.; Etheridge, J.; McNeill, C. R.; Caruso, R. A.; Bach, U.; Spiccia, L.; Cheng, Y.–B. Gas–Assisted Preparation of Lead Iodide Perovskite Films Consisting of a Monolayer of Single Crystalline Grains for High Efficiency Planar Solar Cells. *Nano Energy* 2014, *10*, 10–18. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.08.015>.
- (127) Im, J. H.; Jang, I. H.; Pellet, N.; Grätzel, M.; Park, N. G. Growth of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Cuboids with Controlled Size for High–Efficiency Perovskite Solar Cells. *Nature Nanotechnology* 2014, *9* (11), 927–932. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.181>.
- (128) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S. J.; Humphry–Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential Deposition as a Route to High–Performance Perovskite–Sensitized Solar Cells. *Nature* 2013, *499* (7458), 316–319. <https://doi.org/10.1038/nature12340>.
- (129) Chen, H.; Wei, Z.; Zheng, X.; Yang, S. A Scalable Electrodeposition Route to the Low–Cost, Versatile and Controllable Fabrication of Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* 2015, *15*, 216–226. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.04.025>.
- (130) Heo, J. H.; Lee, M. H.; Jang, M. H.; Im, S. H. Highly Efficient  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  Mixed Halide Perovskite Solar Cells Prepared by Re–Dissolution and Crystal Grain Growth via Spray Coating. *Journal of Materials Chemistry A* 2016, *4* (45), 17636–17642. <https://doi.org/10.1039/C6TA06718B>.
- (131) Li, S.–G.; Jiang, K.–J.; Su, M.–J.; Cui, X.–P.; Huang, J.–H.; Zhang, Q.–Q.; Zhou, X.–Q.; Yang, L.–M.; Song, Y.–L. Inkjet Printing of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  on a Mesoscopic  $\text{TiO}_2$  Film for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, *3* (17), 9092–9097. <https://doi.org/10.1039/C4TA05675B>.
- (132) Deng, Y.; Peng, E.; Shao, Y.; Xiao, Z.; Dong, Q.; Huang, J. Scalable Fabrication of Efficient Organolead Trihalide Perovskite Solar Cells with Doctor–Bladed Active Layers. *Energy & Environmental Science* 2015, *8* (5), 1544–1550. <https://doi.org/10.1039/C4EE03907F>.
- (133) Zhang, W.; Saliba, M.; Moore, D. T.; Pathak, S. K.; Hörantner, M. T.; Stergiopoulos, T.; Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Alexander–Webber, J. A.; Abate, A.; Sadhanala, A.; Yao, S.; Chen, Y.; Friend, R. H.; Estroff, L. A.; Wiesner, U.; Snaith, H. J. Ultrasoft Organic–Inorganic Perovskite Thin–Film Formation and Crystallization for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells. *Nature Communications* 2015, *6*. <https://doi.org/10.1038/ncomms7142>.
- (134) Holliman, P. J.; Jones, E. W.; Hobbs, R. J.; Connell, A.; Furnell, L.; Anthony, R.; Kershaw, C. P. Quantitative Chemical Analysis of Perovskite Deposition Using Spin Coating. *Materials Letters: X* 2019, *2*, 100011. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2019.100011>.

- (135) Lee, J. H.; Jung, K.; Lee, M. J. Influence of Spin-Coating Methods on the Properties of Planar Solar Cells Based on Ambient-Air-Processed Triple-Cation Mixed-Halide Perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* 2021, *879*, 160373. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160373>.
- (136) Merten, L.; Hinderhofer, A.; Baumeler, T.; Arora, N.; Hagenlocher, J.; Zakeeruddin, S. M.; Dar, M. I.; Grätzel, M.; Schreiber, F. Quantifying Stabilized Phase Purity in Formamidinium-Based Multiple-Cation Hybrid Perovskites. *Chemistry of Materials* 2021, *33* (8), 2769–2776. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04185>.
- (137) Huang, X.; Sendner, M.; Müller, C.; Sessolo, M.; Gil-Escrig, L.; Kowalsky, W.; Pucci, A.; Beck, S.; Lovrinčić, R. Quantifying the Composition of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Thin Films with Infrared Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* 2019, *123* (36), 22083–22088. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07194>.
- (138) 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. *Angewandte Chemie – International Edition* 2014, *53* (42), 11232–11235. <https://doi.org/10.1002/anie.201406466>.
- (139) 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. *Journal of the American Chemical Society* 2015, *137* (24), 7843–7850. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03796>.
- (140) R., K. C.; B., M. D.; D., D. C. Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors. *Science* 1999, *286* (5441), 945–947. <https://doi.org/10.1126/science.286.5441.945>.
- (141) Li, C.; Ma, H.; Li, T.; Dai, J.; Rasel, M. A. J.; Mattoni, A.; Alatas, A.; Thomas, M. G.; Rouse, Z. W.; Shragai, A.; Baker, S. P.; Ramshaw, B. J.; Feser, J. P.; Mitzi, D. B.; Tian, Z. Remarkably Weak Anisotropy in Thermal Conductivity of Two-Dimensional Hybrid Perovskite Butylammonium Lead Iodide Crystals. *Nano Letters* 2021, *21* (9), 3708–3714. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04550>.
- (142) Hong, X.; Ishihara, T.; Nurmikko, A. v. Photoconductivity and Electroluminescence in Lead Iodide Based Natural Quantum Well Structures. *Solid State Communications* 1992, *84* (6), 657–661. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90210-Z](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90210-Z).
- (143) Wang, K.; Wu, C.; Yang, D.; Jiang, Y.; Priya, S. Quasi-Two-Dimensional Halide Perovskite Single Crystal Photodetector. *ACS Nano* 2018, *12* (5), 4919–4929. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b01999>.
- (144) Li, Z.; Yang, M.; Park, J. S.; Wei, S. H.; Berry, J. J.; Zhu, K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chemistry of Materials* 2016, *28* (1), 284–292. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04107>.

