



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

***INVESTIGACIÓN DE CELDA SOLAR DE ALTO VOLTAJE BASADA EN
NANOCRISTALES DE PEROVSKITA CON IONES INORGÁNICOS A
TRAVÉS DEL PROGRAMA SCAPS***

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestro en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por

***Lic. Fernando Edsel Guerra Vega
219470676***

Dirigida por

***D.C. Héctor Juárez Santiesteban
Director***

***D.C. José Alberto Alvarado García
Codirector***

***D.C. José Joaquín Alvarado Pulido
Codirector***

*©BUAP, Septiembre 2021
Todos los derechos reservados
Beca CONACyT # 992898*

Dedicatoria

*A mi familia,
amigos y profesores*

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo brindado para la realización de este proyecto mediante la beca número 992889.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, al Instituto de Ciencias (ICUAP) y al Posgrado en Dispositivos Semiconductores por permitirme continuar con mi formación profesional.

A mi familia, por su apoyo incondicional en las decisiones que he tomado a lo largo de todo este tiempo. No me es posible describir con palabras la gratitud que siento hacia ustedes.

A mis amigos, por su apoyo, consejos e inolvidables momentos que vivimos juntos.

Al D.C Héctor Juárez Santiesteban, a quien admiro y respeto profundamente. Gracias por creer en mí cuando llegué a su oficina por primera vez para contarle sobre un nuevo proyecto que tenía en mente, también le agradezco su apoyo, tiempo, consejos a lo largo de estos años de trabajo.

Al D.C. José Alberto Alvarado García por sus comentarios, aportaciones a este proyecto y la confianza que tuvo en mi durante estos años.

Índice General

	Página
Lista de figuras	iv
Lista de tablas	v
CAPÍTULO I	
INTRODUCCION	
<hr/>	
1.1 Antecedentes	6
1.2 Justificación	8
1.3 Hipótesis	10
1.4 Objetivos	11
1.4.1 Objetivo General	
1.4.2 Objetivos Específicos	
CAPÍTULO II	
ASPECTOS TEÓRICOS	
<hr/>	
2.1 Historia de Perovskitas	12
2.2 Definición	13
2.3 Clasificación	16
2.3.1 Perovskita de Óxidos Inorgánicos	16
2.3.2 Perovskita de Haluros Metálicos Alcalinos	19
2.3.2.1 Perovskitas Híbridas	22
2.3.2.2 Perovskitas Completamente Inorgánicas	27
2.4 Nanocristales de Perovskita	32
2.4.1 Propiedades de NCP de CsPbX ₃	34
2.4.2 Métodos de Obtención	34
2.4.2.1 Inyección Caliente	35
2.4.2.2 Reprecipitación Asistida por Ligante (LARP)	37
2.4.2.3 Métodos	39

2.5 Celda Solar	40
2.5.1 Celdas Solares de 1 ^{era} Generación	41
2.5.2 Celdas Solares de 2 ^{da} Generación	42
2.5.3 Celdas Solares de 3 ^{ra} Generación	43
2.5.4 Celdas Solares de Perovskita (CSP)	45

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO TEÓRICO-EXPERIMENTAL

3.1 Óxido Conductor Transparente (TCO)	45
3.2 Depósito de la PTE	46
3.3 Síntesis y Depósito de la película activa	47
3.4 Depósito de la PTH	48
3.5 Depósito del contacto trasero	49
3.6. Simulación	49

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Simulación de celda solar con arquitectura FTO/TiO ₂ /NC's CsPbBr ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	52
4.2 Respuesta a la variación del espesor y densidad de niveles aceptores/donadores en las películas que constituyen la celda solar	57
4.2.1. Efecto del espesor de las películas CTE/NC's Perovskita/CTH en el desempeño de la celda solar	59
4.2.2. Desempeño de la celda solar en función del dopado de las películas ETL/NC's Perovskita/HTL	66
4.2.3. Desempeño de la celda solar en función de defectos en las interfases	72
4.3 Comparación teórico-experimental	76

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Referencias

Lista de Figuras

	Página
Figura 1.1. Desarrollo de las eficiencias reportadas celdas solares en tecnologías fotovoltaicas emergentes. “Este gráfico es cortesía del Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL), Golden, CO”.	6
Figura 1.2. Número de artículos científicos publicados desde 2011 hasta la actualidad (Base de Datos Scopus)	7
Figura 1.3. Número de artículos científicos publicados sobre simulación de celdas solares basados en nanocristales de perovskita inorgánica	10
Figura 2.1. Representación gráfica de la estructura cristalina de fórmula general ABX_3 de una perovskita de haluro metálico	14
Figura 2.2. Clasificación de compuestos de perovskita según su composición	16
Figura 2.3. Diferentes fases cristalinas de la perovskita	17
Figura 2.4. Estructura cristalográfica de PHM	20
Figura 2.5. Valores de banda prohibida para perovskitas híbridas en celdas solares	24
Figura 2.6. Estructura cristalina de perovskita híbrida bidimensional con diferentes valores de n.	26
Figura 2.7. Transición de fases cristalinas de la perovskita $CsPbI_3$.	28
Figura 2.8. Representación de posibles arreglos estructurales de PHM. (a) fase cúbica, 3D; (b) fase pseudocúbica, 3D; (c) Cs_4PbX_6 , 0D; (d) CsB_2X_5 , 2D	33
Figura 2.9. Esquema de la relación entre la variación del tamaño de cadena de ligantes con la forma y tamaño de los NCP	36
Figura 2.10. Diferentes formas de los NCP a través del método de Re-precipitación Asistida por Ligante cambiando las concentraciones de ligantes	38

Figura 2.11. Arquitectura típica de celda solar de perovskita	43
Figura 2.12. Funcionamiento de calda solar de perovskita	44
Figura 3.1. Esquema estructural de la celdas solar de nanocristales de perovskita de CsPbBr ₃	45
Figura 3.2. Procedimiento experimental para la fabricación de la película de NC`s de perovskita	48
Figura 3.3. Esquema de la celda solar con arquitectura FTO/TiO ₂ /NC`s CsPbBr ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	50
Figura 4.1. Diagrama de bandas de celda solar basado en una estructura NIP sin iluminación a diferentes voltajes aplicados. (a) En equilibrio térmico $V=0$, (b) $V=0$ V.633 V, $V=1.056$ V, $V=1.566$ V	53
Figura 4.2. a) Curva J-V de la celda solar sin iluminación. b) $\ln J$ vs V/V_T	54
Figura 4.3. Diagrama de bandas de celda solar basado en una estructura NIP en iluminación a diferentes voltajes aplicados. (a) $V=0$ V, (b) $V=1.89$ V.	55
Figura 4.4. Densidad de corriente a través de la celda solar a diferentes voltajes aplicados. (a) $V=0$ V, (b) $V=1.056$ V, (c) $V=1.89$ V	56
Figura 4.5. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica de la celda solar en iluminación	57
Figura 4.6. Respuesta fotovoltaica en función del espesor de ETL. a) Curvas J-V, b) V_{oc} y J_{sc} , c) FF y eficiencia.	59
Figura 4.7. Respuesta de la Eficiencia Cuántica Externa en función del espesor de ETL	60
Figura 4.8. Respuesta fotovoltaica en función del espesor de la película activa. a) Curvas J-V, b) V_{oc} y J_{sc} , c) FF y eficiencia.	62
Figura 4.9. Resistencia en Serie en función del espesor de la película activa	63
Figura 4.10. Variación de la Eficiencia Cuántica Externa en función del espesor de la película activa	64

Figura 4.11. Respuesta fotovoltaica en función del espesor de HTL. a) Curvas J-V, b) Voc y Jsc, c) FF y eficiencia	65
Figura 4.12. Variación de la Eficiencia Cuántica Externa en función del espesor de HTL	66
Figura 4.13. Respuesta fotovoltaica en función de los niveles donadores de ETL. a) Curvas J-V, b) Voc y Jsc, c) FF y eficiencia	67
Figura 4.14. Variación de la Eficiencia Cuántica Externa en función de N_D de ETL	68
Figura 4.15. Respuesta fotovoltaica en función de los niveles aceptores de la película activa. a) Curvas J-V, b) Voc y Jsc, c) FF y eficiencia	69
Figura 4.16. Respuesta de la Eficiencia Cuántica Externa en función de N_A de la película activa	70
Figura 4.17. Respuesta fotovoltaica en función de los niveles aceptores de HTL. a) Curvas J-V, b) Voc y Jsc, c) FF y eficiencia	71
Figura 4.18. Variación de la Eficiencia Cuántica Externa en función de N_A de HTL	72
Figura 4.19. Respuesta fotovoltaica en función de defectos en la interfase $TiO_2/NC's$ de $CsPbBr_3$. a) Curvas J-V, b) Voc y Jsc, c) FF y eficiencia	73
Figura 4.20. Respuesta fotovoltaica en función de defectos en la interfase $TiO_2/NC's$ de $CsPbBr_3$. a) Curvas J-V, b) Voc y Jsc, c) FF y eficiencia	74
Figura 4.21. Respuesta fotovoltaica en función de la banda prohibida de $NC's$ de $CsPbBr_3$. a) Curvas J-V, b) Voc y Jsc, c) FF y eficiencia	76
Figura 4.22. Comparación Teórica-Experimental de las curvas J-V	77
Figura 4.23. Comparación Teórica-Experimental de las curvas J-V	78
Figura 4.24. Comparación Teórica-Experimental de las curvas J-V	79
Figura 4.25. Comparación Teórica-Experimental de las curvas J-V	80

Lista de Tablas

	Página
Tabla 2.1. Principales propiedades de los óxidos de perovskita	18
Tabla 2.2. Parámetros calculados teóricamente, comparando valores entre PSI y perovskita MAPbI ₃	30
Tabla 4.1. Parámetros iniciales para la simulación de la celda solar	52
Tabla 4.2. Celdas solares basadas en NC's de CsPbBr ₃ reportadas en la literatura	57
Tabla 4.3. Variación de parámetros para ETL, película activa y HTL	58
Tabla 4.4. Espesores óptimos encontrados para la celda solar	66
Tabla 4.5. Valores de N _A /N _D óptimos encontrados para la celda solar	72
Tabla 4.6. Valores de densidades de defectos óptimos encontrados para la celda solar	75
Tabla 4.7. Valores teóricos y experimentales de celdas solares basadas en perovskitas completamente inorgánicas	81

Las perovskitas fueron reportadas por primera vez en 1893, pero no fue hasta los noventa que estos materiales atrajeron la atención de la comunidad científica. Inicialmente, hubo un enfoque muy grande en los dispositivos emisores de luz y transistores debido a sus extraordinarias propiedades electrónicas y ópticas.⁶ Esto se ve reflejado en el número de artículos científicos publicados desde el 2011 hasta la fecha, en donde se ve un aumento en el interés por este tipo de materiales año con año, enfocándose, principalmente, en su aplicación en celdas solares y dispositivos optoelectrónicos (Figura 1.2).

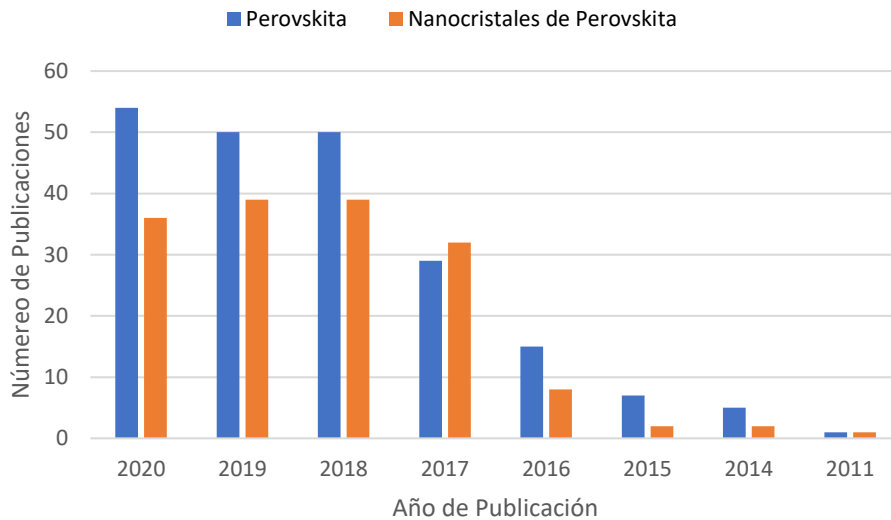


Figura 1.2. Número de artículos científicos publicados desde 2011 hasta la actualidad (Base de Datos Scopus)

Así mismo, se le llama perovskita al grupo de cristales que forman la misma estructura, es decir, son materiales sólidos que cambian elementos metálicos con no metálicos con una estequiometría propia del titanato de calcio (CaTiO_3).⁷ Hoy en día, estos materiales se clasifican en perovskitas de óxidos inorgánicos y haluros de perovskita.⁸

En general, las perovskitas que forman estructuras cúbicas, presentan propiedades características que van desde aislantes hasta superconductores, pasando por semiconductores, conductores metálicos, magnetitas y ferroeléctricos; lo cual, es posible debido a que la alteración de su estructura “ideal” (ABX_3) da lugar a un cambio en sus propiedades eléctricas y magnéticas.⁹

Gracias a estudios previos, se determinó que las perovskitas de haluro metálico mejoran la absorción de la sección transversal del dispositivo, así como de exhibir asombrosas propiedades de transporte de carga.^{10,11} Adicionalmente, se comprobó que no solo es un buen material para separar carga y generar corriente, sino también se considera un buen candidato para diodos emisores de luz y láseres debido a sus propiedades como materiales de banda directa.¹²

1.2 Justificación

Actualmente, se sabe que, en general, las perovskitas presentan algunas desventajas bajo ciertas condiciones, por lo cual, su aplicación en dispositivos optoelectrónicos se ve limitada durante la operación de los mismos,¹³ como por los valores de fotoluminiscencia, lo cual se debe a dos principales factores: la presencia de defectos iónicos móviles y a una pequeña energía de excitón, lo que resulta en bajos valores de recombinación radioactiva del par electrón-hueco.¹⁴ Así como, la inestabilidad bajo temperatura ambiente, lo que ocasiona un cambio de fase, la cual no presenta las mismas propiedades ópticas y eléctricas.¹⁵

Debido a estas limitaciones, se han buscado materiales alternativos para su uso en celdas solares, particularmente los nanocristales de perovskita (NCP), con el propósito no solo de incrementar sus características fotoluminiscentes, sino también para alcanzar un régimen dimensional del confinamiento cuántico¹¹ y mejorar la estabilidad, manteniendo las propiedades optoelectrónicas.¹⁶

Por ejemplo, se pueden encontrar diferentes conformaciones cristalinas, es decir, materiales en cero, dos y tres dimensiones.¹⁷ Además, en el tipo de síntesis que se lleva a cabo para obtener este material se utilizan ligantes de cobertura capaces de, activamente, pasivar los defectos de la superficie, lo que significa que se puede proteger al material de defectos de manera sencilla, sin procesos químicos complejos.^{18,19}

Así mismo, se puede controlar la forma, el tamaño, la distribución y la morfología de los nanocristales, no solo durante el proceso de síntesis, sino también mediante procesos post-síntesis, como el intercambio de ligante.^{20,21} Además, las investigaciones han demostrado que los nanocristales de perovskita presentan una alta eficiencia

fotoluminiscente.²² Se puede decir que, por todas estas características, los nanocristales de perovskita tienen más estabilidad, mayor relación superficie/volumen, posibilidad de ser dispersados en una gran variedad de solventes y una química superficial más versátil que las perovskitas comunes.²¹

Por otro lado, se sabe que los materiales de perovskita que han presentado las mayores eficiencias son las perovskitas híbridas orgánicas (PHO), reportadas por primera vez, en forma de nanocristales en 2009 para su uso en celdas solares sensibilizadas por colorante.¹³ Lamentablemente, este tipo de perovskita presenta problemas en su estabilidad, siendo extremadamente sensibles a condiciones ambientales, resultando en serios problemas con su durabilidad, fabricación y operación en los dispositivos a los que se aplica.²³ Por esta razón, los esfuerzos se han enfocado a mejorar la estabilidad ante condiciones de humedad y oxígeno, por ejemplo, empleando moléculas resistentes a la humedad para modificar la superficie de las PHO²⁴, introduciendo capas de óxidos de naturaleza inorgánica en lugar de las capas orgánicas transportadoras de portadores²⁵ o acoplando agentes poliméricos a las PHO.²⁶

La solución más evidente a la problemática antes mencionada es cambiar el compuesto orgánico presente en las PHO por un elemento inorgánico, es decir nanocristales de perovskita completamente inorgánicos, CsPbX_3 .²⁷ Este material presenta una temperatura de descomposición alta propiamente intrínseca debido a la naturaleza de los cationes que lo compone, mostrando una estabilidad térmica superior en comparación con las PHO.²⁸ Además, se ha demostrado que presenta mejores propiedades fotoluminiscentes, entre ellas, valores cercanos al 100% del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia^{29,30}, valores menores a 20 nm de emisión estrecha de ancho de banda³¹ y emisión de electroluminiscencia ajustable.³²

Por otro lado, el entendimiento del mecanismo de operación de las celdas solares basadas en nanocristales de perovskita es crucial y necesario para mejorar su desempeño, por lo que las herramientas para la simulación de estos dispositivos desempeñan un papel indispensable para entender el comportamiento, los fenómenos físicos y el diseño óptimo para optimizar la eficiencia de la celda solar. Además, la

simulación tiene el potencial de pronosticar el desempeño máximo de la celda solar con un diseño controlado.

En la actualidad, las publicaciones de artículos científicos relacionados a la simulación de celdas solares con película activa de perovskita se enfocan mayormente en perovskitas orgánicas ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ^{33,34,35}, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ^{36,37}, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ³⁸). Sin embargo, el número de artículos publicados enfocados en la simulación de celdas solares basados en nanocristales de perovskita totalmente inorgánicos (CsPbX_3) es limitado (figura 1.3), Por esta razón, se puede decir que, hace falta un estudio teórico y de simulación que esclarezca el impacto que este tipo de materiales tienen sobre el desempeño en una celda solar.



Figura 1.3. Número de artículos científicos publicados sobre simulación de celdas solares basados en nanocristales de perovskita inorgánica (Base de Datos Scopus)

1.3 Hipótesis

La simulación de una celda solar basada en nanocristales de perovskita de CsPbBr_3 ayuda al entendimiento de su funcionamiento con la finalidad de optimizar los parámetros propios de la celda, mejorando su rendimiento y aumentando su eficiencia.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Investigar las celdas solares de alto voltaje o alto V_{OC} basadas en nanocristales de perovskitas, constituida por iones inorgánicos ($CsPb(Br,I)_3$) a través de la simulación mediante el programa SCAPS.

1.4.2 Objetivos específicos

- Emplear los parámetros experimentales de la literatura para analizar el comportamiento de la celda solar de perovskita sin y con iluminación, usando el programa SCAPS.
- Estudiar el desempeño de la celda solar en función de los parámetros que se varían en los procesos experimentales, tales como: espesores y concentraciones de las películas ETL/perovskita/HTL, así como movilidad, ancho de banda de la perovskita y las interfaces ETL/perovskita, perovskita/HTL.
- Comparar los resultados obtenidos de las simulaciones de la celda solar con los resultados reportados en la literatura, explicando semejanzas y diferencias con respecto a los parámetros que caracterizan la celda solar.

2. Aspectos Teóricos

2.1 Historia de las perovskitas

El nombre de “perovskita” surge gracias al mineralogo y cristalógrafo Alemán Gustav Rose, quien descubrió y determinó las propiedades físicas, así como la composición química de un mineral muy particular (titanato de calcio, CaTiO_3) durante una expedición en las montañas Ural en Rusia en 1839, siendo nombrado así en honor al reconocido mineralogo Count Lev Aleksvich Perovski, quien fue el fundador de la Sociedad Geográfica Rusa.³⁹ Pero no fue hasta 1893 cuando se cristalizó por primera vez un compuesto, basado en la estructura de perovskita, con haluros de plomo con una estequiometría CsPbX_3 , en donde se obtuvieron cristales de diferentes colores dependientes del haluro (Br, Cl, I).⁴⁰ Más adelante, en 1926, Victor Goldschmidt describió por primera vez la estructura cristalográfica de la perovskita en su trabajo de factores de tolerancia, el cual tendría un papel importante para predecir la estabilidad de diferentes compuestos de perovskita.⁴¹

Con el tiempo, las investigaciones debelaron diferentes configuraciones y arreglos con las mismas características estructurales presentes en los compuestos clasificados como perovskita. En 1978, Weber publicó y estableció, tanto las propiedades estructurales como las propiedades químicas de un nuevo sistema hibrido basado en la estructura cúbica de la perovskita, caracterizado por la combinación de compuestos inorgánicos y orgánicos.⁴² En este caso en particular, los cationes de Cs fueron remplazados por cationes de metilamonio (CH_3NH_3 , MA), siendo la integración de este compuesto orgánico a la red del material un parteaguas para subsecuentes investigaciones de este material en los años posteriores y en la actualidad.

En los años consecuentes se buscaron diversas aplicaciones para los diferentes compuestos de perovskita que se desarrollaron, como dispositivos optoelectrónicos, fotovoltaicos, celdas de combustible, catálisis, entre otros. Por ejemplo, Mitzi y colaboradores desarrollaron perovskitas de haluro luminiscente para dispositivos emisores de luz, en donde se empleó una molécula orgánica compleja

$((C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3))$ como catión, estaño (Sn) como catión metálico y aniones ioduro para construir la estructura de la perovskita $((C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Sn_nI_{3n+1})$. En este caso, los autores concluyen que la adición del compuesto orgánico, el cual funciona como una capa de modulación entre las hojas conductoras de yoduro de estaño, proporciona potencialmente una mayor maleabilidad en el ajuste de las propiedades eléctricas del material.⁴³

En adición, Kojima y su equipo, publicaron la implementación de perovskita, como un sensibilizador, en una celda solar sensibilizada por colorante, debido a que este material presenta semejanzas con agentes sensibilizadores. En el artículo, se reporta una función fotovoltaica de nanocristales de perovskita con una organización autónoma sobre dióxido de titanio (TiO_2) como semiconductor tipo n. En esta investigación, se estudió el comportamiento de dos tipos de perovskita híbrida, $CH_3NH_3PbI_3$ y $CH_3NH_3PbBr_3$ en una celda solar, obteniendo una eficiencia de conversión energética del 3.8% y un voltaje de 0.96 V, respectivamente.⁴⁴

Actualmente, las perovskitas son uno de los materiales más investigados para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos (diodos emisores de luz, celdas solares, láseres, baterías, etc.) debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales únicas. El desarrollo de ciencia básica entorno a este material demuestra su versatilidad y desempeño con exponentes como puntos cuánticos, nanocristales, “nanorods”, nanopartículas, nanoalambres, “nanonplates”, diferentes configuraciones y fases cristalográficas (desde cero dimensionales hasta tridimensionales) y hetero-uniones.

2.2 Definición

Ciertamente, de forma natural es posible encontrar diversos materiales que presentan un tipo de construcción cristalina similar al de perovskita, no en todos ellos cumplen con las características específicas estructurales y de ordenamiento cristalino. Por este motivo, es importante contestar la siguiente pregunta: ¿Cómo se define y cómo es el arreglo cristalino de una perovskita de manera general? Se refiere a perovskita a cualquier material con el mismo tipo de estructura cristalina que el titanato de calcio ($CaTiO_3$).³⁹

Es bien sabido que el arreglo ideal de perovskita se puede describir como un gran catión atómico o molecular (cargado positivamente) de tipo B en el centro de una configuración octaédrica formada por seis átomos tipo X (aniones), rodeado por seis átomos A más pequeños con carga positiva en forma cúbica.⁴⁵ De manera general, la estructura que cumple las características de tipo perovskita siguen la fórmula ABX_3 , donde B es un catión metálico divalente, X es un anión de algún halógeno (Cl⁻, Br⁻, I⁻) y A es un catión monovalente orgánico o inorgánico (Figura 2.1).⁴⁶

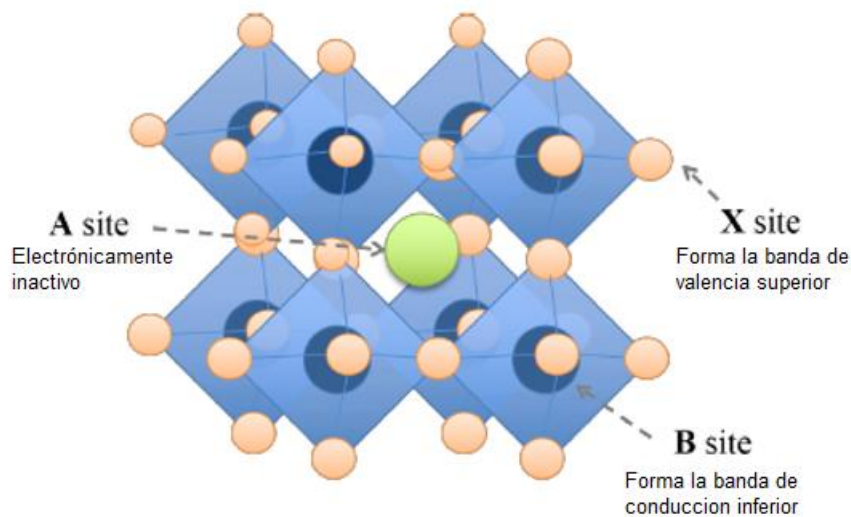


Figura 2.1. Representación gráfica de la estructura cristalina de fórmula general ABX_3 de una perovskita de haluro metálico.⁴⁶

Como ya se mencionó anteriormente, los cationes que comprenden la estructura cristalina de este material presentan una coordinación con doce y seis aniones del halógeno empleado (Br, Cl o I), acomodándose en un arreglo octaédrico.⁴⁷ Teóricamente, es posible saber si la estructura será estable con ayuda del factor de tolerancia de Goldshmidt (t) (Ver Ec. 1), apoyándose en la fórmula estequiométrica y el radio iónico de cada ion que los componen⁴⁸; así como, con ayuda del factor octaédrico (μ), (Ver Ec. 2), el cual dicta la estabilidad de la estructura octaédrica formada por BX_3^{-2} , siendo este dependiente del radio iónico de X y B.⁴⁹ Los valores reportados para el factor de tolerancia y factor octaédrico, en relación con la forma general ABX_3 , están dentro del rango de 0.76 a 1.13⁴⁸ y de 0.442 a 0.895⁴⁹, respectivamente.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2(r_B + r_X)}} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (2)$$

Donde r_B representa el radio iónico del catión B, r_X es el radio iónico del anión del átomo X y r_A indica el radio iónico del catión del átomo A. En concreto, el factor de tolerancia es una medida real del grado de distorsión de una perovskita de una estructura ideal cúbica (grupo espacial $Pm\bar{3}m$) y puede ser usada para predecir qué tan idónea será una combinación de iones para que se forme la estructura de perovskita.⁵⁰ Para obtener esta estructura, t debe ser igual a la unidad, pero es posible encontrar estructuras distorsionadas a valores de t diferentes a 1 con simetría baja, como ortorrómbicas, tetragonales o romboédricas.

En adición a lo anteriormente dicho, existen dos causas diferentes a los efectos de tamaño que están establecidas como culpables de las distorsiones estructurales, desviación de la composición ideal y el efecto Jean-Teller. En la mayoría de los casos, más de uno de estos factores intervienen en la distorsión de la perovskita, por ejemplo, la perovskita de titanato de bario (BaTiO_3) puede presentar cuatro diferentes fases de transición en presencia de temperaturas mayores a la temperaturas ambiente, como romboédrica, ortorrómbica, tetragonal y cúbica.⁵¹

Las perovskitas presentan una importante flexibilidad de composición, debido a que en su estructura, se pueden integrar especies iónicas de diferentes tamaños y cargas, lo cual se ve reflejado con la modificaciones de las propiedades ópticas y eléctricas, resultado de la desviación de la estequiometría ideal. Por ejemplo, es posible encontrar perovskitas conformadas por capas de estructuras octaédricas (formadas por B y X) separadas por capas de cationes de A, las cuales presentan bandas de energía electrónica inusuales, así como propiedades estructurales únicas.⁵²

Por otro lado, además del factor de tolerancia, es importante considerar la electroneutralidad como requerimiento para la formación de perovskitas, ya que es indispensable que tenga una carga neutral balanceada.⁵³ Por lo tanto, el resultado de la adición de cargas de los iones A y B deben ser equivalentes con respecto a la carga

iónica del átomo X, es decir, $q^A + q^B + 3q^X = 0$. Así mismo, es posible inducir cambios de fase reversibles mediante gradientes de temperatura, presión y campos eléctricos o magnéticos. De esta forma, las perovskitas exhiben una variedad de propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas ya que alrededor del 90% de los elementos de la tabla periódica pueden ser estables en su estructura.⁵⁴

2.3 Clasificación

Los materiales de perovskita se pueden clasificar en dos principales grupos basados en la estructura cristalina de ABX_3 , perovskitas de óxidos inorgánicos y de haluros

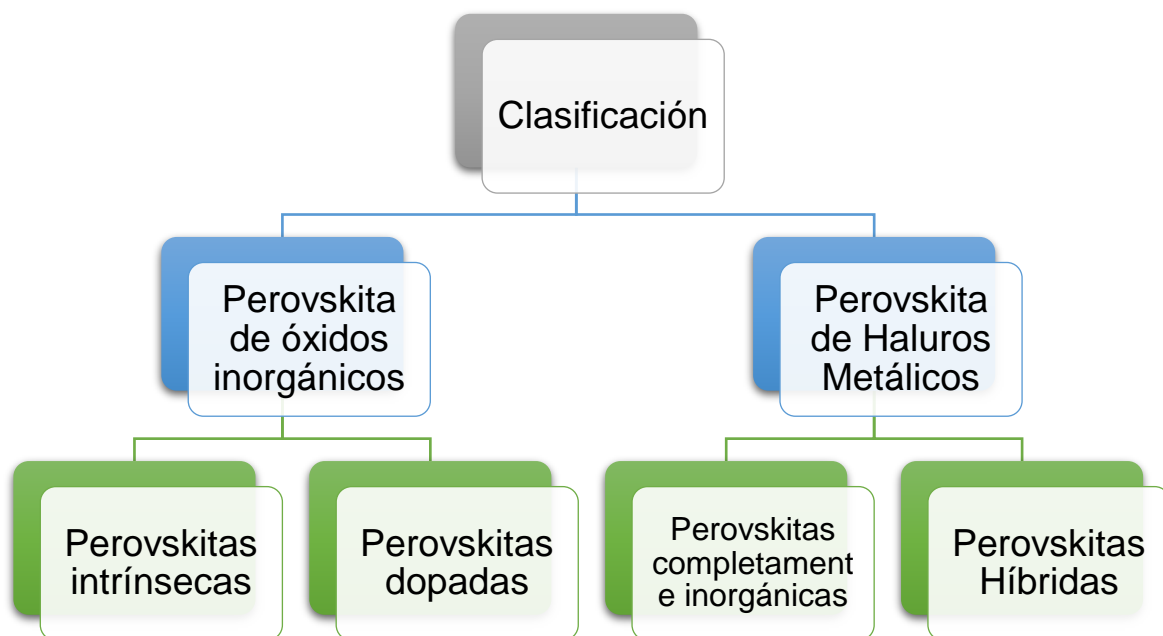


Figura 2.2. Clasificación de compuestos de perovskita según su composición

2.3.1 Perovskita de Óxidos Inorgánicos (POI)

Para este tipo de material, el arreglo clásico que forma la red cristalina está estructurada con octaedros compuestos por átomos de oxígeno encerrando cationes de un metal de transición B (Ti, Ni, Fe, Co, Mn) y cationes A (K, Na, Li, Sr, Ba, Ca, La, Pr, Nd) más grandes, los cuales están doce veces coordinados por él oxígeno.⁵² Como ya se mencionó anteriormente, es posible encontrar otro tipo de conformaciones estructurales,

como es el caso de las perovskitas con una estequiometría $A^{3+}B^{3+}O_3$, dando lugar a una fase romboédrica, resultado de una rotación de los octaedros (BO_6) con respecto a la estructura cúbica.⁵⁰ Por otro lado, también se encuentran presentes otros tipos de arreglos estequiométricos, dentro de este grupo de perovskitas, como son $A^{1+}B^{5+}O_3$ y $A^{4+}B^{2+}O_3$ (Figura 2.3).