- (145) Wang, Z.; Shi, Z.; Li, T.; Chen, Y.; Huang, W. Stability of Perovskite Solar Cells: A Prospective on the Substitution of the A Cation and X Anion. *Angewandte Chemie International Edition* 2017, 56 (5), 1190–1212. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201603694>.
- (146) Tsai, H.; Nie, W.; Blancon, J. C.; Stoumpos, C. C.; Asadpour, R.; Harutyunyan, B.; Neukirch, A. J.; Verduzco, R.; Crochet, J. J.; Tretiak, S.; Pedesseau, L.; Even, J.; Alam, M. A.; Gupta, G.; Lou, J.; Ajayan, P. M.; Bedzyk, M. J.; Kanatzidis, M. G.; Mohite, A. D. High-Efficiency Two-Dimensional Ruddlesden-Popper Perovskite Solar Cells. *Nature* 2016, 536 (7616), 312–317. <https://doi.org/10.1038/nature18306>.
- (147) Li, M.; Zuo, W.-W.; Yang, Y.-G.; Aldamasy, M. H.; Wang, Q.; Cruz, S. H. T.; Feng, S.-L.; Saliba, M.; Wang, Z.-K.; Abate, A. Tin Halide Perovskite Films Made of Highly Oriented 2D Crystals Enable More Efficient and Stable Lead-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters* 2020, 5 (6), 1923–1929. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c00782>.
- (148) Passarelli, J. v.; Fairfield, D. J.; Sather, N. A.; Hendricks, M. P.; Sai, H.; Stern, C. L.; Stupp, S. I. Enhanced Out-of-Plane Conductivity and Photovoltaic Performance in  $n = 1$  Layered Perovskites through Organic Cation Design. *Journal of the American Chemical Society* 2018, 140 (23), 7313–7323. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03659>.
- (149) Mao, L.; Tsai, H.; Nie, W.; Ma, L.; Im, J.; Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Hao, F.; Wasielewski, M. R.; Mohite, A. D.; Kanatzidis, M. G. Role of Organic Counterion in Lead- and Tin-Based Two-Dimensional Semiconducting Iodide Perovskites and Application in Planar Solar Cells. *Chemistry of Materials* 2016, 28 (21), 7781–7792. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03054>.
- (150) Zhang, F.; Kim, D. H.; Lu, H.; Park, J. S.; Larson, B. W.; Hu, J.; Gao, L.; Xiao, C.; Reid, O. G.; Chen, X.; Zhao, Q.; Ndione, P. F.; Berry, J. J.; You, W.; Walsh, A.; Beard, M. C.; Zhu, K. Enhanced Charge Transport in 2D Perovskites via Fluorination of Organic Cation. *Journal of the American Chemical Society* 2019, 141 (14), 5972–5979. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b00972>.
- (151) Sourisseau, S.; Louvain, N.; Bi, W.; Mercier, N.; Rondeau, D.; Buzaré, J. Y.; Leguin, C. Hybrid Perovskite Resulting from the Solid-State Reaction between the Organic Cations and Perovskite Layers of  $A_1-(Br-(CH_2)_2-NH_3)_2PbI_4$ . *Inorganic Chemistry* 2007, 46 (15), 6148–6154. <https://doi.org/10.1021/ic070240g>.
- (152) Sone, Kozo.; Fukuda, Yutaka. *Inorganic Thermochemistry*; Inorganic Chemistry Concepts; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1987; Vol. 8. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-51017-5>.
- (153) El-Ayaan, U.; Murata, F.; Fukuda, Y. Thermochemistry and Solvatochemistry in Solution. *Monatshefte für Chemie* 2001, 132 (11), 1279–1294. <https://doi.org/10.1007/s007060170018>.

- (154) Li, Q.; Li, S.; Wang, K.; Quan, Z.; Meng, Y.; Zou, B. High-Pressure Study of Perovskite-Like Organometal Halide: Band-Gap Narrowing and Structural Evolution of  $[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_3]\text{CuCl}_4$ . *Journal of Physical Chemistry Letters* 2017, 8 (2), 500–506. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02786>.
- (155) Groeneveld, B. G. H. M.; Duim, H.; Kahmann, S.; de Luca, O.; Tekelenburg, E. K.; Kamminga, M. E.; Protesescu, L.; Portale, G.; Blake, G. R.; Rudolf, P.; Loi, M. A. Photochromism in Ruddlesden-Popper Copper-Based Perovskites: A Light-Induced Change of Coordination Number at the Surface. *Journal of Materials Chemistry C* 2020. <https://doi.org/10.1039/D0TC03359F>.
- (156) Jiang, Q.; Chen, M.; Li, J.; Wang, M.; Zeng, X.; Besara, T.; Lu, J.; Xin, Y.; Shan, X.; Pan, B.; Wang, C.; Lin, S.; Siegrist, T.; Xiao, Q.; Yu, Z. Electrochemical Doping of Halide Perovskites with Ion Intercalation. *ACS Nano* 2017, 11 (1), 1073–1079. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08004>.
- (157) Halder, A.; Choudhury, D.; Ghosh, S.; Subbiah, A. S.; Sarkar, S. K. Exploring Thermochromic Behavior of Hydrated Hybrid Perovskites in Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2015, 6 (16), 3180–3184. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01426>.
- (158) Zhang, Y.; Tso, C. Y.; Iñigo, J. S.; Liu, S.; Miyazaki, H.; Chao, C. Y. H.; Yu, K. M. Perovskite Thermochromic Smart Window: Advanced Optical Properties and Low Transition Temperature. *Applied Energy* 2019, 254 (August), 113690. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113690>.
- (159) Liu, W.; Lin, Q.; Li, H.; Wu, K.; Robel, I.; Pietryga, J. M.; Klimov, V. I.  $\text{Mn}^{2+}$ -Doped Lead Halide Perovskite Nanocrystals with Dual-Color Emission Controlled by Halide Content. *Journal of the American Chemical Society* 2016, 138 (45), 14954–14961. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08085>.
- (160) Yu, S. S.; Jiang, S. X.; Zhang, H.; Duan, H. B. Crystal Structural and Thermochromic Luminescence Properties Modulation by Ion Liquid Cations in Bromoplumbate Perovskites. *Inorganic Chemistry Communications* 2020, 112. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107690>.
- (161) Yuan, M.; Yuan, L.; Hu, Z.; Yu, Z.; Li, H.; Barea, E. M.; Bisquert, J.; Meng, X. In Situ Spectroscopic Ellipsometry for Thermochromic  $\text{CsPbI}_3$  Phase Evolution Portfolio. *Journal of Physical Chemistry C* 2020, 124 (14), 8008–8014. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01231>.
- (162) Sone, K.; Fukuda, Y. Thermochromism of Transition Metal Complexes in the Solid State. In *Inorganic Thermochromism*; 1987; pp 104–131. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-51017-5\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-51017-5_6).
- (163) Zhao, Y.; Fan, D.; Li, Q. Deformable Manganite Perovskite-Based Resonator with Adaptively Modulating Infrared Radiation. *Applied Materials Today* 2020, 21. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100808>.

- (164) Nguyen, D. K.; Bach, Q. V.; Lee, J. H.; Kim, I. T. Synthesis and Irreversible Thermo-chromic Sensor Applications of Manganese Violet. *Materials* 2018, *11* (9), 1–13. <https://doi.org/10.3390/ma11091693>.
- (165) Mackilligan, H.; Champness, N. R.; Licence, P. Thermo-chromic Paint. WO 2018/028943 A1, 2018.
- (166) Roberts, S. A.; Bloomquist, D. R.; Willett, R. D.; Dodgen, H. W. Thermo-chromic Phase Transitions in Copper(II) Halide Salts. 1. Crystal Structure and Magnetic Resonance Studies of  $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3\text{CuCl}_3$ . *Journal of the American Chemical Society* 1981, *103* (10), 2603–2610. <https://doi.org/10.1021/ja00400a020>.
- (167) Smith, D. W. Chlorocuprates(II). *Coordination Chemistry Reviews* 1976, *21* (2–3), 93–158. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80445-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80445-2).
- (168) Lohr, L. L.; Lipscomb, W. N. An LCAO–MO Study of Static Distortions of Transition Metal Complexes. *Inorganic Chemistry* 1963, *2* (5), 911–917. <https://doi.org/10.1021/ic50009a009>.
- (169) Bloomquist, D. R.; Willett, R. D. Thermo-chromic Phase Transitions in Transition Metal Salts. *Coordination Chemistry Reviews* 1982, *47* (1–2), 125–164.
- (170) Willett, R.; Place, H.; Middleton, M. Crystal Structures of Three New Copper(II) Halide Layered Perovskites: Structural, Crystallographic, and Magnetic Correlations. *Journal of the American Chemical Society* 1988, *110* (26), 8639–8650. <https://doi.org/10.1021/ja00234a010>.
- (171) Anderson, D. N.; Willett, R. D. The Crystal Structure of Bis(Isopropylammonium)Tetrachlorocuprate(II). *Inorganica Chimica Acta* 1974, *8* (C), 167–175. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)92611-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)92611-2).
- (172) Sun, B.; Liu, X.; Li, X.; Cao, Y.; Yan, Z.; Fu, L.; Tang, N.; Wang, Q.; Shao, X.; Yang, D.; Zhang, H. Reversible Thermo-chromism and Strong Ferromagnetism in Two-Dimensional Hybrid Perovskites. *Angewandte Chemie* 2020, *132* (1), 209–214. <https://doi.org/10.1002/ange.201910701>.
- (173) Pareja-Rivera, C.; Solis-Ibarra, D. Reversible and Irreversible Thermo-chromism in Copper-Based Halide Perovskites. *Advanced Optical Materials* 2021, *2100633*, 2100633. <https://doi.org/10.1002/adom.202100633>.
- (174) ZhenTao, J.; Yanhuan, H.; Hui, W.; Xiuxiu, Z.; Jiaojiao, Y.; Mingli, L.; Zhenhong, W. Two Bilayer Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Compounds Exhibiting Reversible Phase Transition and Dielectric Anomalies. *Journal of Solid State Chemistry* 2020, *282*. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121104>.
- (175) Abdel–Aal, S. K.; Abdel–Rahman, A. S. Fascinating Physical Properties of 2D Hybrid Perovskite  $[(\text{NH}_3)(\text{CH}_2)_7(\text{NH}_3)]\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$ ,  $x = 0, 2$  and  $4$ . *Journal of Electronic Materials* 2019, *48* (3), 1686–1693. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-06916-7>.

- (176) Ferreira, C. F.; Pérez-Cordero, E. E.; Abboud, K. A.; Talham, D. R. Reversible Medium-Dependent Solid-Solid Phase Transformations in Two-Dimensional Hybrid Perovskites. *Chemistry of Materials* 2016, 28 (15), 5522–5529. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02208>.
- (177) Takahashi, K.; Nakajima, R.; Ze Gu, Z.; Yoshiki, H.; Fujishima, A.; Sato, O. Unusually Long-Lived Light-Induced Metastable State in a Thermochromic Copper(Ii) Complex. *Chemical Communications* 2002, 2 (15), 1578–1579. <https://doi.org/10.1039/b203406a>.
- (178) Liu, J.; Liao, W.; Li, P.; Tang, Y.; Chen, X.; Song, X.; Zhang, H.; Zhang, Y.; You, Y.; Xiong, R. A Molecular Thermochromic Ferroelectric. *Angewandte Chemie* 2020, 132 (9), 3523–3527. <https://doi.org/10.1002/ange.201914193>.
- (179) Xiong, R.; Lu, S.; Zhang, Z.; Cheng, H.; Li, P.; Liao, W. A Chiral Thermochromic Ferroelastic with Seven Physical Channel Switches. *Angewandte Chemie* 2020, 132 (24), 9661–9665. <https://doi.org/10.1002/ange.202000290>.
- (180) Zeng, Y.; Huang, X.; Huang, C.; Zhang, H.; Wang, F.; Wang, Z. Unprecedented 2D Homochiral Hybrid Lead-Iodide Perovskite Thermochromic Ferroelectrics with Ferroelastic Switching. *Angewandte Chemie International Edition* 2021, 60 (19), 10730–10735. <https://doi.org/10.1002/anie.202102195>.
- (181) Lemmerer, A.; Billing, D. G. Synthesis, Characterization and Phase Transitions of the Inorganic–Organic Layered Perovskite-Type Hybrids [(CNH<sub>2n+1</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>], n = 7, 8, 9 and 10. *Dalton Transactions* 2012, 41 (4), 1146–1157. <https://doi.org/10.1039/c0dt01805h>.
- (182) Jaffe, A.; Lin, Y.; Mao, W. L.; Karunadasa, H. I. Pressure-Induced Conductivity and Yellow-to-Black Piezochromism in a Layered Cu–Cl Hybrid Perovskite. *Journal of the American Chemical Society* 2015, 137 (4), 1673–1678. <https://doi.org/10.1021/ja512396m>.
- (183) Sun, B.; Liu, X. F.; Li, X. Y.; Cao, Y.; Yan, Z.; Fu, L.; Tang, N.; Wang, Q.; Shao, X.; Yang, D.; Zhang, H. L. Reversible Thermochromism and Strong Ferromagnetism in Two-Dimensional Hybrid Perovskites. *Angewandte Chemie – International Edition* 2020, 59 (1), 203–208. <https://doi.org/10.1002/anie.201910701>.
- (184) Caretta, A.; Miranti, R.; Arkenbout, A. H.; Polyakov, A. O.; Meetsma, A.; Hidayat, R.; Tjia, M. O.; Palstra, T. T. M.; van Loosdrecht, P. H. M. Thermochromic Effects in a Jahn–Teller Active CuCl<sub>4</sub><sup>–6</sup> Layered Hybrid System. *Journal of Physics Condensed Matter* 2013, 25 (50), 505901. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/50/505901>.
- (185) Li, J.; Liu, X.; Cui, P.; Li, J.; Ye, T.; Wang, X.; Zhang, C.; Zhao, Y. S. Lead-Free Thermochromic Perovskites with Tunable Transition Temperatures for Smart Window Applications. *Science China Chemistry* 2019, 62 (9), 1257–1262. <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9487-0>.
- (186) de Bastiani, M.; Saidaminov, M. I.; Dursun, I.; Sinatra, L.; Peng, W.; Buttner, U.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. Thermochromic Perovskite Inks for Reversible Smart