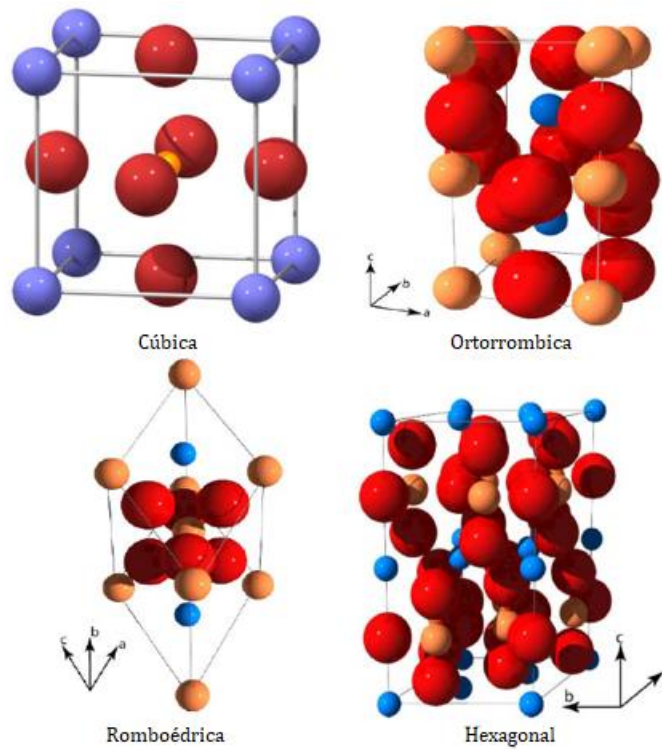


Figura 2.3. Diferentes fases cristalinas de la perovskita. ⁵³

Debido a la diversidad de fases cristalinas que se pueden obtener variando la composición y los elementos presentes en las POI, éstas exhiben propiedades remarquables, como ferroeléctricas, ferromagnéticas, piezoeléctricas y superconductoras (Tabla 2.1).⁴¹ Se sabe que las perovskitas de este grupo, principalmente las que están basadas en Co, Fe y Mn, presentan una alta conductividad eléctrica y actividad superficial a la disociación de oxígeno, lo cual es muy útil en celdas de combustible de óxido sólido, así como en membranas de permeación de oxígeno^{55,56}. Mientras que las basadas en Ti o Ta presentan una alta actividad catalítica en diferentes reacciones (particularmente en reacciones de oxidación), lo cual se traduce en un desenvolvimiento excepcional para aplicaciones de fotocatalisis. ⁵⁶

Tabla 2.1. Principales propiedades de los óxidos de perovskita⁵⁷

Propiedades	Compuestos
Ferroelectricidad	BaTiO ₃ , PdTiO ₃
Piezoelectricidad	Pb(Zr,Ti)O ₃ , (Ba,Na)TiO ₃
Conductividad Eléctrica	ReO ₃ , SrFeO ₃ , LaCoO ₃ , LaNiO ₃ , LaCrO ₃
Superconductividad	La _{0.9} Sr _{0.1} CuO ₃ , YBa ₂ CuO ₇ , HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₈
Conductividad Iónica	La(Ca)AlO ₃ , CaTiO ₃ , La(Sr)Ga(Mg)O ₃ , BaZrO ₃ , SrZrO ₃ , BaCeO ₃
Magnetismo	LaMnO ₃ , LaFeO ₃ , La ₂ NiMnO ₆
Propiedades Catalíticas	LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , BaCuO ₃
Electrodo	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃ , La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃

Para ilustrar algunas propiedades que las POI presentan, es necesario referirse a ejemplos puntuales que den un enfoque particular a dichas propiedades. En el caso de materiales dieléctricos, se tienen propiedades inherentes a ellos, como piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad; siendo esta última de importancia para el estudio de perovskitas. Dentro de los cuales, altos valores dieléctricos están sustentados en desplazamientos polares colectivos de los iones metálicos con respecto a los átomos de oxígeno, siendo un fenómeno altamente no lineal y anisotrópico.⁵¹ Por ejemplo, para una perovskita de BaTiO₃, las cualidades ferroeléctricas se atañen a su estructura cristalina, presentando tres diferentes fases cristalinas, con relación a la temperatura. Conforme la temperatura aumente, es posible transiciones de fase monoclinica a tetragonal a cúbica, siendo esta última la que no presenta ninguna propiedad ferroeléctrica.^{53,57}

Por otro lado, las propiedades magnéticas que algunas perovskitas están íntimamente relacionadas con la presencia de electrones d con espines localizados.⁵² Así mismo, en la estructura de la perovskita es posible incorporar cationes paramagnéticos, los cuales son cationes que manifiestan un momento magnético por sí mismos.⁵⁸ En otras palabras, el comportamiento magnético dependerá de la organización entre los momentos magnéticos de estos cationes. Se sabe que, a temperaturas más altas, los momentos magnéticos están desordenados, lo que conlleva a compuestos paramagnéticos con susceptibilidad magnética a la dependencia de temperatura.⁵⁹ Mientras que a temperaturas bajas los momentos magnéticos pueden interactuar entre

ellos, dando lugar a alineamiento paralelo (ferromagnetismo) o antiparalelo (antiferromagnetismo).⁶⁰

Finalmente, algunas POI han demostrado una alta estabilidad química y actividad catalítica, debido a que presentan una gran cantidad de sitios activos, llegando a ser consideradas como catalizadores activados por oxígeno.⁶¹ Cabe mencionar que esta actividad catalítica está asociada con la alta actividad superficial de la tasa de reducción de oxígeno, lo cual resulta de un alto número de vacancias de oxígeno.⁵⁷ Dichas perovskitas pueden participar como catalizadores en procesos de combustión de automóviles, y en general como catalizadores para diversas reacciones catalíticas ambientales y de limpieza.^{61, 62, 56}

2.3.2 Perovskita de Haluros Metálicos Alcalinos (PHM)

Los estudios realizados sobre este tipo de perovskita indicaron que las PHM muestran importantes propiedades eléctricas y ópticas debido a su alto coeficiente de absorción, valores altos de fotoluminiscencia, baja densidad de estados trampa y alta longitud de difusión de portadores de carga.⁶³ Últimamente, la investigación se ha enfocado en el desarrollo de PHM con dimensiones nanométricas, ya que presentan actividad óptica en las regiones dentro del espectro visible e infrarrojo cercano, efectos aprovechables concernientes a defectos superficiales y una estructura electrónica característica.⁶⁴

En cuanto a su estructura cristalina, las PHM se podrían clasificar en dos categorías. La primera presenta una estructura tridimensional con la fórmula química ABX_3 , mientras que la segunda presenta una estructura bidimensional o en capas con la fórmula química A_2BX_4 .⁶⁵ En ambos casos, B es un metal divalente (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}), A es un catión orgánico (Metilamonio MA^+ , $C_4H_9NH_3^+$, Formamidinio FA^+) o inorgánico (Cs^+); y X es un halógeno (Cl^- , Br^- o I^-). Al integrar un catión orgánico en A, se dice que es una PHM híbrida orgánica-inorgánica.

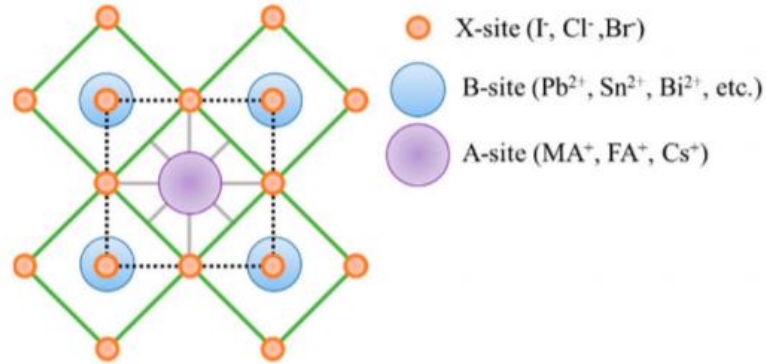


Figura 2.4. Estructura cristalográfica de PHM.⁶⁶

Cuando nos referimos a la estructura de este tipo de perovskitas y en términos generales, la selección del catión A es de suma importancia, ya que, dependiendo de su selección, es posible afectar de forma positiva de las propiedades optoelectrónicas.⁶⁷ Dicho de otra forma, este catión tiene un impacto directo en la simetría de la perovskita, lo cual resulta en la distorsión de la interacción entre B-X (responsable del comportamiento electrónico del material).⁶⁸ Por ejemplo, el catión de MA⁺, utilizado en perovskitas híbridas, incita una simetría más empaquetada, alto valor de banda prohibida, alta eficiencia.⁶⁹ Por otro lado, los cationes inorgánicos presentan mejor estabilidad en comparación con los orgánicos, por lo que se han realizado estudios sustituyendo los cationes orgánicos con cationes de Cs.⁷⁰

En cuanto al catión B, en la mayoría de los casos es ocupado por elementos metálicos ubicados en el grupo IVA de la tabla periódica, a lo largo del cual, se ve modificada su modulación, es decir, la estabilidad del estado de oxidación divalente se ve reducida, consecuencia del efecto de la banda prohibida y del efecto del par inerte, producto del aumento en su electronegatividad y carácter covalente.⁷¹ Para ilustrar lo dicho anteriormente, a pesar de que la mayoría de las PHM están basadas en plomo (Pb), se podría incrementar la capacidad de absorción y estabilidad en condiciones ambiente de las perovskitas sustituyendo el Pb, de forma parcial o completamente, por otros cationes, como el estaño (Sn).⁷²

Como se mencionó anteriormente, un halógeno toma el lugar de X. De acuerdo con estudios, se ha descubierto que causan un decaimiento en las bandas de valencia y

en las energías de enlace de electrones asociadas a la perovskita, después de introducir estos elementos. Por otro lado, se han estudiado los efectos de emplear una mezcla de halógenos, dando como resultado el mejoramiento de la estabilidad térmica, en comparación con los compuestos con una sola especie de halógeno.⁷³ Por ejemplo, se ha sugerido que la mezcla de I-Cl podría ayudar al crecimiento de los dominios cristalinos, debido a un proceso de generación de la red cristalina más lento, lo que conlleva a la disminución en el número de fronteras de grano, permitiendo a los portadores de carga moverse a través de la estructura, reduciendo la recombinación de carga.⁷⁴ Mientras que la introducción de Br da como resultado un incremento en la simetría de la red, en la estabilidad bajo condiciones de humedad en el ambiente, así como una mejoría en la morfología y propiedades ópticas.^{75,76}

Un concepto que ha atraído atención y debate, concerniente al entendimiento de las propiedades física de PHM, es la energía de enlace excitónico, particularmente dentro de su implementación en dispositivos fotovoltaicos, especialmente en celdas solares. Esto debido a que el mecanismo de operación de estos dispositivos depende de la fracción de excitones que se disocian en electrones y huecos libres (también llamado transporte de carga libre).⁷⁷ Por ende, la energía de enlace excitónico se define como la mínima energía requerida para disociar un excitón que, para este caso en particular, es primordial que sea de un valor pequeño para alcanzar la separación de los portadores de carga.⁶³

Algunos estudios, revelan que el valor de la energía de enlace excitónico (E_x) es inversamente proporcional al tamaño de la red de un PHM. En esta investigación, se argumenta que debido a que E_x es directamente proporcional al cociente entre la masa reducida y el cuadrado de la constante dieléctrica de una perovskita, la reducción del radio del ion halogenuro contribuirá a incrementar el valor de E_x .⁷⁷

Otro factor importante que considerar, al describir las propiedades de perovskitas, de manera general, es el rendimiento cuántico, definida por la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos.⁷⁸ Este parámetro, está fuertemente relacionado con la exposición radiante de excitación a la cual se somete el material, es decir, a menor exposición, el rendimiento cuántico será bajo, debido a la

presencia portadores de carga libres y estados trampa. ¹⁰Es posible incrementar los valores de rendimiento cuántico confinando espacialmente la carga, lo cual puede conseguirse pasivando la superficie de perovskitas, especialmente cuando están en un regimiento nanométrico.⁷⁹

2.3.2.1 Perovskitas Híbridas

Alrededor de 10 años después de la primer síntesis y estudio estructural de un compuesto, tipo perovskita híbrida (MAPbX₃), ⁴² Mitzi y colaboradores llevaron a cabo un estudio exhaustivo sobre la síntesis, caracterización y propiedades, dando lugar al estudio pionero de esta perovskita como material de importancia, apto para aplicaciones en optoelectrónica.⁸⁰ Como consecuencia a esta investigación, en los años venideros, surgieron diversos artículos relacionados al tema, de los cuales destacó el estudio desarrollado por Snaith y su equipo, en donde se reportó el primer dispositivo optoelectrónico (celda solar en este caso) con arquitectura planar basada en MAPbI₃ con una eficiencia de alrededor del 15%. Gracias a este trabajo, se confirmó la importancia y funcionamiento de este tipo de perovskitas como un material absorbente generador de carga.⁸¹ Así como este ejemplo, muchos otros, con el paso del tiempo, han demostrado la importancia en el desarrollo de materiales de perovskita híbrida.

Se sabe que los materiales tridimensionales de perovskitas híbridas se han empleado en una variedad increíble de aplicaciones dentro del campo de la optoelectrónica, debido a que manifiestan excelentes propiedades eléctricas y ópticas, dentro de las cuales, es posible mencionar su alta movilidad de portadores de carga, intensa y amplia absorción de luz.⁸² Un aspecto importante que resaltar está relacionado con su estructura, ya que los componentes orgánicos de estas perovskitas proporcionan funcionalidades adicionales y flexibilidad estructural, en contraste con sus contrapartes puramente inorgánicas. Gracias a esto, es posible sintonizar y modular sus propiedades físicas mediante un ligero ajuste químico.⁸³

Como ya se mencionó anteriormente, los principales componentes que resultan en una distorsión estructural son los desplazamientos de los cationes A y B, así como la inclinación de las unidades octaédricas dentro de la red. Aparentemente, para perovskitas híbridas que están compuestas por un solo tipo de átomo en X, las inclinaciones de los

octaedros son similares a las de PHA. Sin embargo, tolerar la inclinación de un octaedro a otro es posible debido a la rigidez de la mayoría de los ligandos del sitio X es lo suficientemente fuerte, extendiendo la validez del análisis de inclinación de perovskitas inorgánicas a perovskitas híbridas.⁸⁴ Además de estas inclinaciones en B, es importante tener en cuenta, para la simetría de perovskitas híbridas, los desplazamientos en A, los cuales son complicados debido a la implementación de cationes orgánicos en lugar de átomos individuales; y los movimientos dinámicos de X y A.

Por lo tanto, las interacciones sinérgicas entre A, B y X a través de las transiciones de fase en las perovskitas de este tipo, abren puertas a funcionalidades que las perovskitas completamente inorgánicas no son capaces de demostrar. Particularmente, propiedades dieléctricas⁸⁵ y para modular la conductividad⁸⁶, resultado de la participación significativa de los enlaces de hidrógeno. Además, estos materiales exhiben propiedades interesantes de emisión de luz¹², así como un impresionante desempeño fotovoltaico.