- Window Applications. *Chemistry of Materials* 2017, 29 (8), 3367–3370. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05112>.
- (187) Lin, J.; Lai, M.; Dou, L.; Kley, C. S.; Chen, H.; Peng, F.; Sun, J.; Lu, D.; Hawks, S. A.; Xie, C.; Cui, F.; Alivisatos, A. P.; Limmer, D. T.; Yang, P. Thermochromic Halide Perovskite Solar Cells. *Nature Materials* 2018, 17 (3), 261–267. <https://doi.org/10.1038/s41563-017-0006-0>.
- (188) Ning, W.; Zhao, X. G.; Klarbring, J.; Bai, S.; Ji, F.; Wang, F.; Simak, S. I.; Tao, Y.; Ren, X. M.; Zhang, L.; Huang, W.; Abrikosov, I. A.; Gao, F. Thermochromic Lead-Free Halide Double Perovskites. *Advanced Functional Materials* 2019, 29 (10), 1–8. <https://doi.org/10.1002/adfm.201807375>.
- (189) Zhang, W.; Sun, Z.; Zhang, J.; Han, S.; Ji, C.; Li, L.; Hong, M.; Luo, J. Thermochromism to Tune the Optical Bandgap of a Lead-Free Perovskite-Type Hybrid Semiconductor for Efficiently Enhancing Photocurrent Generation. *Journal of Materials Chemistry C* 2017, 5 (38), 9967–9971. <https://doi.org/10.1039/c7tc02721d>.
- (190) Ortiz-Cervantes, C.; Román-Román, P. I.; Vazquez-Chavez, J.; Hernández-Rodríguez, M.; Solís-Ibarra, D. Thousand-Fold Conductivity Increase in 2D Perovskites by Polydiacetylene Incorporation and Doping. *Angewandte Chemie – International Edition* 2018, 57 (42), 13882–13886. <https://doi.org/10.1002/anie.201809028>.
- (191) Meng, L.; Wei, Q.; Yang, Z.; Yang, D.; Feng, J.; Ren, X.; Liu, Y.; Liu, S. (Frank). Improved Perovskite Solar Cell Efficiency by Tuning the Colloidal Size and Free Ion Concentration in Precursor Solution Using Formic Acid Additive. *Journal of Energy Chemistry* 2020, 41, 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.04.019>.
- (192) Abbas, M.; Zeng, L.; Guo, F.; Rauf, M.; Yuan, X. C.; Cai, B. A Critical Review on Crystal Growth Techniques for Scalable Deposition of Photovoltaic Perovskite Thin Films. *Materials*. MDPI AG November 1, 2020, pp 1–42. <https://doi.org/10.3390/ma13214851>.
- (193) Li, Z.; Li, P.; Chen, G.; Cheng, Y.; Pi, X.; Yu, X.; Yang, D.; Han, L.; Zhang, Y.; Song, Y. Ink Engineering of Inkjet Printing Perovskite. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2020, 12 (35), 39082–39091. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09485>.
- (194) Li, B.; Binks, D.; Cao, G.; Tian, J. Engineering Halide Perovskite Crystals through Precursor Chemistry. *Small* 2019, 15 (47), 1903613. <https://doi.org/10.1002/smll.201903613>.
- (195) Mahesh, S.; Ball, J. M.; Oliver, R. D. J.; McMeekin, D. P.; Nayak, P. K.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Revealing the Origin of Voltage Loss in Mixed-Halide Perovskite Solar Cells. *Energy & Environmental Science* 2020, 13 (1), 258–267. <https://doi.org/10.1039/C9EE02162K>.
- (196) Liu, C.; Cheng, Y.-B.; Ge, Z. Understanding of Perovskite Crystal Growth and Film Formation in Scalable Deposition Processes. *Chemical Society Reviews* 2020, 49 (6), 1653–1687. <https://doi.org/10.1039/C9CS00711C>.

- (197) G, S.; Mahale, P.; Kore, B. P.; Mukherjee, S.; Pavan, M. S.; De, C.; Ghara, S.; Sundaresan, A.; Pandey, A.; Guru Row, T. N.; Sarma, D. D. Is  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Polar? *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2016, 7 (13), 2412–2419. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00803>.
- (198) Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorganic Chemistry* 2013, 52 (15), 9019–9038. <https://doi.org/10.1021/ic401215x>.
- (199) Jain, A.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W. D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; Persson, K. A. Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation. *APL Materials* 2013, 1 (1), 11002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>.
- (200) van Gompel, W. T. M.; Herckens, R.; Reekmans, G.; Ruttens, B.; D’Haen, J.; Adriaensens, P.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. Degradation of the Formamidinium Cation and the Quantification of the Formamidinium–Methylammonium Ratio in Lead Iodide Hybrid Perovskites by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* 2018, 122 (8), 4117–4124. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09805>.
- (201) Rosales, B. A.; Hanrahan, M. P.; Boote, B. W.; Rossini, A. J.; Smith, E. A.; Vela, J. *Lead Halide Perovskites: Challenges and Opportunities in Advanced Synthesis and Spectroscopy*; American Chemical Society, 2017; Vol. 2, pp 906–914. <https://doi.org/10.1021/acsnenergylett.6b00674>.
- (202) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Hofstetter, A.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Emsley, L. Phase Segregation in Cs<sup>-</sup>, Rb<sup>-</sup> and K–Doped Mixed–Cation  $(\text{MA})_x(\text{FA})_{1-x}\text{PbI}_3$  Hybrid Perovskites from Solid–State NMR. *Journal of the American Chemical Society* 2017, 139 (40), 14173–14180. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07223>.
- (203) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Hofstetter, A.; Péchy, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Emsley, L. Cation Dynamics in Mixed–Cation  $(\text{MA})_x(\text{FA})_{1-x}\text{PbI}_3$  Hybrid Perovskites from Solid–State NMR. *Journal of the American Chemical Society* 2017, 139 (29), 10055–10061. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04930>.
- (204) Rosales, B. A.; Men, L.; Cady, S. D.; Hanrahan, M. P.; Rossini, A. J.; Vela, J. Persistent Dopants and Phase Segregation in Organolead Mixed–Halide Perovskites. *Chemistry of Materials* 2016, 28 (19), 6848–6859. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01874>.
- (205) Li, Y.; Zhou, Z.; Tewari, N.; Ng, M.; Geng, P.; Chen, D.; Ko, P. K.; Qammar, M.; Guo, L.; Halpert, J. E. Progress in Copper Metal Halides for Optoelectronic Applications. *Materials Chemistry Frontiers* 2021, 5 (13), 4796–4820. <https://doi.org/10.1039/d1qm00288k>.
- (206) Ahmad, K.; Mobin, S. M. Organic–Inorganic Copper (II)–Based Perovskites: A Benign Approach toward Low–Toxicity and Water–Stable Light Absorbers for Photovoltaic Applications. *Energy Technology* 2020, 8 (3), 1–6. <https://doi.org/10.1002/ente.201901185>.

- (207) Menabue, L.; Pellacani, G. C.; Battaglia, L. pietro; Corradi, A. B.; Sandrolini, F.; Motori, A.; Pylkki, R. J.; Willett, R. D. Thermochromism in Copper(II) Complexes: Spectroscopic, Thermal, and Electrical Properties and Room-Temperature Crystal Structure of Bis(2,2-Dimethylpropane-1,3-Diamine)Copper(II) Dinitrate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1984, No. 10, 2187. <https://doi.org/10.1039/dt9840002187>.
- (208) Marcotrigiano, G.; Menabue, L.; Pellacani, G. C. Spectroscopic Investigation on the Trichloro-, Tetrahalo- and Mixed-Tetrahalo-Cuprates of the Piperidinium and Morpholinium Cations. *Journal of Coordination Chemistry* 1976, 5 (4), 189-194. <https://doi.org/10.1080/00958977608073010>.
- (209) Francisco Rafael, P. A. Síntesis de Perovskitas Híbridas Con Base de Cobre Con Posibles Aplicaciones a Celdas Solares, 2017.
- (210) Li, X.; Zhong, X.; Hu, Y.; Li, B.; Sheng, Y.; Zhang, Y.; Weng, C.; Feng, M.; Han, H.; Wang, J. Organic-Inorganic Copper(II)-Based Material: A Low-Toxic, Highly Stable Light Absorber for Photovoltaic Application. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2017, 8 (8), 1804-1809. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00086>.
- (211) Desjardins, S. R.; Penfield, K. W.; Cohen, S. L.; Solomon, E. I.; Musselman, R. L. Detailed Absorption, Reflectance, and UV Photoelectron Spectroscopic and Theoretical Studies of the Charge-Transfer Transitions of  $\text{CuCl}_4^{2-}$ : Correlation of the Square-Planar and the Tetrahedral Limits. *Journal of the American Chemical Society* 1983, 105 (14), 4590-4603. <https://doi.org/10.1021/ja00352a014>.
- (212) Valiente, R.; Rodríguez, F. Electron-Phonon Coupling in Charge-Transfer and Crystal-Field States of Jahn-Teller  $\text{CuCl}_4^{4-}$  Systems. *Physical Review B* 1999, 60 (13), 9423-9429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.9423>.
- (213) Gentile, P. S.; Shankoff, T. A.; Carlotto, J. Solid-Solid Interactions-V Mixed Halo Complexes of Copper(II) and Cobalt(II). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1967, 29 (6), 1393-1397. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80237-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80237-9).
- (214) Ma, C.; Shen, D.; Ng, T. W.; Lo, M. F.; Lee, C. S. 2D Perovskites with Short Interlayer Distance for High-Performance Solar Cell Application. *Advanced Materials* 2018, 30 (22), 2-7. <https://doi.org/10.1002/adma.201800710>.
- (215) Akrou, F.; Hajlaoui, F.; Karoui, K.; Audebrand, N.; Roisnel, T.; Zouari, N. Two-Dimensional Copper (II) Halide-Based Hybrid Perovskite Templated by 2-Chloroethylammonium: Crystal Structures, Phase Transitions, Optical and Electrical Properties. *Journal of Solid State Chemistry* 2020, 287, 121338. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121338>.
- (216) Li, C.; Yang, J.; Su, F.; Tan, J.; Luo, Y.; Ye, S. Conformational Disorder of Organic Cations Tunes the Charge Carrier Mobility in Two-Dimensional Organic-Inorganic Perovskites. *Nature Communications* 2020, 11 (1), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19330-7>.