En cuanto a propiedades físicas, este tipo de perovskitas presentan un ancho de banda directo, con valores entre 1.2 eV a 2.8 eV (Figura 2.5), los cuales están dictados por una fuerte contribución de los orbitales p del halógeno empleado a la transición óptica; así como por la posible variación en B.^{80,87} Tomando en cuenta que los valores óptimos de banda prohibida, para dispositivos fotovoltaicos de una sola unión, pueden fluctuar entre 1.1 y 1.5 eV, según el modelo Shockley-Queisser, es correcto decir que el Iodo es el halógeno apropiado para aplicaciones en fotovoltaica, ya que los valores de banda prohibida varían entre 1.2 y 1.6 eV.⁸⁸ Por efectos prácticos, se tomará en cuenta la estructura cúbica de la perovskita híbrida de MAPbI_3 para explicar el comportamiento electrónico de los halógenos dentro de su estructura. En este sentido, un estudio demostró que el estado máximo de la banda de valencia esta principalmente constituido por los estados 5p del Iodo, mientras que los estados mínimos de la banda de conducción se originan, mayormente, de los estados 6p del plomo, en conjunto con pocos estados 5p de I.⁸⁹

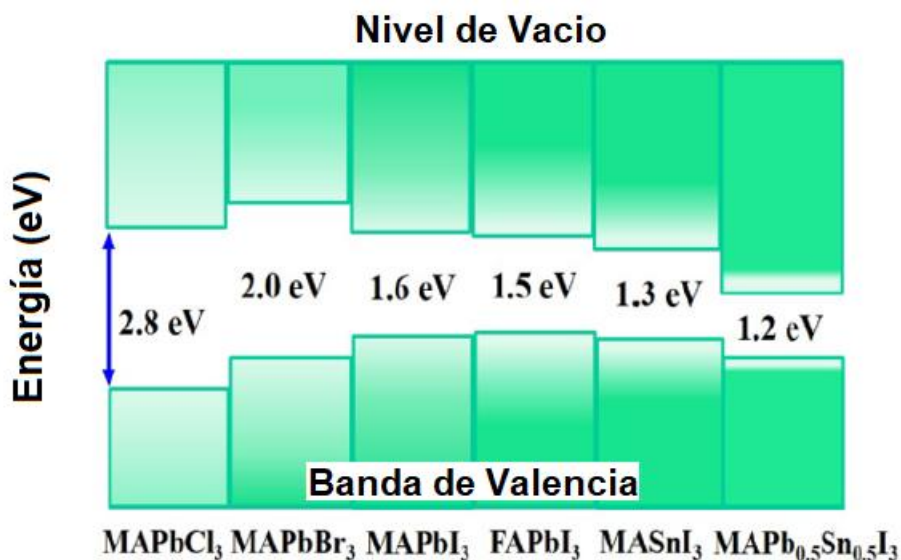


Figura 2.5. Valores de banda prohibida para perovskitas híbridas en celdas solares.⁹⁰

Por otro lado, las propiedades características de la estructura cristalina afectan adicionalmente las propiedades electrónicas. Los primeros reportes indican que la tasa de dispersión del enlace entre el portador de carga y el fonón son menores en comparación con semiconductores inorgánicos clásicos.⁹¹ Mientras que algunos reportes teóricos, indican que los electrones y huecos, separados al ser irradiados, forman polarones.⁷⁷ Con estos resultados, es posible explicar algunos aspectos físicos en las perovskitas, como la baja movilidad de portadores de carga,⁹² así como la discrepancia entre la reducción de la masa de portadores de carga, reportadas para MAPbI₃, en estudios llevados a cabo en altos y bajos campos magnéticos.⁹³ Lamentablemente, es imperativo enfocar trabajo a futuro para distinguir los efectos entre estados de defectos y efectos de la formación de polarones en la recombinación de portadores de carga.⁹⁴

Como se mencionó anteriormente, saber el valor exacto de E_x es muy importante para describir las propiedades físicas de materiales de perovskita. Por ende, mediante la recopilación de valores reportados de E_x en perovskitas híbridas, se encontró que cuando existe un incremento de banda prohibida, E_x también aumenta, lo cual puede estar relacionado con el incremento de la masa de los portadores de carga cuando interactúa con la banda prohibida.⁹⁵ Además, los valores de E_x obtenidos a temperatura ambiente, son menores a los obtenidos a temperaturas bajo cero, lo cual fomenta la dualidad que

presentan las perovskitas.⁹⁶ Es decir, a muy bajas temperaturas, su comportamiento es igual a un semiconductor ordinario, sin embargo, a temperaturas más altas, domina un comportamiento de cristal líquido, acompañado de un incremento en propiedades dieléctricas.⁹⁷ Por lo tanto, un incremento en E_x es proporcional al incremento de la temperatura. Adicionalmente, Baranowski y Plochocka, basados en estudios óptico-magnéticos, concluyen que, a bajas temperaturas, los valores de E_x en perovskitas de MAPbI_3 y MAPbBr_3 oscilan entre 10 a 15 meV. Así mismo, este valor de energía se ve ligeramente reducido a temperatura ambiente debido al “screening” mejorado.⁹⁴

En cuanto a rendimiento cuántico se refiere, la creación de estados de trampas poco profundas es resultado de la estructura electrónica y la banda prohibida formada entre los orbitales de anti-enlace, lo cual a su vez da lugar a valores altos y a una alta tolerancia a defectos.⁶⁶ Estos valores altos de rendimiento cuántico, así como la sintonización del color, hacen de las perovskitas híbridas materiales apropiados para su implementación en dispositivos LED (por sus siglas en inglés, Light Emission Diodes) de bajo costo y de gran área superficial. En este sentido, Li y colaboradores reportaron una mejora en el desempeño de un dispositivo LED mediante el uso de nanocristales de perovskitas híbridas incrustados en una matriz de polímero dieléctrico.⁹⁸ Por su parte, nanoplatos uniformes de MAPbBr_3 cristalinos fueron sintetizados por Liang y colaboradores para la fabricación de LEDs estables con una emisión de luz verde de 529 nm y con un rendimiento de más del 85%.⁹⁹

Sin embargo, la exposición de este tipo de perovskitas a radiación ultravioleta, alta temperatura o ambientes húmedos, dañan fácilmente la red cristalina de perovskitas híbridas en bulto, resultando en una rápida descomposición, lo cual afecta directamente al desempeño en cualquier dispositivo que se pretenda implementar, principalmente en celdas solares.¹⁰⁰ Además, las perovskitas en bulto muestran valores bajos de energía de enlace (20-50 meV), lo cual afecta la formación de enlaces excitónicos, resultando en un recombinación radiativa ineficiente y bajas eficiencias de fotoluminiscencia cuántica. Por ejemplo, los dispositivos de perovskita (principalmente celdas solares) soportan unos cuantos meses en condiciones al aire libre.¹⁰¹

Se han buscado alternativas para superar las limitaciones de la inestabilidad ante condiciones de humedad y temperaturas altas, siendo las perovskitas bidimensionales las que han llamado la atención debido a que presentan una mayor estabilidad bajo este tipo de condiciones,^{102,98,25} compuestas por una o múltiples capas de láminas inorgánicas intercaladas entre especies orgánicas sujetas por fuerzas Coulombicas.^{45,103} Esta configuración consta de la forma $R_2A_{n-1}B_nX_{3n-1}$, donde R es un catión orgánico adicional, el cual ayuda a incrementar la separación entre las láminas inorgánicas; y n define el número de capas inorgánicas que se mantienen unidas (Figura 2.6).¹⁰⁴ Este tipo de estructura, ayuda al relajamiento de los límites de las dimensiones del catión impuestas por el factor de tolerancia. Así pues, es posible incorporar cationes fotoactivos pi conjugados, lo cual puede modificar el comportamiento optoelectrónico de la perovskita resultante.^{105,83}

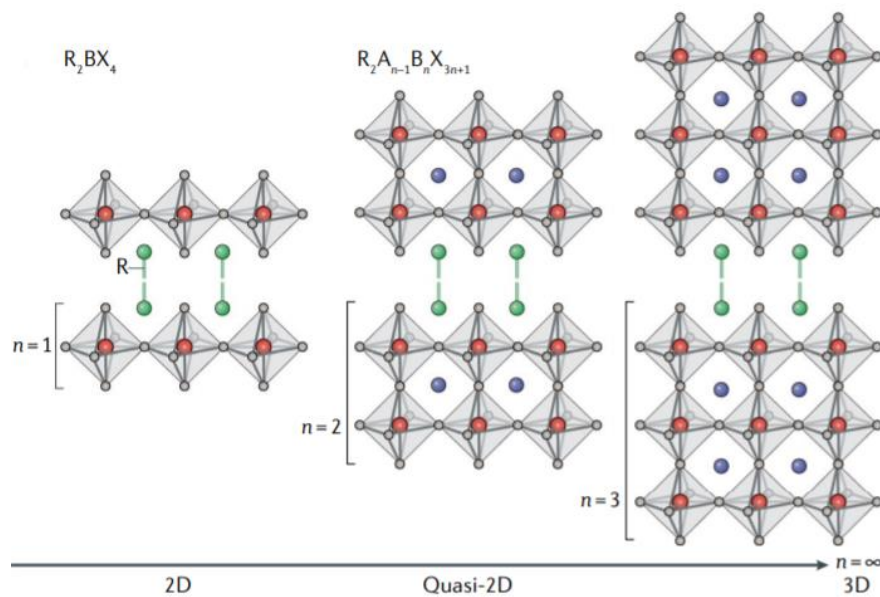


Figura 2.6. Estructura cristalina de perovskita híbrida bidimensional con diferentes valores de n.¹⁰⁶

En comparación con las perovskitas híbridas tridimensionales, esta configuración presenta valores de banda prohibida mayores (variable con el número de capas), valores de E_x de cientos de meV, resultado del desajuste entre las constantes dieléctricas de las capas inorgánicas y orgánicas junto con la baja “screening” dieléctrica de las capas orgánicas.^{104,107} Estos valores de E_x son inversamente proporcionales al incremento de n, es decir, de estructuras puramente bidimensionales a estructuras cercanas a las

tridimensionales. Por otro lado, exhiben una mayor resistencia a condiciones de humedad debido a la naturaleza hidrofóbica del catión R, así como a una estructura altamente orientada y denso empaquetamiento, lo que reduce la densidad de fronteras de grano y previene el contacto directo del agua con la perovskita.⁴⁵

2.3.2.2 Perovskitas completamente inorgánicas

Perovskitas completamente inorgánicas (PCI) exhiben mejor estabilidad ante condiciones de humedad, temperatura, oxígeno e iluminación, en comparación con perovskitas híbridas, resultado de los componentes orgánicos higroscópicos y volátiles (MA, FA) en su estructura.^{108,109,110} Se sabe que, generalmente, los compuestos inorgánicos son más estables que los componentes orgánicos a altas temperaturas, llevando a un incremento dramático de la estabilidad de perovskitas a largo plazo con la incorporación de elementos, como Cs en el sitio A de la fórmula general.^{99,72} Se ha reportado que incluso una pequeña cantidad de cesio puede incrementar significativamente la estabilidad térmica de perovskitas.¹¹¹ Perovskitas basadas en Cs y Pb muestran importantes propiedades fotoluminiscentes como, alto rendimiento de campo cuántico fotoluminiscente, emisión de banda amplia y banda prohibida ajustable.¹¹²

En este tipo de composición ($CsBX_3$), perovskitas se han presentado como materiales eficientes y térmicamente estables para aplicaciones fotovoltaicas, en particular, $CsPbI_3$, $CsPbBr_3$, $CsSn_xPb_{1-x}I_{3-x}Br_x$, $CsPb_{1-x}Ge_xI_2Br$, $Rb_{1-x}CsPbI_3$, $CsPb_{1-x}Br_x$, así como algunas perovskitas bidimensionales libres de plomo.^{113,114,115,116,117,118} Además, presentan diferentes morfologías, dentro de las cuales están presentes monocristales, películas policristalinas en bulto y películas nanocristalinas.¹¹⁹ Por ejemplo, monocristales de $CsPbBr_3$ tienen una prominente movilidad de portadores de carga ($2000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$),¹²⁰ mientras que películas nanoestructuradas tienen una movilidad menor ($77.9\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$);¹¹⁸ por otro lado, películas policristalinas y nanocristalinas de $CsPbI_3$ presentan movilidades de portadores de carga completamente diferentes (60 y $0.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente).^{121,122} Así mismo, nanocristales de $CsPbBr_3$ manifiestan rendimientos de campo cuántico fotoluminiscente $>95\%$, mientras que nanocristales de $CsPbI_3$ exhibe valores del 70%.¹²³

En general, respetando el factor de tolerancia y el factor octaédrico, estas perovskitas pueden presentar diferentes fases cristalinas, la fase cúbica (α) fotoactiva, característica por su color negro y estabilidad entre $0.8 < t < 1$; la fase octaédrica, estable entre $0.47 < \mu < 0.93$, dependiendo del halógeno que se encuentre en la perovskita; ortorrómbica y tetragonal.^{124, 125} De forma específica, CsPbCl_3 presenta diferentes transiciones, de una fase cúbica a una tetragonal a ortorrómbica; mientras CsPbBr_3 cambia de cúbica a tetragonal a ortorrómbica a temperaturas de 47 y 42°C, respectivamente;^{126,127} y CsPbI_3 de cúbica (α) a tetragonal (β) a ortorrómbica (γ) a temperaturas de 281 y 184°C, respectivamente. Pero es posible que esta perovskita presente otro fase ortorrómbica (δ) si es expuesta a ciertas condiciones, la cual exhibe un particular color amarillo con propiedades optoelectrónicas no deseadas rápidamente (Figura 2.7).^{128,126}

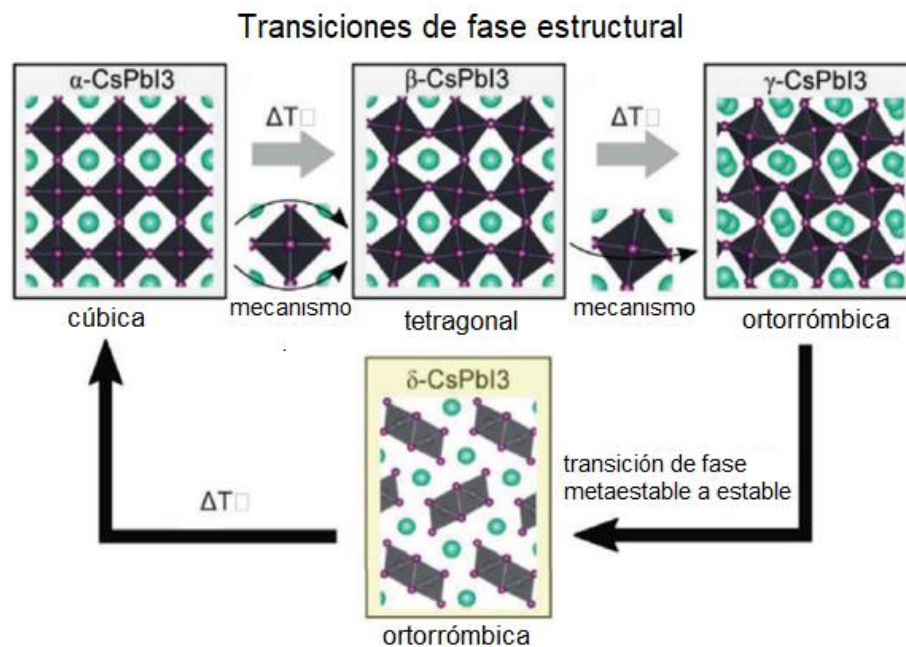


Figura 2.7. Transición de fases cristalinas de la perovskita CsPbI_3 .¹²⁹

De todas las perovskitas mencionadas anteriormente, CsPbI_3 es la más apropiada para su empleo en aplicaciones fotovoltaicas, ya que su fase cúbica presenta un valor de banda prohibida de 1.73 eV.¹⁰⁹ Lamentablemente, es necesario mantener altas temperaturas para controlar esta fase, de lo contrario, ocurre un cambio a la fase ortorrómbica (δ) a temperatura ambiente, la cual presenta un valor de banda prohibida de

2.83 eV y una pérdida de las propiedades fotovoltaicas bajo condiciones ambiente.¹²⁹ Por esta razón, se ha incorporado iones bromuro (Br⁻) a la fórmula con el propósito de reducir la transición de fase, dando lugar a las estequiometrias CsPbI_{3-x}Br_x y CsPbI_xBr_{3-x}, lo que ayuda a estabilizar la fase cúbica a temperatura ambiente dado el incremento del factor de tolerancia y una menor temperatura de transición de fase.^{130,131} Este tipo de arreglo empuja al incremento del valor de banda prohibida al incrementar la tasa de iones bromuro con respecto a los iones yoduro (I⁻), concretamente, muestran valores de 1.92 y 2.05 eV, respectivamente.¹¹⁹

Por otro lado, también se ha evaluado la incorporación de cationes en A diferentes de Cs. Park y colaboradores reportaron una sustitución parcial de Cs por K en la construcción de una celda solar basa en PCI, presentando una eficiencia de conversión de energía del 10% con mejor estabilidad de fase.¹³² Del mismo modo, se han investigado estrategias para la sustitución de Pb en el sitio B por otros cationes metálicos menos tóxicos, como Sn, con el propósito de pasivar los defectos superficiales. En este sentido, el grupo de Li presentó un conjunto de perovskita con estequiometría CsPb_{1-x}Sn_xI₂, las cuales exhibieron un rango de valores de banda prohibida entre 2.04 y 1.64 eV.¹¹⁵

En términos de enlace químico dentro de la estructura de PCI, hablando de banda prohibida y dispersión de la banda de energía, estas son determinadas por enlaces químicos entre el catión metálico y el anión del halogenuro dentro de la estructura de PCI. Es decir que, los valores de banda prohibida incrementan debido al decremento de la longitud del enlace que resulta del fuerte carácter del enlace iónico entre Pb y el halógeno y las diferente electronegatividad que estos presentan.¹³³ Así mismo, los enlaces iónicos conllevan a una pequeña energía de formación de vacancias de 0.5 eV, lo que provoca una gran concentración de Cs, mientras que las vacancias de haluro permiten la alta movilidad de aniones y cationes.¹¹⁹ Aunque es una baja energía de formación de vacancias, estas residen dentro de la banda de conducción, los cuales contribuyen la tolerancia de defectos, resultando en altos valores de rendimiento de campo cuántico de fotoluminiscencia de los nanocristales y en altas eficiencias de dispositivos fotovoltaicos basados en películas policristalinas.^{134,135,40}

En cambio, los nanocristales de CsPbX_3 tienen, predominantemente, redes iónicas cristalinas suaves, lo cual genera ligantes altamente dinámicos con grandes coeficientes de difusión de $166 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$.¹¹⁹ Por este motivo, estos nanocristales suelen perder estabilidad coloidal o incluso integridad estructural debido a la desorción de estos ligantes débilmente enlazados con un solo grupo principal, como ácido oleico y oleilamina.¹³⁶ Por otra parte, el enlace químico también tiene un impacto en estados electrónicos relacionados con defectos, ya que la banda prohibida de CsPbX_3 está formada entre dos orbitales de antienlace, uno es una mezcla de orbitales del haluro (3, 4 y 5p) y orbitales 6s del plomo en la banda de valencia; mientras que el otro es un orbital 6p del plomo en la banda de conducción.¹¹⁹

Para comenzar a describir las propiedades optoelectrónicas de este tipo de perovskitas, es necesario mencionar que los cálculos que se han reportado, últimamente, sobre la masa efectiva (μ) y la energía de enlace excitónica (E_x), fueron realizados mediante el análisis de la dependencia del campo magnético en las transiciones electrónicas y de portadores libres.¹⁰⁹ Por ejemplo, si se considera a CsPbI_3 , E_x es similar al de su contraparte híbrida MAPbI_3 (~ 15 y ~ 16 meV, respectivamente), pero aumenta para CsPbI_2Br y aún más para CsPbBr_3 , con valores respectivos de ~ 22 y ~ 33 meV, lo cual refirma que la inclusión de átomos de halógenos más pesados incrementa E_x de los portadores de carga libres en la red de la perovskita.^{137,138} Gracias a los esfuerzos de Yang y su equipo, fue posible comparar los valores de E_x y μ antes mencionados con los valores de la perovskita híbrida MAPbI_3 (Tabla 2.2), los cuales fueron obtenidos trazando los mínimos en el espectro de absorción en función del campo magnético.¹³⁹

Tabla 2.2. Parámetros calculados teóricamente, comparando valores entre PSI y perovskita MAPbI_3 .¹⁰⁹

Compuesto	Fase	E_g (meV)	R^* (meV)	μ (m_0)	ϵ_{eff}
CsPbI_3	Cúbica	1723	15 ± 1	0.114 ± 0.01	10.0
CsPbI_2Br	Cúbica	1906	22 ± 3	0.124 ± 0.01	8.6
CsPbBr_3	Ortorrómica	2342	33 ± 1	0.126 ± 0.01	7.3
MAPbI_3	Cúbica	1680	16 ± 2	0.104 ± 0.005	7.06

En este sentido, Singh y colaboradores reportaron las propiedades ópticas y dieléctricas de películas delgadas de CsPbI_3 . Gracias a esta investigación, se obtuvieron valores de

parámetros como el índice de refracción (2.46 a 435 nm), coeficientes de extinción y funciones dieléctricas a diferentes ángulos de incidencia, en el rango visible.¹⁴⁰ Además, se mostró que, en el estudio de difracción de rayos X, la microestructura de la fase cúbica de la perovskita presenta un borde de absorción definido y una emisión de fotoluminiscencia en la región del infrarrojo cercano con una banda prohibida directa de 1.67 eV con una alta emisión de color rojo.^{140,141}

Es importante recordar que las propiedades de un material pueden cambiar dependiendo del tamaño de este. Por tanto, refiriéndose a perovskitas de CsPbX_3 , cuando se reducen a dimensiones nanométricas o incluso menores al radio excitónico de Bohr, las funciones de onda de los portadores de carga comienzan a presentar efectos de confinamiento, lo cual se ve reflejado en corrimientos en los picos de absorción y de fotoluminiscencia hacia la región azul del espectro; así como incrementos en E_x .¹⁷ Por ejemplo, se han reportado nanoplacas, sintetizadas con diferente número de palcas (de 1 a 5 hojas) de 0.6 nm de grosor cada una, con valores de fotoluminiscencia que oscilan entre 488 hasta 405 nm, medidos de mayor a menor número de placas;¹⁴² además de E_x de 231.6 meV con un grosor de 1.8 nm en solución. Este tipo de comportamiento también se ve reflejado en otro tipo de morfologías como nanoalambres o nanocubos.^{27,143}

Además del cambio de iones halogenuro en perovskitas CsPbX_3 , dopar es otro método para modificar y manipular las propiedades ópticas del material. Como es el caso de la inclusión de Mn^{+2} en nanocristales de CsPbI_3 , lo cual dio como resultado un aumento en E_x del 20.3%, con tan solo un 0.8% de dopaje.^{144,145} Así mismo, se doparon nanocristales de CsPbBr_3 con Mn^{2+} para inducir una emisión dual a 500 y 600 nm y una alta estabilidad térmica y en condiciones ambiente.¹⁴⁶ Recientemente, Guo y colaboradores, reportaron la inclusión de iones de niobio (Nb^{5+}) en la perovskita CsPbI_2Br para su aplicación en una celda solar, concluyendo que Nb^{5+} puede estabilizar la fase fotoactiva de la perovskita con una alta eficiencia de 10.42%. Los autores mencionan que los iones Nb^{5+} reducen la recombinación de carga en la perovskita, dando la posibilidad de obtener un voltaje de circuito abierto de 1.27 V y un efecto de histéresis despreciable.¹¹⁰

2.4 Nanocristales de perovskita (NCP)

Desde que los NCP se sintetizaron por primera vez en 2014¹⁹, se han realizado investigaciones, concernientes a este tema, con el propósito de conocer las características y propiedades de los NCP para su aplicación en dispositivos como celdas solares o diodos emisores de luz.¹⁹ Se ha demostrado que este material presenta variaciones en su estructura cristalina original (ABX_3), cambiando los iones que los componen (A^+ y X^-); en ocasiones el catión A es demasiado pequeño comparado con los cationes metálicos ($B = Pb$, en este caso en particular) que hay en los vértices, lo que provoca un desplazamiento de las posiciones de equilibrio de los aniones X y los cationes metálicos.¹⁴⁷

Se descubrió que es posible controlar de manera precisa la forma y el tamaño de los NCP, lo que permite sintetizar, tanto partículas de tamaño específico con propiedades semejantes a películas o cristales en bulto, como diferentes nanoestructuras, controlando parámetros morfológicos y estructurales, alcanzados a través de tratamientos post-síntesis.^{20,148} De igual manera, el uso de ligantes orgánicos durante el proceso de síntesis de nanocristales de perovskita, posibilita tener un control del tamaño, así como una atenuación de defectos superficiales de forma activa.¹⁸

Cuando se habla de PHM, la variación en la estequiometría de los iones que componen la estructura de los NCP basados en haluros, causada por las condiciones de síntesis, puede afectar directamente las propiedades ópticas y eléctricas, variando fuertemente el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia en estos materiales.¹⁴⁹ Del mismo modo, los defectos en la red cristalina son inherentes al proceso de síntesis, ya sea, localizados entre las bandas de valencia y conducción o tener un carácter inactivo, resultando en NCP con una alta eficiencia fotoluminiscente; por tanto, no es necesario realizar un proceso de pasivación exhaustivo, sin importar la presencia de defectos que produzcan recombinación no radiativa.³⁰

Como se mencionó anteriormente, los nanocristales de perovskita presentan diferentes conformaciones cristalinas. La estructura ideal es una conformación cubica tridimensional, la cual presenta una estequiometría $CsPbX_3$, reconocida por compartir estructuras octaédricas de $[PbX_6]^{-4}$ en las esquinas con los cationes Cs^+ . Este material

presenta otra conformación con una estequiometría Cs_4PbX_6 , en donde los aniones octaédricos $[\text{PbX}_6]^{4-}$ están completamente desocupados en todas las dimensiones y los iones del halógeno no están compartidos entre ellos, resultando en un material cero dimensional.⁴⁰ Por otro lado, la conformación cristalina bidimensional presenta una estructura CsB_2X_5 con una fase tetragonal, la cual consiste en aniones Cs^+ alternados y capas poliédricas¹⁵⁰ (Figura 2.8).

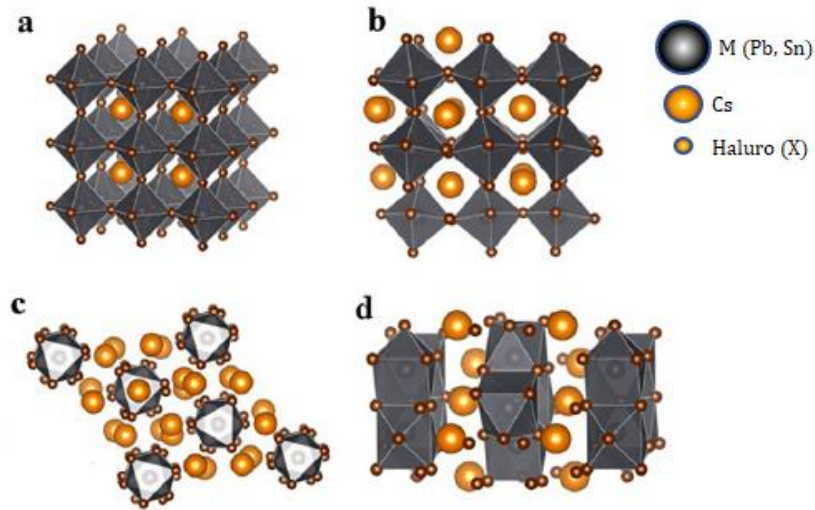


Figura 2.8. Representación de posibles arreglos estructurales de PHM. (a) fase cúbica, 3D; (b) fase pseudocúbica, 3D; (c) Cs_4PbX_6 , 0D; (d) CsB_2X_5 , 2D¹⁷

Una de las características que hacen de las perovskitas un material semiconductor de alto desempeño, es que sin importar el número de defectos presentes en la estructura cristalina, ésta se puede mantener sin ninguna alteración de las posiciones de los elementos que la componen.¹⁴ Actualmente, los defectos tipo vacancias están bien estudiados, los cuales presentan energías cercanas o dentro de las bandas de energía (banda prohibida); sin embargo, aún hay fenómenos que se necesitan comprender, por ejemplo, lo que ocurre con los defectos físicos y de composición dentro de los NCP.¹⁵¹

2.4.1 Propiedades de NCP de CsPbX_3

Como ya se mencionó, los NCP presentan propiedades ópticas singulares, los cuales mejoran conforme el tamaño disminuye, es decir, si el tamaño de los cristales es lo

suficientemente pequeño, estos presentan efectos de confinamiento cuántico. Por ejemplo, si se reduce el tamaño de nanocristales de CsBrPb_3 de 11.8 a 3.8 nm, la longitud de onda de emisión disminuye de 520 a 460 nm.²⁷ Este comportamiento en la emisión sumado a que los nanocristales de la forma CsPbX_3 han mostrado propiedades de absorción di-fotónica o tri-fotónica, lo cual se traduce en un futuro potencial para su posible aplicación en dispositivos ópticos y fotónica no lineal.¹⁵²

Por otro lado, gracias a las características de cristal iónico y defectos intrínsecos de vacancias, estos materiales (NC's de CsPbX_3) presentan buenas propiedades de conductividad iónica y transporte de carga. Se ha encontrado que sus valores de movilidad de portadores y de longitud de difusión llegan hasta $4500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $9.2 \mu\text{m}$, respectivamente, lo cual beneficia sus aplicaciones en dispositivos fotoelectrónicos y optoelectrónicos.¹⁵³

Del mismo modo, se ha observado que los nanocristales de perovskita presentan una alta tolerancia a defectos, lo cual está relacionado con las interacciones banda-banda entre los orbitales p del haluro y los orbitales s del plomo. Esta propiedad da lugar a altos valores de eficiencia cuántica, reportando valores de hasta 95% sin necesidad de pasivación o de algún tratamiento post-síntesis, superando los valores reportados de puntos cuánticos bajo las mismas condiciones. Sin embargo, si se aplican estos métodos, es posible alcanzar valores cercanos al 100%.¹⁵¹

2.4.2 Métodos de Obtención

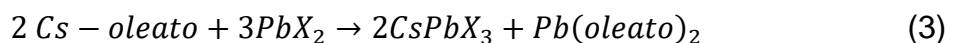
Los nanocristales de perovskita pueden ser sintetizados por dos enfoques diferentes, la síntesis "top-down", que comprenden una fragmentación y estructuración de sólidos de microscopio, ya sea mecánica o químicamente y las rutas de "bottom-up", las cuales engloban de manera general moléculas o iones en reacciones químicas en fase gaseosa o líquida.¹⁵⁴

Las rutas de síntesis que han dado mejores resultados, para la obtención de NCP uniformes y de alta calidad, son de tipo solución coloidal, poniendo especial atención a los métodos de inyección, los cuales se encuentran dentro de los métodos en fase líquida. Estos métodos, se pueden dividir en Inyección Caliente y en Re-precipitación Asistida por

Ligante (LARP por sus siglas en inglés, Ligand Assisted Reprecipitation). Gracias a los cuales, es posible obtener diferentes variantes de NCP, simplemente controlando condiciones de síntesis, como temperatura, tipo y concentración de ligantes, así como solventes empleados.^{155,156} De forma resumida, para el primer método se requiere de una atmósfera inerte y de temperaturas altas, mientras que el segundo método puede llevarse a cabo en condiciones ambiente a bajo costo, obteniendo NCP de alta calidad.¹⁵⁷

2.4.2.1 Inyección Caliente

La primera vez que se empleó el método de inyección caliente (IC) fue durante la síntesis de nanocristales de un calcogenuro metálico, pero fue en el año 2015 cuando Protesescu y colaboradores hicieron uso de este método para sintetizar NCP completamente inorgánicos, aprovechando de las ventajas de las altas temperaturas (140 – 200 °C) requeridas para este tipo de compuestos. Para obtener NCP con un tamaño apropiado y una distribución homogénea, es necesario incluir precursores (octadecano, PbX_2), ácidos alquílicos (ácido oleico) y aminas (oleilamina). Cuando se inyecta la solución del precursor (oleato de cesio) dentro de otra solución a alta temperatura, se forman centros de nucleación, seguido de una insuficiencia de monómeros, dando fin a la etapa de nucleación, después de ello, el crecimiento de los núcleos continúa.²⁷ Este mecanismo lleva finalmente a la formación de NCP de fórmula $CsPbX_3$ (Ver Ec. 3) con una distribución homogénea, en donde la oleilamina y el ácido oleico ayudan a solubilizar a PbX_2 y estabilizar a los NCP, actuando como surfactantes.¹⁵⁵



Usando el método de inyección caliente, es posible controlar el tamaño y la forma de los NCP combinando el tipo de ligantes, las concentraciones, así como la temperatura durante la reacción. Por ejemplo, se ha demostrado que es posible incrementar el tamaño de estructuras cúbicas, mediante el uso de ácidos de cadenas cortas.¹⁵⁸ Adicionalmente, cuando se utiliza oleilamina con ácido oleico a bajas temperaturas (90-130 °C), los NCP tienden a un comportamiento anisotrópico, lo que provoca la síntesis de estructuras 2D o “nanoplacas”¹⁴², de los cuales el grosor es dependiente de la longitud de la cadena de la amina utilizada (ver figura 2.9). Mientras que, empleando temperaturas altas y grandes tiempos de reacción, se pueden obtener “nanoalambres”.¹⁵⁹