- (217) Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. The Halogen Bond. *Chemical Reviews* 2016, 116 (4), 2478–2601. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>.
- (218) Wang, H.; Wang, W.; Jin, W. J.  $\sigma$ -Hole Bond vs  $\pi$ -Hole Bond: A Comparison Based on Halogen Bond. *Chemical Reviews* 2016, 116 (9), 5072–5104. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00527>.
- (219) Hsu, S.-N.; Zhao, W.; Gao, Y.; Akriti; Segovia, M.; Xu, X.; Boudouris, B. W.; Dou, L. Thermoelectric Performance of Lead-Free Two-Dimensional Halide Perovskites Featuring Conjugated Ligands. *Nano Letters* 2021, 21 (18), 7839–7844. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c02890>.
- (220) Hoffman, J.; M.; Che, X.; Sidhik, S.; Li, X.; Hadar, I.; Blancon, J.-C.; Yamaguchi, H.; Kepenekian, M.; Katan, C.; Even, J.; C. Stoumpos, C.; D. Mohite, A.; G. Kanatzidis, M. From 2D to 1D Electronic Dimensionality in Halide Perovskites with Stepped and Flat Layers Using Propylammonium as a Spacer. *Journal of the American Chemical Society* 2019, 141 (27), 10661–10676. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02846>.
- (221) Day, J. H. Thermochromism of Inorganic Compounds. *Chemical Reviews* 1968, 68 (6), 649–657. <https://doi.org/10.1021/cr60256a001>.
- (222) Aldrich, E. P.; Bussey, K. A.; Connell, J. R.; Reinhart, E. F.; Oshin, K. D.; Mercado, B. Q.; Oliver, A. G. Crystal Structure of the Thermochromic Bis(Diethylammonium) Tetrachloridocuprate(II) Complex. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications* 2016, 72 (Ii), 40–43. <https://doi.org/10.1107/S2056989015023348>.
- (223) Aburas, M.; Soebarto, V.; Williamson, T.; Liang, R.; Ebendorff-Heidepriem, H.; Wu, Y. Thermochromic Smart Window Technologies for Building Application: A Review. *Applied Energy* 2019, 255 (September), 113522. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113522>.
- (224) Watson, H. M. L. An Irreversible Temperature Indicating Paint. EP1614724A2, 2006.
- (225) Hajlaoui, F.; Audebrand, N.; Roisnel, T.; Zouari, N. Structural Phase Transition, Electrical and Semiconducting Properties in a Lead-Free 2D Hybrid Perovskite-like Compound: [Cl-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>]. *Applied Organometallic Chemistry* 2020, 34 (2), 1–11. <https://doi.org/10.1002/aoc.5293>.
- (226) Winter, A.; Zabel, A.; Strauch, P. Tetrachloridocuprates(II)-Synthesis and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Spectroscopy. *International Journal of Molecular Sciences* 2012, 13 (2), 1612–1619. <https://doi.org/10.3390/ijms13021612>.
- (227) Caretta, A.; Miranti, R.; Arkenbout, A. H.; Polyakov, A. O.; Meetsma, A.; Hidayat, R.; Tjia, M. O.; Palstra, T. T. M.; van Loosdrecht, P. H. M. Thermochromic Effects in a Jahn-Teller Active CuCl<sub>4</sub>-6 Layered Hybrid System. *Journal of Physics Condensed Matter* 2013, 25 (50), 505901. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/50/505901>.

- (228) Willett, R. D.; Haugen, J. A.; Lebsack, J.; Morrey, J. Thermochromism in Copper(II) Chlorides. Coordination Geometry Changes in Tetrachlorocuprate(2-)Anions. *Inorganic Chemistry* 1974, *13* (10), 2510–2513. <https://doi.org/10.1021/ic50140a040>.
- (229) Marcotrigiano, G.; Menabue, L.; Pellacani, G. Tetrahalo- and (Mixed-Tetrahalo)Cuprates of the Piperazinium Dication. Coordination Geometry Changes in Some  $\text{CuX}_4^{2-}$  Anions. *Inorganic Chemistry* 1976, *15* (10), 2333–2336. <https://doi.org/10.1021/ic50164a002>.
- (230) Kelley, A.; Nalla, S.; Bond, M. R. The Square-Planar to Flattened-Tetrahedral  $\text{Cu X}_4^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) Structural Phase Transition in 1,2,6-Trimethylpyridinium Salts. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials* 2015, *71* (1), 48–60. <https://doi.org/10.1107/S205252061402664X>.
- (231) Kubo, H. Distribution of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Br}^-$  Ions in Mixed Crystals  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_4$ . *Journal of the Physical Society of Japan* 1983, *52* (4), 1420–1426. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.52.1420>.
- (232) Uryu, N. Parameters of Cu Nuclear Spin Hamiltonian in Mixed Crystals  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_4$ . *Journal of the Physical Society of Japan* 1983, *52* (4), 1373–1381. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.52.1373>.
- (233) Ray, A.; Martín-García, B.; Martinelli, A.; Spirito, D.; Locardi, F.; Altamura, D.; Giannini, C.; Prato, M.; Manna, L.; Abdelhady, A. L. Impact of Local Structure on Halogen Ion Migration in Layered Methylammonium Copper Halide Memory Devices. *Journal of Materials Chemistry A* 2020, *8* (34), 17516–17526. <https://doi.org/10.1039/d0ta06248k>.