Por otro lado, el empleo del método de inyección caliente presenta algunas desventajas, en términos del mecanismo de síntesis, como el control de las etapas de nucleación y crecimiento de los NCP de manera uniforme, debido a la velocidad con la que estas se llevan a cabo.¹⁶⁰ Un parámetro que puede afectar a estas dos etapas es el medio en donde se llevará a cabo la reacción, ya que los solventes difieren su polaridad a temperaturas variables.¹⁶¹ Otra desventaja, es su alta afinidad con solventes de carácter polar, es decir, esto provoca que presenten inestabilidad ante condiciones ambiente (temperatura y humedad), lo que a su vez afecta negativamente el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia.¹⁶ Además, es muy complicado mantener la temperatura controlada, debido a que, al inyectar la solución precursora, esta no está a la misma temperatura que la solución a alta temperatura, lo que causa que los resultados no sean fácilmente reproducibles y que sea imposible la producción a mayor escala de NCP.¹⁶²

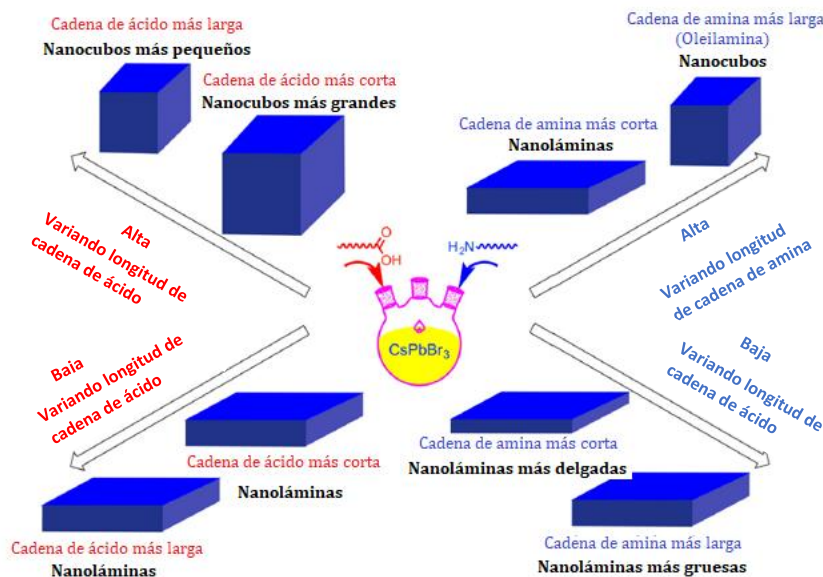


Figura 2.9. Esquema de la relación entre la variación del tamaño de cadena de ligantes con la forma y tamaño de los NCP¹⁵⁸

2.4.2.2 Reprecipitación Asistida por Ligante (LARP)

El primer trabajo reportado con este método, enfocado hacia sistemas de perovskita totalmente inorgánica con la forma CsPbX_3 , fue en 2016, a cargo de Zeng y su grupo, llevado a cabo a temperatura ambiente.¹²³ Básicamente, la técnica consiste en hacer una

solución, en donde se tenga un precursor disuelto en un solvente polar (Dimetilsulfoxido, Dimetilformamida), verter esta solución en otra solución que contenga ligantes disueltos en un solvente apolar (tolueno, hexano). Esto induce una supersaturación, dando inicio instantáneo a la nucleación y crecimiento de los NCP con características imprescindibles para su integración en dispositivos optoelectrónicos, como buena fotoluminiscencia, alta fotosensibilidad y valores cercanos a la unidad en el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia.¹⁶³ Diversos reportes indicaron que el uso de oleatos de Cs, en lugar de haluros de Cs, ayuda obtener NCP más estables, con un tamaño de cristal óptimo (~5 nm).¹⁶⁴

Es importante recalcar las ventajas que este método tiene en comparación con el método de inyección caliente. La técnica de re-precipitación asistida por ligante se puede llevar a cabo en condiciones ambiente, sin condiciones que conlleven equipos sofisticados, lo cual permite que los NCP sean sintetizados a gran escala, incluso llegar a la obtención de gramos.¹⁶⁵ Por otro lado, hay que tener en cuenta que empleando DMF en la reacción, se puede ver afectado el rendimiento de los NCP, debido a que este solvente puede degradar o hasta disolver los NCP formados en la solución.¹⁶⁶ Con el tiempo, gracias a intensivos estudios, se concluyó que ácidos carboxílicos de cadena larga actúan como agentes estabilizadores para la síntesis de NCP, de la forma CsPbX_3 , en condiciones ambiente.⁹

Por otro lado, para modificar la forma de los NCP empleando esta técnica, Seth y colaboradores, a través de su investigación, descubrieron que esta se podía controlar modificando el solvente no polar, la concentración relativa de ligantes y el tiempo de reacción. Por ejemplo, comprobaron que con acetato de etilo los NCP tienden a formar puntos cuánticos y “nanobarras”; mientras que, con tolueno, se forman nanocubos, “nanorods” y nanoalambres. Esto debido a las interacciones de los ligantes con el solvente apolar, dado que uno de los solventes es más polar que el otro, algunos ligantes pueden desprenderse de la superficie de los núcleos de crecimiento, dando lugar a una orientación preferencial.¹⁶⁷

Una aportación interesante a este campo fue la de Zhang y colaboradores, los cuales incluyeron agua en el proceso de síntesis con el propósito de conocer sus efectos

sobre el crecimiento y forma de los NCP. Los resultados sugirieron que los iones hidronio e hidróxido presentan una mayor actividad, como ligantes superficiales, que las especies empleadas originalmente.¹⁶⁸

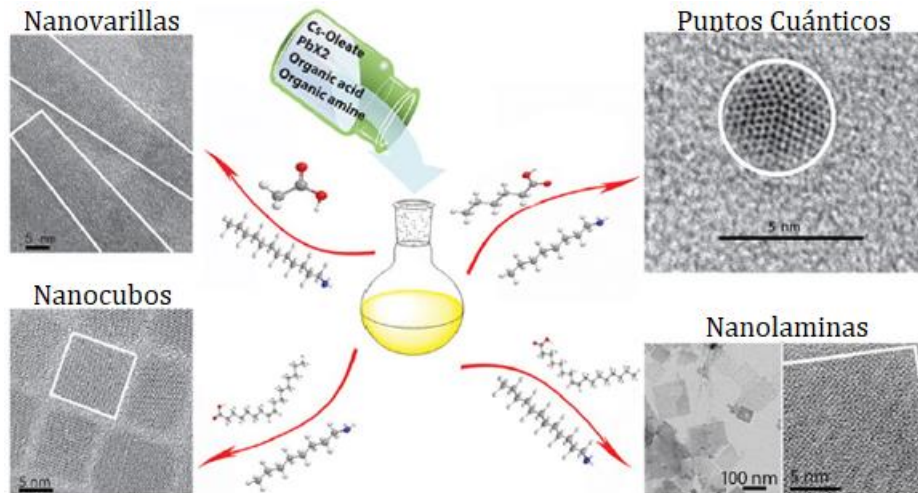


Figura 2.10. Diferentes formas de los NCP a través del método de Re-precipitación Asistida por Ligante cambiando las concentraciones de ligantes.¹⁶

A pesar de la versatilidad de este método para obtener diferentes estructuras nanométricas bajo condiciones ambientales, cabe resaltar las características que hacen de este método no apto bajo ciertas circunstancias. En primer lugar, retomando lo que ya se ha mencionado anteriormente, el tipo de solvente polar puede afectar la estabilidad de los NCP sintetizados o incluso disolverlos completamente. Las interacciones que se presentan entre el precursor y el solvente polar pueden afectar la estabilidad de los NCP. Además, los solventes que normalmente se utilizan en este método (DMF o DMSO) presenta propiedades contraproducentes, como alto punto de ebullición, toxicidad hacia el medio ambiente y hacia el personal que los maneje.¹⁶⁹

2.4.2.3 Métodos Alternos

Además de los métodos de síntesis mencionados anteriormente, se han hecho esfuerzos para desarrollar nuevas rutas sintéticas para la obtención de NCP, variando las condiciones, los ligantes, solventes y diferentes equipos de laboratorio sofisticados con el propósito de entender, así como de analizar las propiedades de estos materiales extensamente. Uno de estos métodos es conocido como LARP por emulsión, el cual se

basa en el uso de líquidos no solubles entre sí.¹⁷⁰ Empleado por primera vez para sistemas de perovskita en 2015 por Huang y su grupo¹⁷¹, pero no fue sino hasta el año 2016 donde se empleó para NCP completamente inorgánicos (CsPbX_3), reportado por Li y Sun¹²³, en colaboración con sus respectivos equipos.

En 2016, el grupo de Tong ideó un método para sintetizar NCP totalmente inorgánicos de alta luminiscencia a través de la técnica de ultrasonicación, obteniendo NCP en fase cúbica con un alto desempeño en las propiedades ópticas y estabilidad al contacto con el aire.¹⁷² Recientemente, Ding y su equipo, reportaron una aportación con el mismo enfoque de síntesis asistida por ultrasonicación, demostrando que la transición de fase de ortorrómbica (CsPbBr_3) a romboédrica (Cs_4PbBr_6) es posible gracias a la capacidad de los ligantes de disociar PbBr_2 , a la formación de oleatos de plomo y la disociación de los nanocristales de CsPbBr_3 .¹⁷³

Por otra parte, un método solvotérmico fue desarrollado por Zhang, con el cual se logró obtener NCP con diferentes estructuras, gran cristalinidad, altos rendimientos; todo esto bajo condiciones de alta presión y temperatura. Adicionalmente, el mismo grupo, reportó otro método asistido por microondas para la síntesis del mismo tipo de NCP con diferentes estructuras cristalinas, como nanocubos, “nanorods”, nanoplacas; simplemente controlando el proceso de reacción bajo un reactor de microondas controlado por una rampa de temperatura, que alcanzara un valor máximo de 160 °C.^{28,174}

De la misma forma, se reportó por primera vez, un método de fase sólida para sintetizar NCP con una composición de CsPbBr_3 . Resultando en NCP con fluorescencia verde, rendimientos de ~98% y con un rendimiento cuántico de fotoluminiscencia del 13%.¹⁷⁵ Recientemente, este año, otro método fue reportado por Zhang y su equipo para la síntesis *insitu* de NCP inorgánicos protegidos por una capa de poliimida mediante un sistema de reactor de tanque agitado. Esta capa protectora de poliimida, según lo reportado, ayuda a estabilizar los NCP ante condiciones extremas (humedad, calor, oxígeno y luz); además, con ayuda de espectroscopia de absorción transitoria ultrarrápida y fotoluminiscencia lograron comprobar que esta capa contribuye a supresión de defectos mediante pasivación superficial.¹⁷⁶

2.5 Celda Solar

Una celda solar es un diodo semiconductor diseñado para absorber luz y convertir eficientemente esa energía luminosa en energía eléctrica mediante los principios del efecto fotovoltaico, es decir, la luz incidente sobre el dispositivo semiconductor de dos capas produce una diferencia de potencial entre ellas, el cual es capaz de conducir una corriente a través de un circuito externo. Estos dispositivos fotovoltaicos están generalmente compuestos por una grilla metálica, una capa antireflectiva, un semiconductor tipo p, un semiconductor tipo n y un contacto posterior.¹⁷⁷

Gracias al desarrollo e investigación, se han descubierto nuevas formas de estructurar la celda solar con el fin de obtener el mayor rendimiento de los dispositivos, superando las barreras teóricas de los materiales empleados en los primeros ejemplares reportados. En la actualidad, existen tres principales categorías que describen la arquitectura y la composición de las capas empleadas en una celda solar. La primera generación, corresponde a celdas solares que presentan buena eficiencia y altos costos de producción; la segunda generación presenta celdas solares con menores eficiencias, pero con un costo de producción considerablemente menor que las celdas de primera generación, resultando en un costo menos por watt; por último, la tercera generación se refiere a dispositivos con altas eficiencias.¹⁷⁸

2.5.1 Celdas Solares de 1^{era} Generación

Este tipo de tecnología es la más antigua, pero es la que se utiliza con mayor regularidad debido a que presenta altas eficiencias. Generalmente, son dispositivos compuestos por capas de semiconductores en forma de obleas de silicio, las cuales están clasificadas en tres tipos, dependiendo de la cristalinidad del silicio con el que está hecho la oblea; específicamente, celdas monocristalinas, policristalinas y de silicio amorfo. Es importante destacar que la eficiencia en las celdas solares monocristalinas es más alta (alrededor del 26%) que en las policristalinas (21% es el valor más alto reportado) y las de silicio amorfo, pero su producción es significativamente más compleja con costos elevados, debido a los procesos de purificación.¹⁷⁹

Normalmente, las celdas solares de Silicio están constituidas por dos películas: una tipo p (positiva), la cual esta comúnmente dopada con boro para la proliferación de huecos en la red cristalina del silicio; y una tipo n (negativa), típicamente dopada con

fósforo para tener una población mayor de electrones disponibles dentro de la red cristalina.¹⁷⁷

2.5.2 Celdas Solares de 2^{da} Generación

También conocidas como celdas solares de película delgada, ya que, en comparación con las celdas basadas en silicio cristalino, están constituidas por películas con un grosor dentro del rango de algunos micrómetros. Esta generación de celdas solares se compone de capas sucesivas delgadas de entre 1 a 4 μm de espesor, depositadas sobre un sustrato como vidrio, polímero o metal.¹⁸⁰ Las películas delgadas se pueden empaquetar en estructuras flexibles y livianas, los cuales pueden ser fácilmente integradas a componentes de construcción. Dentro de la segunda generación de celdas fotovoltaicas, se encuentran cuatro principales tipos que se han desarrollado comercialmente: de silicio amorfo, de telurio de cadmio (CdTe), Selenuro de Indio-Cobre (CIS por sus siglas en inglés, Indium-Copper Selenide) y Selenuro de Galio-Indio-Cobre (CIGS por sus siglas en inglés, Copper-Indium-Gallium Selenide).¹⁸¹

Ahora bien, si se comparan las celdas solares de primera generación con las de segunda, se observan algunas diferencias fundamentales, dentro de las cuales, la más notable es que el material semiconductor que se emplea tiene una banda prohibida directa, por el contrario de la banda prohibida indirecta del silicio. Además, las celdas de filme delgado cuentan con una película superior hecha de un material con una banda prohibida que absorbe fotones con energías más grandes, así como una capa inferior, llamada película absorbente, que absorbe fotones de menor energía que no son absorbidos por la capa ventana.¹⁷⁸

Lamentablemente, aunque las celdas de película delgada presentan un bajo costo de producción y altas eficiencias, la mayoría de los materiales con los que están hechas, llegan a ser difíciles de conseguir y muy caros o altamente tóxicos, como el indio o el cadmio.¹⁸⁰

2.5.3 Celdas Solares de 3^{ra} Generación

Como ya se ha mencionado anteriormente, las celdas solares de primera generación representan una producción de alto costo, mientras que las celdas de segunda

generación están limitadas por la disponibilidad y la toxicidad de los materiales empleados para su construcción. Por lo cual, surgió una tercera generación de celdas solares inherentemente diferentes a generaciones que las anteceden debido a que no dependen del diseño de una unión p-n, con el propósito de mejorar las celdas que se encontraban disponibles comercialmente con un menor costo de manufacturación y sin altos niveles de toxicidad.¹⁷⁸

Esta nueva generación está hecha a base de una gama de nuevos materiales además del silicio, incluyendo nanomateriales, tintas solares, tintes orgánicos y polímeros conductores. Dentro de la tercera generación de celdas solares, destacan tres tipos de dispositivos, en cuanto a materiales y arquitectura se refiere: celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, por sus siglas en inglés Dye-Sensitised Solar Cell), orgánicas y de perovskita.

Las DSSC muestran ventajas puntuales en comparación con otros dispositivos fotovoltaicos, debido a alta eficiencia, bajo costo, procesos de fabricación sencillos, bajo impacto ambiental y buena flexibilidad. Tinte sensibilizador, óxido semiconductor nanocristalino, un electrolito redox y un contraelectrodo, son los principales componentes de una DSSC convencional; sin embargo, existen factores que afectan el desempeño de la celda solar como, tamaño de partícula, el espesor de las películas que la componen, la morfología superficial y la naturales del tinte.^{182,183} Lamentablemente, la celdas presentan problemas en cuanto a tiempos cortos de estabilidad, debido a la evaporación del solvente orgánico, corrosión del electrodo y solubilidad limitada de sales inorgánicas.¹⁸⁴

Por otro lado, las celdas solares orgánicas se caracterizan por una película activa hecha completamente de material orgánico, la cual está compuesta de materiales aceptores y donadores para separación y transportación de carga; así mismo, pueden estar compuestas de una estructura bicapa o de heterounión. Gracias a los materiales con los que están basadas, las celdas solares presentan bajos costos de producción, pero bajas eficiencias. Sin embargo, debido a que el método de producción empleado para el desarrollo de estos dispositivos se basa en procesos de fabricación, tanto de alta velocidad y baja temperatura.¹⁸⁴

2.5.4 Celdas Solares de Perovskita (CSP)

La primera vez que se reportaron las CSP en 2009, presentaron baja estabilidad y una eficiencia del 3.8% debido a la disolución del electrodo durante la operación del dispositivo.⁴⁴ En general, la estructura de las capas para una CSP consiste en un electrodo transparente sobre un sustrato de vidrio, seguido de una película transportadora de electrones (PTE) y una película activa (perovskita), en donde los fotones son absorbidos. Sobre esta capa activa, se encuentra la película transportadora de huecos (PTH), seguido de un contacto metálico (normalmente oro).⁶

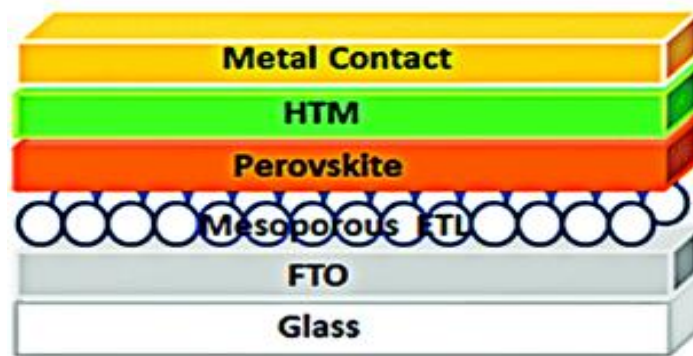


Figura 2.11. Arquitectura típica de celda solar de perovskita

Es importante describir el funcionamiento de las CSP (figura 2.12), para comprender los factores que afectan el desempeño de estos dispositivos fotovoltaicos. En este caso, cuando se irradia a la película de perovskita por una fuente de luz (luz solar), a través del electrodo transparente, los fotones son absorbidos por la misma, generando pares electrón-hueco (excitones), solo si la energía de estos fotones es mayor a la brecha energética del material con el que la capa activa está hecha. En seguida, los pares electrón-hueco son separados para formar portadores de carga libre debido al potencial creado por la diferencia de la función de trabajo entre los electrodos. Después, los electrones son transportados hacia la PTE y los huecos hacia la PTH. Posteriormente, los electrones son transportados hacia el electrodo transparente y los huecos hacia el electrodo metálico. Una vez que los electrones llegan al electrodo transparente, estos viajan a través del cable que conecta los dos electrodos, generando una corriente. Finalmente, los portadores se recombinan en el electrodo metálico.⁸

resultados reportados en la literatura. En base a los anteriores, la estructura de la celda solar sujeta al estudio en esta tesis, se presenta en la figura 3.1

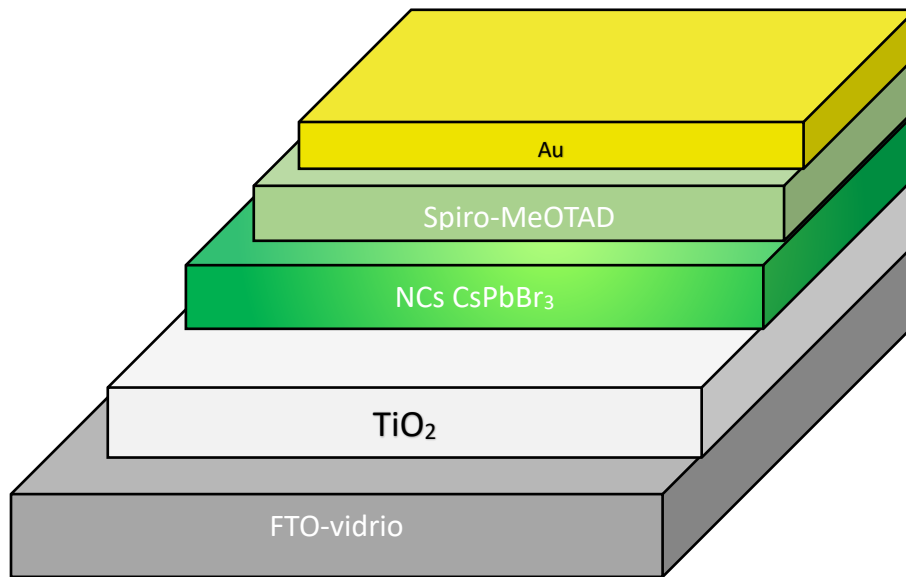


Figura 3.1. Esquema estructural de la celdas solar de nanocristales de perovskita de CsPbBr₃

3.1 Óxido Conductor Transparente (TCO)

Depositado sobre un sustrato de vidrio, el óxido conductor transparente debe tener la capacidad, tanto de conducir (necesario para coleccionar los electrones generados en el absorbedor), como de ser transparente (necesario para permitir que los fotones alcancen al absorbedor). En este caso se empleará óxido de estaño dopado con flúor (FTO por sus siglas en inglés, Fluorine Tin Oxide), ya que es económico como materia prima y en los procesos de depósito. Además, el FTO presenta la misma estructura cristalina que el SnO₂ (rutilo con una celda unitaria tetragonal).¹⁸⁵

Por otro lado, el flúor otorga un electrón libre, incrementando la concentración de electrones libres y la conductividad eléctrica, mediante la sustitución en sitios de oxígeno. En la literatura, se reportan resistividad y movilidad con valores de $3.7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ y $70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente; además de dos mecanismos de dispersión de electrones que compiten en el FTO, dispersión por fronteras de grano y dispersión por impurezas ionizadas, los cuales dependerán de las propiedades estructurales de la muestra, el espesor y la concentración de dopaje.^{186,185}

Para depositar la película transportadora de electrones, es necesario preparar el sustrato de vidrio recubierto con el FTO previamente descrito. De esta forma, la película quedará adherida correctamente al sustrato, evitando cualquier mal funcionamiento en la celda solar. Los pasos a seguir para lavar apropiadamente el sustrato son los siguientes:

- Los sustratos de vidrio con TCO se calientan en agua desionizada a 80 °C. Se vierte jabón quirúrgico al 2% de concentración.
- Los sustratos son puestos en baño ultrasónico por 10 minutos.
- Este proceso se repite dos veces sin utilizar jabón.
- Se sustituye el agua por etanol y se ponen en baño ultrasónico por 5 minutos.
- De manera similar, se utiliza alcohol isopropílico y se ponen en baño ultrasónico por 15 min.
- Cada sustrato es sumergido en acetona.
- Los sustratos son secados con flujo de nitrógeno.

3.2 Depósito de la PTE

La película tiene como objetivo, formar un contacto compacto, continuo del material tipo-n con la intención de proporcionar selectividad de electrones, es decir, se usa para prevenir la recombinación entre los electrones inyectados en la capa de óxido conductor y los huecos en la perovskita. En este caso en particular, el material de elección para la capa de bloqueo es TiO_2 , depositado mediante la técnica de spin-coating con el propósito de obtener una capa que sea delgada, compacta, uniforme y continua.³⁷

Se preparará una solución a partir de una pasta comercial de TiO_2 (TiO_2 Paste DSL 30 NR-D) en etanol en constante agitación manual. Esta solución se deposita mediante spin-coating a 4000 rpm durante 30 segundos. Después de este depósito la muestra se introduce en una mufla a 450°C por 30 min, con un incremento de temperatura gradual para un crecimiento de cristal uniforme. La rampa de temperatura comienza a 25°C durante 5 min hasta llegar a 250°C después de 8 min, la temperatura debe alcanzar los 380°C y; finalmente, trascurrido 10 min, la temperatura final alcanzará 450°C.

3.3 Síntesis y Depósito de la película activa

La película de perovskita es la capa fotoactiva en la región visible del espectro responsable de absorber fotones y generar cargas libres. El depósito de una capa con altas longitudes de difusión es uno de los aspectos clave para obtener eficiencias de conversión de alta potencia. Así mismo, aunque el efecto electrónico de los límites de grano aún no está del todo claro, es importante obtener granos de mayor tamaño, específicamente granos que abarcan todo el espesor del dispositivo. Además de una alta cristalinidad y una baja concentración de defectos que, potencialmente pueden actuar como centros de estados atrapados y recombinación.¹⁸⁷

Para la síntesis de los nanocristales de perovskita de CsPbBr₃ (figura 3.2), se empleará el método de LARP, debido a las ventajas previamente descritas. La síntesis se realizará disolviendo CsCO₃ en ácido propionico puro a temperatura ambiente, formando una solución transparente. Posteriormente, se hace una solución de hexano, propanol y 5 µl de la solución anteriormente realizada (CsCO₃ en ácido propiónico) a temperatura ambiente. Rápidamente, se adicionarán 100 µl de una solución 0.5 M con una 1:1:1 de ácido propionico, isopropanol y butilamina. La solución resultante es centrifugada por 2 minutos para separar los nanocristales y, finalmente, se redispersará el producto centrifugado con tolueno. Es posible variar el tamaño de los nanocristales, según sea de interés, mediante el cambio de la proporción entre el isopropanol y el hexano, debido al incremento en la polaridad del medio.

Se empleará la técnica de spin coating para formar una película delgada, basado en la solución previamente obtenida, a 1000 r.p.m sobre un sustrato de vidrio por 45 segundos. Para obtener un espesor de película de 550 nm, es necesario realizar 9 ciclos de deposición. Por otro lado, gracias a las propiedades de los solventes, no es necesario un tratamiento térmico de la muestra posterior a la deposición. Sin embargo, es de interés el estudio del impacto del tratamiento térmico al tamaño de grano dentro de la estructura cristalina de la película de perovskita, por lo que la muestra se calentará a 100°C por 30 min.

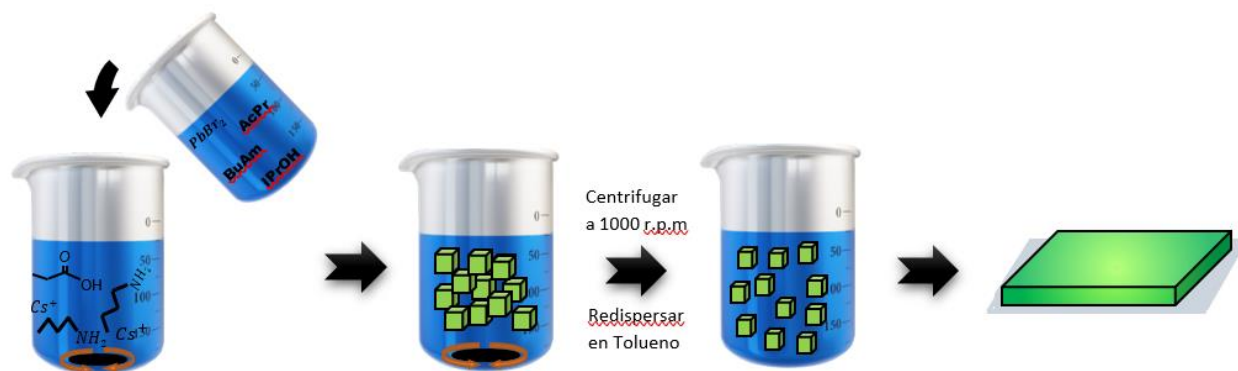


Figura 3.2. Procedimiento experimental para la fabricación de la película de NC's de perovskita

3.4 Depósito de la PTH

El objetivo de esta película es servir como barrera de energía entre la parte posterior del contacto metálico y capa de perovskita para evitar la recombinación de portadores entre los electrones en la perovskita y los huecos en el contacto metálico; ser eficiente con la movilidad de los huecos de PTH, lo cual mejora la eficiencia de transporte de huecos de los celda solar; y, actuar como capa resistente a la humedad o barrera de difusión de iones metálicos, evitando la degradación de la celda solar.¹⁸⁸

Para un buen funcionamiento, la PTH tiene que facilitar el proceso de conversión de energía a través de la estabilidad durante el procesamiento y diferentes condiciones de trabajo, como el calor, la humedad, el oxígeno y la luz ultravioleta; así como, del nivel de la banda de valencia entre la PTH y la película activa, ya que es necesario minimizar la barrera de energía durante la transferencia de carga debido a que es necesario tener una banda ancha o baja afinidad de electrones que permitiría a la PTH bloquear eficientemente los electrones para reducir la tasa de recombinación. Además, con una alta movilidad del portador, longitud de difusión larga y larga vida útil del portador es posible prevenir la pérdida del portador durante la extracción y el transporte.¹⁸⁹

Para la construcción de la celdas solar, se decidió trabajar con Spiro-OMeTAD con PTH, la cual se depositó después del recocido de perovskita hasta que los sustratos se enfriaron durante unos minutos. Se depositó por spincoating una solución de Spiro-OMeTAD (Merck) (70 mM en clorobenceno) a 4000 rpm durante 20 s en una atmosfera

de nitrógeno, dentro de una caja de guantes. El Spiro-OMeTAD fue dopado con sal de litio de bis(trifluorometilsulfonil)imida (Li-TFSI, Sigma-Aldrich), tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-terc-butilpiridina) cobalto(III)tris(bis(trifluorometilsulfonil)imida) (FK209, Dynamo) y 4-terc-Butilpiridina (tBP, Sigma- Aldrich). La relación molar de aditivos para Spiro-OMeTAD fue: 0.5, 0.03 y 3.3 para Li-TFSI, FK209 y tBP, respectivamente.

3.5 Depósito del contacto trasero

Para el depósito de contactos metálicos existen varias técnicas de depósito, comúnmente para las celdas solares de perovskita se utiliza el método de evaporación térmica en alto vacío, ya que, el depósito es uniforme y no daña las celdas de perovskita con parámetros bajos de depósito (corriente y voltaje), de lo contrario la capa transportadora de huecos presenta problemas ya que es un material orgánico y no resiste altas temperaturas. El metal para depositar es importante ya que este depende que se forme un buen contacto óhmico y mejore el desempeño del dispositivo fotovoltaico. Para el depósito del contacto metálico se depositó un contacto superior de oro con un espesor de 70-100 nm

3.6 Simulación de la celda solar

Se realizaron simulaciones de una celda solar con arquitectura FTO/TiO₂/NC's CsPbBr₃/Spiro-OMeTAD/Au (figura 3.3) con la ayuda del programa SCAPS tomando en cuenta, inicialmente, los parámetros eléctricos y ópticos de cada película que compone la celda solar de la revisión que se realizó en la literatura, con el propósito de obtener los parámetros que describen el desempeño de una celda solar, como J_{sc}, Voc, FF y eficiencia de conversión de energía.