## 10 Artículos publicados y presentaciones en foros

Relacionado a este trabajo, se logró la publicación de dos artículos de investigación, un artículo de revisión y uno de divulgación:

- ✦ Pareja–Rivera, C., Solís–Cambero, A. L., Sánchez–Torres, M., Lima, E., Solís–Ibarra, D. On the True Composition of Mixed–Cation Perovskite Films. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3, 2366–2367.
- ✦ Pareja–Rivera, C., Solís–Ibarra, D. Reversible and Irreversible Thermochromism in Copper–Based Halide Perovskites. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9, 2100633.
- ✦ Pareja–Rivera, C.,\* Morett, D.,\* Barreiro–Argüelles, D., Olalde–Velasco, P., Solís–Ibarra, D. Lead–free halide perovskites, beyond solar cells and LEDs. *J. Phys. Energy*, 2021, 3, 032014.
- ✦ Pareja–Rivera, C., Solís–Ibarra, D., Determinación de la composición verdadera de películas de perovskita con cationes mixtos. *Materiales Avanzados*. 2021, 33, 62–65.

Además de dos artículos donde se me permitió colaborar en el doctorado:

- ✦ Pareja–Rivera, C.,\* Morán–Muñoz, J.A.,\* Gómora–Figuroa, A. P., Jancik, V., Diego Solís–Ibarra, D. Efficient and Tunable Broad–Band Emission in a Family of 2D Hybrid Perovskites. *Sometido*.
- ✦ Schriber, E. A., Paley, D. W., Bolotovskiy, R., Rosenberg, D. J., Sierra, R. G., Aquila, A., Mendez, D., Poitevin, F., Blaschke, J. P., Bhowmick, A., Kelly, R. P., Hunter, M., Hayes, B., Popple, D., Yeung, M., Pareja–Rivera, C., Lisova, S., Tono, K., Sugahara, M., Owada, S., Kuykendall, T., Yao, K., Schuck, P. J., Solís–Ibarra, D., Sauter, N. K., Brewster, A. S., Hohman, J. N. Ab initio Structures of Microcrystalline Hybrid Materials by Serial Femtosecond Crystallography. *Nature*, 2022, 601, 360–365.

\* Co–primer Autor.

Parte de los resultados obtenidos en este doctorado se presentaron en los siguientes eventos:

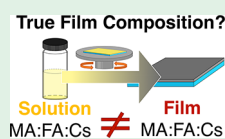
- ✦ Pareja-Rivera, C., Solís-Ibarra, D. "Reversible and Irreversible Thermochromism in Copper-Based Halide Perovskites". SIMPEST. 2021. Presentación oral.
- ✦ Pareja-Rivera, C., Solís-Camero, A. L., Sánchez-Torres, M., Lima, E., Solís-Ibarra, D. "On the True Composition of Mixed-Cation Perovskite Films". SIMPEST. 2020. Primer lugar por mejor presentación oral.
- ✦ Pareja-Rivera, C., Solís-Camero, A. L., Sánchez-Torres, M., Lima, E., Solís-Ibarra, D. "On the True Composition of Mixed-Cation Perovskite Films". LatinXChem. 2020. Poster. Segundo lugar en la categoría #LatinXChemSust.
- ✦ Pareja-Rivera, C., Solís-Ibarra, D. "Reversible and Irreversible Thermochromism in Copper-Based Halide Perovskites". LatinXChem. 2020. Poster.
- ✦ Pareja-Rivera, C., Solís-Camero, A. L., Sánchez-Torres, M., Lima, E., Solís-Ibarra, D. "On the True Composition of Mixed-Cation Perovskite Films". Symposium of Chemistry and Materials. Future of Science. Institute of Chemistry, UNAM. 2019. Poster.

# On the True Composition of Mixed-Cation Perovskite Films

Carina Pareja-Rivera, Ana L. Solís-Camero, Mireille Sánchez-Torres, Enrique Lima, and Diego Solís-Ibarra\*<sup>✉</sup>

Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, Ciudad de México, México

## Supporting Information



**ABSTRACT:** Herein we show that mixed-cation perovskite films made by spin-coating do not necessarily have the same stoichiometry as the precursor solution from which they are made and propose a simple method to quantify the true composition of such films.

Lead-based perovskites, with general formula  $\text{APbI}_3$  ( $A = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ , or  $\text{Cs}$ ) have disrupted the field of optoelectronics and have shown remarkable performance in solar cells with efficiencies of up to 23.3%.<sup>1</sup> While early devices relied on materials with one A-site cation (most notably  $\text{MAPbI}_3$ ;  $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ), the advantages of mixing A-site cations quickly became apparent in terms of device performance and stability.<sup>2,3</sup> In fact, almost of all today's high-efficiency (>20%) devices are made from a combination of two, three, or even four A-site cations.<sup>3,4</sup>

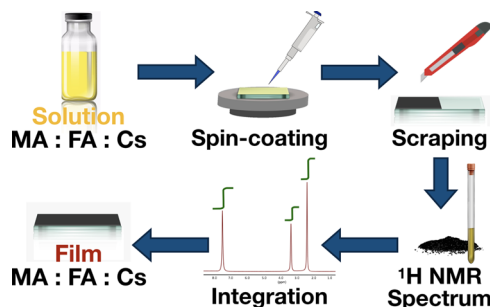
The most common film fabrication technique for perovskite-based solar cells is spin-coating. This method is convenient and affordable but is also highly sensitive to deposition conditions such as temperature, spin velocity, and casting solvent(s).<sup>5</sup> In fact, it has been shown that the composition of mixed-halide perovskites can change significantly depending the synthesis method.<sup>6–8</sup> To date, most studies assume that the stoichiometry of the starting precursor solution is equal to the composition of the final film, but little to no attention has been paid to actually determining the composition of such films. Herein, we show that this assumption can be erroneous and propose a simple method to determine the true composition of double- and triple-cation films made by spin-coating.

Determination of the true composition of mixed-cation perovskite films is challenging for several reasons. First, technologically relevant films are a few hundred nanometers thick, yielding a few milligrams of material at best, depending on film area. Second, relevant cations include formamidinium (FA) and methylammonium (MA), which limits the ability of common techniques, such as X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy dispersive X-ray spec-

troscopy (EDX), or inductively coupled plasma (ICP), all of which are insensitive to light atoms (such as C, H, or N). Third, the effects of cation mixing on the properties of the materials (i.e., absorption or photoluminescence) are not always linear,<sup>9</sup> and it is therefore challenging to estimate the relative concentration of cations by simple extrapolation and even more so when three or more cations are present. Given these challenges, we employed quantitative nuclear magnetic resonance (qNMR) to determine the actual composition of the films. Solution-state  $^1\text{H}$  qNMR is a widely accessible and affordable technique that can also be very sensitive and precise (precision and accuracy are both approximately 1%).<sup>10</sup>

To quantify A-site cations in perovskite samples (Scheme 1), we prepared films using standard spin-coating procedures for

## Scheme 1. Schematic Representation of Our Method to Quantify Cations in Mixed-Cation Perovskites by qNMR



two double- and three triple-cation perovskites (see SI).<sup>11</sup> We then scraped off several films made by the exact same procedure, carefully weighing the resulting powders and dissolving them in a known volume of deuterated DMSO with a known amount of internal standard. Finally, an  $^1\text{H}$  NMR spectrum was measured, and the signals from the nonlabile carbon-bound protons of MA and FA were integrated and normalized using the signal from the internal standard. As the integrated peak of each signal is directly proportional to the number of protons, these results allowed us

Received: August 24, 2018

Accepted: September 11, 2018

Published: September 11, 2018



# Reversible and Irreversible Thermochromism in Copper-Based Halide Perovskites

Carina Pareja-Rivera and Diego Solis-Ibarra\*

Copper-based layered perovskites have shown abundant phase transitions and thermochromic behaviors. However, there are very few cases of perovskites with irreversible transitions. Here, the thermochromic behavior of two perovskites  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  and  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  is discussed, where CEA = 2-chloroethylammonium and BEA = 2-bromoethylammonium, the latter of which is reported for the first time. These materials exhibit a reversible and irreversible thermochromic behavior determined by the nature of the organic cation. Using nuclear magnetic resonance, X-ray diffraction, and optical absorption, it was possible to investigate the mechanism for this transition: a topochemical exchange reaction between the organic and inorganic halides in  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$  to yield the mixed-halide perovskite  $(\text{BEA})_{1.1}(\text{CEA})_{0.9}\text{CuCl}_{3.1}\text{Br}_{0.9}$ . These materials and the fundamental principles shown herein have potential use as low-cost irreversible thermochromic sensors and their design.

## 1. Introduction

Organic–inorganic hybrids are of interest due to their multiple applications in photovoltaics, optoelectronics, and photocatalysis, to name a few. Among them, copper-based layered perovskites are promising candidates as lead-free perovskite photovoltaics.<sup>[1–3]</sup> A commonly studied application is smart photovoltaic windows; they have been developed by combining semi-transparent solar cells with chromic components to form multiple junction tandem devices.<sup>[4–6]</sup> Furthermore, these types of materials have shown abundant phase transitions and, consequently, thermochromic, piezochromic behaviors, and improvement of their electric and magnetic properties.<sup>[7–10]</sup> On the other hand, irreversible thermochromic paints have recently attracted attention; they provide a permanent record of their maximum exposure temperature or time exposed to certain temperatures, for example, for quality control purposes to ensure that the products have not exceeded certain temperatures.<sup>[11,12]</sup>

Thermochromism in copper halides is a notable phenomenon, generally attributed to two different types of phenomena.<sup>[13,14]</sup> First is associated with phase transitions where coordination

geometry changes around the copper ion,<sup>[15,16]</sup> and the second is associated with a vibronic coupling, which changes the width and position of absorption bands.<sup>[17]</sup> In copper-based layered perovskites  $(\text{A}_2\text{CuX}_4)$ ; where X is a halide), the 2D  $[\text{CuX}_4]^{2-}$  layers are separated by alkylammonium ions located at the A site (Figure 1).<sup>[18]</sup> The  $[\text{CuX}_4]^{2-}$  layer is distorted as two of the six Cu–X bonds of the copper ion are longer than the rest due to Jahn–Teller effects, introducing additional flexibility into this Cu–X framework. The  $[\text{CuX}_4]^{2-}$  anions are stereochemically nonrigid and allow for phase transitions according to the discontinuous change in anion geometry with varying temperatures.<sup>[19]</sup>


Recently, Hajlaoui reported the synthesis  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$ , in which the 2-chloroethylammonium (CEA) cation occupies the space enclosed by the  $\text{CuCl}_6$  octahedron. As many other copper perovskites,  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  shows reversible thermochromism.<sup>[20–22]</sup> However, to date, there are no reports of irreversible thermochromic transitions in copper halide perovskites. To the best of our knowledge, the only other reports of halide perovskites that present irreversible thermochromism are those reported by Sourisseau<sup>[23]</sup> in 2007, and more recently, by our research group.<sup>[24]</sup> However, both of these reports use lead materials, which is not suitable for many applications due to its toxicity.<sup>[25]</sup> Copper halide perovskites would be great alternatives since they can be cheaply and easily synthesized as films or powders from environmentally friendly solvents, such as alcohols.

Herein, we demonstrate a design strategy that allows for the modulation of the thermochromism in copper halide perovskites, and potentially, in other metal halides. Particularly, we will discuss the design and synthesis of 2D hybrid perovskites,  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  and  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ , where CEA and BEA = 2-bromoethylammonium. These materials show reversible and irreversible thermochromic behavior depending on the nature of organic cation and the amount of time exposed to heat. Using a plethora of characterization techniques, we were able to unveil the mechanisms that allow for these transitions and understand the role of organic cations on copper-based hybrid perovskites' thermochromism.

## 2. Results and Discussion

Both materials,  $(\text{CEA})_2\text{CuCl}_4$  and  $(\text{BEA})_2\text{CuCl}_4$ , can be synthesized as polycrystalline powders from a methanolic solution

C. Pareja-Rivera, Prof. D. Solis-Ibarra  
Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFREs)  
Instituto de Investigaciones en Materiales  
Universidad Nacional Autónoma de México  
CU Coyoacán, Ciudad de México 04510, México  
E-mail: diego.solis@unam.mx

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/adom.202100633>.

DOI: 10.1002/adom.202100633



## TOPICAL REVIEW

## Lead-free halide perovskites, beyond solar cells and LEDs

## OPEN ACCESS

## RECEIVED

21 December 2020

## REVISED

21 April 2021

## ACCEPTED FOR PUBLICATION

14 May 2021

## PUBLISHED

28 June 2021

Carina Pareja-Rivera<sup>1,§</sup> , Diego Morett<sup>1,§</sup>, Denisse Barreiro-Argüelles<sup>1</sup>, Paul Olalde-Velasco<sup>1,2</sup> and Diego Solis-Ibarra<sup>1,\*</sup> <sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán CDMX 04510, México<sup>2</sup> Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Primero de Mayo s/n, Cuautitlán Izcalli, Estado de México 54740, México

\* Author to whom any correspondence should be addressed.

§ Equal contribution.

E-mail: [diego.solis@unam.mx](mailto:diego.solis@unam.mx)**Keywords:** lead-free perovskites, photodetectors, photocatalysts, memristorsSupplementary material for this article is available [online](#)

Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 4.0 licence](#).

Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

**Abstract**

In the last decade, halide perovskites have seen tremendous advancements, primarily in the field of solar cells and light-emitting diodes (LEDs). However, their remarkable optical and electronic properties are not only amenable for their use in solar cells and LEDs; as they can also be used for several other applications. While most research has focused on lead-based perovskites, their lead-free counterparts offer several potential advantages. Some of these advantages include reduced toxicity, improved stability, and a more diverse chemistry. Herein, we review some of the ‘other’ most notable applications of lead-free perovskites, including their use as photodetectors, photocatalysts, memristors, field-effect transistors, among others. We conclude by highlighting some of the pressing challenges and promising research avenues in the field.

**1. Introduction**

In the last decade, lead-halide perovskites (LHPs) have seen tremendous advancements, primarily in the field of solar cells [1] and light-emitting diodes (LEDs) [2]. For instance, perovskite solar cell efficiency has increased from 3.81% [3] to 25.5% [4] in little more than a decade. Among other factors, the excellent performance of LHP is attributed to their high optical absorption coefficient (in the order of  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), balanced electron and hole mobilities, long life of photogenerated carriers (up to  $1 \mu\text{s}$ ), diffusion lengths down to  $1 \mu\text{m}$ , low trap densities of around  $10^{15}$ – $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , small exciton binding energies, and Urbach energies as small as 12.6 meV [5–10]. However, these notable optical and electronic properties are not only amenable for their use in solar cells and LEDs, instead, they have also been used in several other applications, such as lasers, phosphors, photodetectors, photocatalysts, memristors and field-effect transistors (FET), to name a few [11–14].

Not all is roses though, the presence of lead instils these materials with significant instability and toxicity. While strides have been made to address the stability issues of LHP, toxicity is still a significant concern, particularly when considering that lead in these materials is highly bioavailable [15–17]. To address this problem, recent research has focused on the search for lead-free perovskite and perovskite-like materials [18, 19]. Different directions have been taken to diminish the toxicity of LHP. The first direction was to homovalently replace lead with elements such as  $\text{Sn}^{2+}$  [20, 21],  $\text{Ge}^{2+}$  [22, 23], and  $\text{Cu}^{2+}$  [24, 25], which was followed by heterovalent substitution of lead, with elements such as  $\text{Bi}^{3+}$  or  $\text{Sb}^{3+}$ . The heterovalent replacement can be subsequently divided into two subcategories based on the ways to maintain the charge neutrality: ion-splitting and ordered vacancy [26, 27]. The ion-splitting subcategory can be further divided into mixed anion and mixed cation compounds with formula  $\text{A}_2\text{B(I)B(III)X}_6$ , which are commonly called double perovskites [28, 29].

Another approach involves the creation of lower dimensional perovskites, which resulted in more diverse materials and properties [30–32]. In fact, dimensional reduction has increased the chemical diversity of perovskite-like materials more than any other approach, as it allows for the incorporation of an almost

# Chemical crystallography by serial femtosecond X-ray diffraction

<https://doi.org/10.1038/s41586-021-04218-3>

Received: 30 July 2021

Accepted: 7 November 2021

Published online: 19 January 2022

Open access

 Check for updates

Elyse A. Schriber<sup>1,2,15</sup>, Daniel W. Paley<sup>3,15</sup>, Robert Bolotovskiy<sup>3</sup>, Daniel J. Rosenberg<sup>3,4</sup>, Raymond G. Sierra<sup>5</sup>, Andrew Aquila<sup>5</sup>, Derek Mendez<sup>3</sup>, Frédéric Poitevin<sup>5</sup>, Johannes P. Blaschke<sup>6</sup>, Asmit Bhowmick<sup>3</sup>, Ryan P. Kelly<sup>1,2</sup>, Mark Hunter<sup>5</sup>, Brandon Hayes<sup>5</sup>, Derek C. Popple<sup>6,7</sup>, Matthew Yeung<sup>8</sup>, Carina Pareja-Rivera<sup>9</sup>, Stella Lisova<sup>10</sup>, Kensuke Tono<sup>11</sup>, Michihiro Sugahara<sup>12</sup>, Shigeki Owada<sup>11</sup>, Tevye Kuykendall<sup>13</sup>, Kaiyuan Yao<sup>14</sup>, P. James Schuck<sup>14</sup>, Diego Solis-Ibarra<sup>9</sup>, Nicholas K. Sauter<sup>3,15</sup>, Aaron S. Brewster<sup>3,15</sup> & J. Nathan Hohman<sup>1,2,15</sup>

Inorganic–organic hybrid materials represent a large share of newly reported structures, owing to their simple synthetic routes and customizable properties<sup>1</sup>. This proliferation has led to a characterization bottleneck: many hybrid materials are obligate microcrystals with low symmetry and severe radiation sensitivity, interfering with the standard techniques of single-crystal X-ray diffraction<sup>2,3</sup> and electron microdiffraction<sup>4–11</sup>. Here we demonstrate small-molecule serial femtosecond X-ray crystallography (smSFX) for the determination of material crystal structures from microcrystals. We subjected microcrystalline suspensions to X-ray free-electron laser radiation<sup>12,13</sup> and obtained thousands of randomly oriented diffraction patterns. We determined unit cells by aggregating spot-finding results into high-resolution powder diffractograms. After indexing the sparse serial patterns by a graph theory approach<sup>14</sup>, the resulting datasets can be solved and refined using standard tools for single-crystal diffraction data<sup>15–17</sup>. We describe the ab initio structure solutions of mithrene (AgSePh)<sup>18–20</sup>, thiorene (AgSPh) and tethrene (AgTePh), of which the latter two were previously unknown structures. In thiorene, we identify a geometric change in the silver–silver bonding network that is linked to its divergent optoelectronic properties<sup>20</sup>. We demonstrate that smSFX can be applied as a general technique for structure determination of beam-sensitive microcrystalline materials at near-ambient temperature and pressure.

Single-crystal X-ray diffraction (SCXRD) is a foundational characterization technique for chemistry and materials science, with over one million published organic and metal–organic structures<sup>2,3</sup>. Frequently encountered challenges for SCXRD include difficulty in crystal growth, instability to atmosphere, solvent loss and radiation sensitivity. Powder diffraction and electron microdiffraction are established methods for determining structures of microcrystalline substances, but each can be limited by some combination of the challenges above. As an example, the structure of the excitonic and blue-emitting mithrene, AgSeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, was determined by SCXRD<sup>18–20</sup> but the remaining and optically divergent silver benzenechalcogenolates (AgEC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, E = S, Te) have not yielded to characterization by Rietveld refinement or micro-electron diffraction<sup>21</sup>. In this work, we present the room-temperature (298 K) crystal structures of all three materials as determined by X-ray free-electron laser (XFEL) small-molecule serial femtosecond crystallography (smSFX). We first

validate the method against the known structure of mithrene before presenting the previously unknown structures of the homologues thiorene, AgSC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, and tethrene, AgTeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Although the Ag–E coordination is similar in all three systems, we find a motif of linear Ag–Ag interactions in thiorene that provides insight into its lack of optical emission compared to the trigonal planar Ag–Ag network in the other two. smSFX is a general method with which to structurally characterize microcrystalline, low-symmetry and radiation-sensitive materials.

Electron diffraction and powder X-ray diffraction (PXRD) are currently the dominant techniques for structural studies on microcrystals. In PXRD work, peak broadening arises from sample-based and instrument-based factors and complicates the search for a unit cell and the measurement of structure factors. Therefore, Rietveld refinement is often more suitable for known structures or those with known homologues<sup>22,23</sup>. When unknowns are characterized, the

<sup>1</sup>Institute of Materials Science, University of Connecticut, Storrs, CT, USA. <sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Connecticut, Storrs, CT, USA. <sup>3</sup>Molecular Biophysics and Integrated Bioimaging Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA. <sup>4</sup>Graduate Group in Biophysics, University of California, Berkeley, CA, USA. <sup>5</sup>Linac Coherent Light Source, SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, CA, USA. <sup>6</sup>National Energy Research Scientific Computing Center, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA. <sup>7</sup>College of Chemistry, University of California, Berkeley, Berkeley, CA, USA. <sup>8</sup>Department of Electrical Engineering and Computer Science, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA. <sup>9</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, Mexico. <sup>10</sup>Department of Physics, Arizona State University, Tempe, AZ, USA. <sup>11</sup>Spring-8, Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Sayo, Japan. <sup>12</sup>RIKEN SPring-8 Center, Sayo, Japan. <sup>13</sup>The Molecular Foundry, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA. <sup>14</sup>Department of Mechanical Engineering, Columbia University, New York, NY, USA. <sup>15</sup>These authors contributed equally: Elyse A. Schriber, Daniel W. Paley. ✉e-mail: nksauter@lbl.gov; asbrewster@lbl.gov; james.hohman@uconn.edu