El programa SCAPS se desarrolló como un simulador unidimensional para celdas solares en el departamento de Electrónica y Sistemas Informáticos en la universidad de Gent en Bélgica. Algunas de las características principales de este programa son:

- Es posible ajustar o modificar casi todos los parámetros que sean dependientes de la composición o de la profundidad de la celda (E_g, afinidad electrónica, constante dieléctrica, N_c, N_v, movilidad de portadores de carga, N_A, N_D y defectos N_t)

- Introducir hasta 7 capas semiconductoras
- Obtención de respuesta espectral, curvas J-V, C-V, C-f.
- Mecanismos de recombinación: Banda-Banda, Auger, SRH
- Niveles de defectos
 - En bulto o en la interfase.
 - Tipo de carga: sin carga (caso idealizado), monovalente (donador, aceptor), divalente (donador, aceptor, amfotérico), multivalente
 - Distribución energética: singulete, uniforme, Gauss, de cola o una combinación
 - Propiedades ópticas

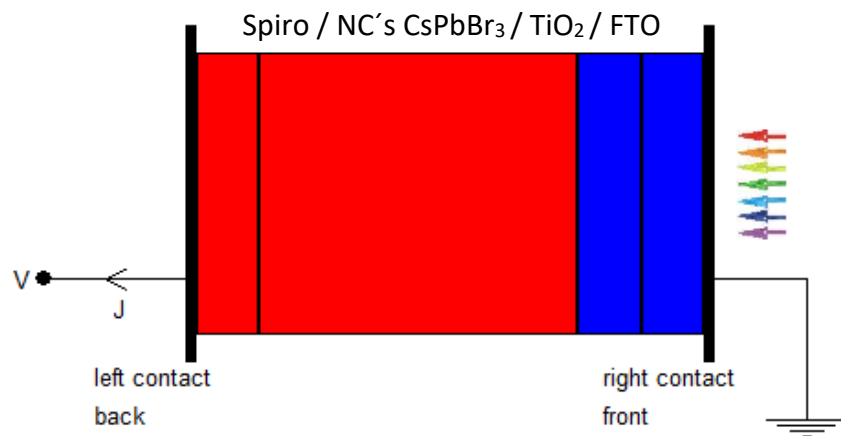


Figura 3.3. Esquema de la celda solar con arquitectura FTO/TiO₂/NC's CsPbBr₃/Spiro-OMeTAD/Au

4. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la simulación de celdas solares de nanocristales de perovskita de CsPbBr_3 que se obtuvieron a través del programa SCAPS, así como un análisis detallado de los mismos. Inicialmente, se tomaron los parámetros eléctricos y ópticos de cada película que compone la celda solar, de la revisión que se realizó en la literatura. Esto para obtener los parámetros que caracterizan la celda solar, como FF, V_{oc} , J_{sc} y eficiencia. Posteriormente se presenta un análisis del comportamiento de la celda solar en función de los parámetros que el desempeño de dichos dispositivos fotovoltaicos (espesor de las películas, movilidad de portadores de carga, concentración de portadores, longitud de difusión, entre otros). Finalmente se realiza una comparación con los resultados experimentales presentados en artículos con el propósito de entender los mecanismos propios de una celda solar en un ambiente experimental en contraste con un ambiente teórico.

4.1 Simulación de celda solar con arquitectura FTO/TiO₂/NC's CsPbBr₃/Spiro-OMeTAD/Au

Para el análisis de los resultado obtenidos en una simulación inicial, se establecieron los parámetros para cada película que componen la celda solar (Tabla 4.1), de acuerdo con los resultados experimentales reportados en la literatura.^{37,153,190, 191,34,33}

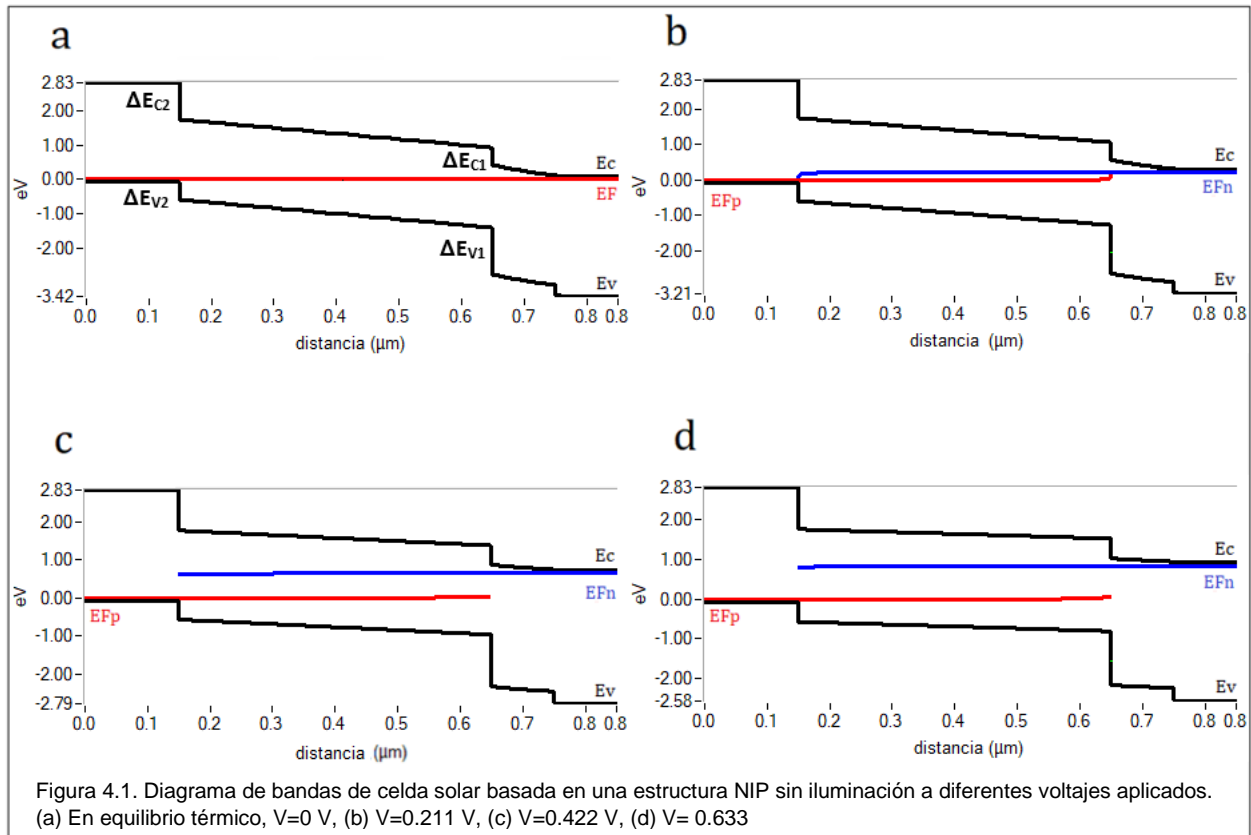
Tabla 4.1. Parámetros iniciales para la simulación de la calda solar

Parámetros/ Película	FTO	TiO ₂	NC's de perovskita	Spiro-OMeTAD
Banda Prohibida (eV)	3.5	3.2	2.34	2.9
Afinidad electrónica (eV)	4.0	4.26	3.5	2.45
Permitividad dieléctrica	9.0	10.0	22	3.0
Densidad de estado efectiva en la banda de valencia (1/cm ³)	2.2x10+17	2.0x10+18	2.2x10+19	2.5x10+18
Densidad de estado efectiva en la banda de conducción (1/cm ³)	2.2x10+16	1.8x10+19	1.0x10+19	1.8x10+19
Velocidad térmica de electrones (cm/s)	1.0x10+7	1.0x10+7	1.0x10+7	1.0x10+7
Velocidad térmica de huecos (cm/s)	1.0x10+7	1.0x10+7	1.0x10+7	1.0x10+7
Movilidad de electrones (cm ² /Vs)	2.0x10+1	2.0x10+1	2.4	2.0x10-4
Movilidad de huecos (cm ² /Vs)	1.0x10+1	1.0x10+1	2.4	2.0x10-4
Densidad de estados donadores (1/cm ³)	1.0x10+17	6.0x10+16	-----	-----
Densidad de estados aceptores (1/cm ³)	-----	-----	9.0x10+14	1.0x10+18
Espesor (nm)	300	100	500	150

En la figura 4.1 se muestra el diagrama de bandas de la celda solar de NC's de CsPbBr₃ sin iluminación a diferentes valores de voltaje aplicado, obtenido a partir de los valores de la tabla 4.1. La figura 4.1a presenta el diagrama de bandas a V=0, es decir, en equilibrio térmico, en donde se observa que efectivamente el TiO₂ funciona como una película que favorece el paso de electrones desde la perovskita, además de impedir el paso de los huecos debido a la barrera de potencial elevada entre el TiO₂ y la perovskita.

De manera similar se explica el funcionamiento del Spiro-OMeTAD, quien impide el paso de electrones favoreciendo el paso de huecos desde la perovskita. También se muestra como el campo eléctrico formado por la estructura NIP está contenido en la perovskita, beneficiando el rompimiento del enlace excitónico formado por la absorción de fotones.

Para este caso, la corriente debido a la difusión de portadores mayoritarios es igual a la corriente de portadores minoritarios favorecida por el campo eléctrico generado por la región intrínseca, por lo que la corriente total es igual a cero.



A medida que aumenta el voltaje aplicado en la celda, se percibe el incremento en la apertura entre los niveles de Fermi donador/aceptor, reflejo del mismo voltaje, así como en el doblamiento de las bandas de conducción y valencia, principalmente en la zona de $0.3 \mu\text{m}$ a $1.45 \mu\text{m}$, correspondiente a la película activa. Lo cual provoca una reducción del campo eléctrico en la región intrínseca debido a que el campo eléctrico aplicado está aplicado al sentido contrario con respecto al interno, reduciendo en consecuencia el potencial interconstruido.¹⁹⁶ De esta forma continúa aumentando el voltaje aplicado (figura 4.1c) hasta que su valor alcanza aproximadamente 0.633 V (figura 4.1d).

Del mismo modo, se puede observar que los portadores de carga (electrones y huecos) deben de superar una alta barrera de potencial para ser colectados y generar una corriente, por lo que es posible decir que, en la celda sin iluminación también se debe

considerar un mecanismo de conducción a través de una barrera de potencial, lo cual explicaría los valores bajos de corriente presentados en la figura 4.2a por la curva J-V.

Para verificar cual mecanismo de conducción es dominante (por difusión o a través de una barrera de potencial), se graficó el logaritmo de la densidad de corriente contra el voltaje entre el voltaje térmico (V_T) para obtener el valor del factor de idealidad o factor- n , a través de la pendiente de la gráfica, basándose en la ecuación 4.1. A partir de la figura 4.2b, se obtuvo un valor de $n = 1$, lo cual esclarece que el mecanismo de conducción dominante es a través de la difusión de portadores de carga, aunque no se descarta una contribución por conducción a través de una barrera de potencial, debido a la forma que presenta el diagrama de bandas de energía.

$$J = J_0 \cdot e^{\frac{V}{nV_T}} \dots \dots \dots \text{Ecuación 4.1}$$

Donde J_0 está relacionado con el paso de portadores a través de una barrera de potencial, V es el voltaje aplicado, V_T es el voltaje térmico y n es el factor de idealidad.

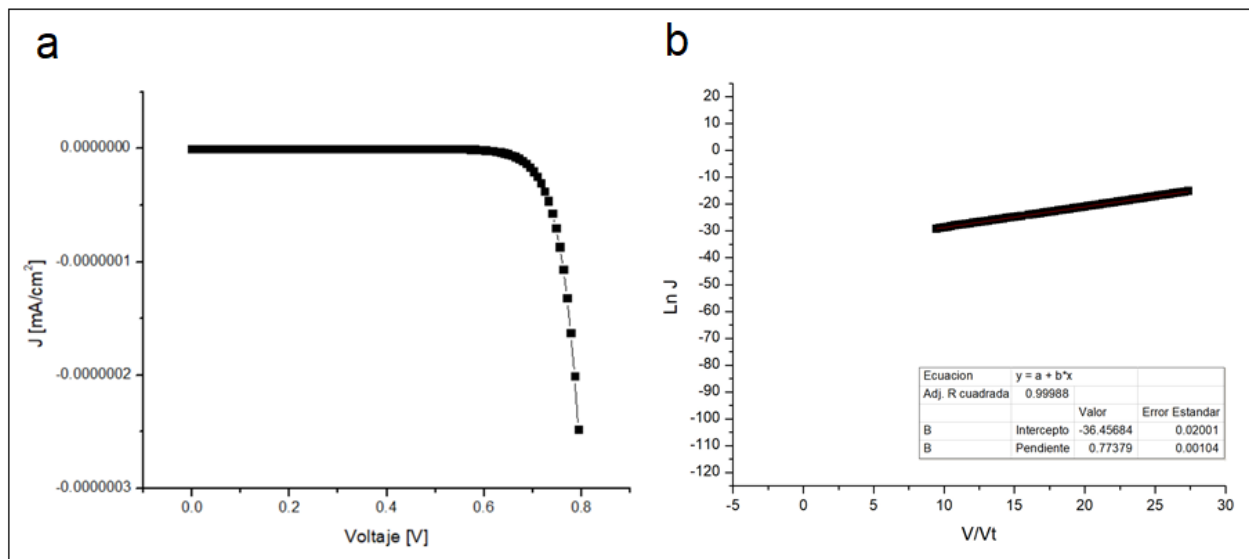


Figura 4.2. a) Curva J-V de la celda solar sin iluminación. b) Ln J vs V/V_T .

Para realizar un análisis completo de las características fotovoltaicas de la celda solar, se obtuvo el diagrama de bandas (figura 4.3) a diferentes voltajes aplicados y con iluminación a 1.5 AM, la densidad de corriente a través de cada película (figura 4.4), la curva J-V y la eficiencia cuántica externa (figura 4.5) de la celda solar de NC's de CsPbBr₃. En la figura 4.3a se muestra el diagrama de bandas bajo condición de corto circuito ($V=0$). En la región de p (de 0 a 150 nm), los portadores de carga generados por

iluminación δ_n , son mayores a los portadores de carga minoritarios en el material ($\delta_n \gg p_{n_0}$), por lo que aparecen cuasi niveles de Fermi, en este caso E_{Fn} . Con respecto a los huecos existentes en la región p, como el nivel de Fermi no se desplazó, entonces $\delta_p \leq p_{p_0}$. De forma semejante, en la región de n (de 1.45 μm a 1.8 μm), los portadores de carga generados por iluminación δ_p son mucho mayores que los portadores de carga del material ($\delta_p \gg n_{p_0}$), dando lugar a cuasi niveles de Fermi, es decir E_{Fp} . En este caso, la corriente solo se tiene por iluminación I_L , por lo que su valor máximo I_{sc} , prácticamente corresponde al total de portadores generados, debido a la absorción de fotones, en la región intrínseca, colectados por ETL y HTL.

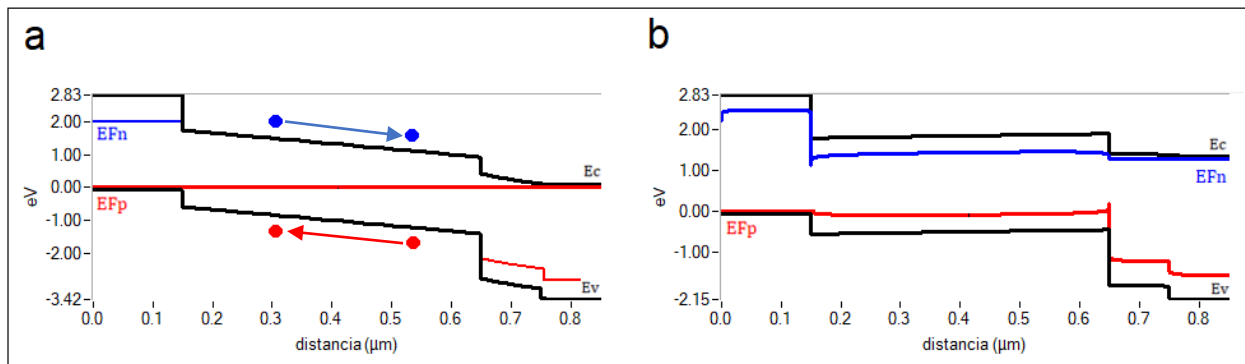


Figura 4.3. Diagrama de bandas de celda solar basado en una estructura NIP en iluminación a diferentes voltajes aplicados. a) Corto circuito ($V=0$) y b) Circuito Abierto ($I=0$)

En la figura 4.3b, se presenta la condición de circuito abierto, en donde la corriente es igual a cero y la separación entre los niveles de Fermi de los portadores de carga en la zona intrínseca es igual al V_{oc} característico de la celda solar. En la figura, se percibe el doblamiento de las bandas de energía, así como el estado final de los niveles de Fermi para los niveles donadores y aceptores de la estructura NIP.

En la figura 4.4, se muestra el comportamiento de la densidad de corriente (J) en la estructura NIP en corto circuito y en circuito abierto. En la figura 4.4a, se observa que en la región intrínseca se tiene una J resultante de electrones y huecos por la absorción de fotones, tal y como se mencionó anteriormente (ver figura 4.3a); sin embargo, se aprecia un ligero desplazamiento hacia la derecha de la distribución de portadores de carga dentro de la región intrínseca (de 0.4 μm a 0.5 μm), lo cual se debe a que la concentración de niveles aceptores en la película transportadora de huecos es mayor a la de la película activa mientras que en las regiones n y p, J solo se debe a electrones y

huecos, respectivamente. Con respecto a la condición de circuito abierto (figura 4.4b), se muestra que la corriente total (línea verde) en la estructura es cero, teniendo un equilibrio entre los portadores de carga a través de la celda solar.

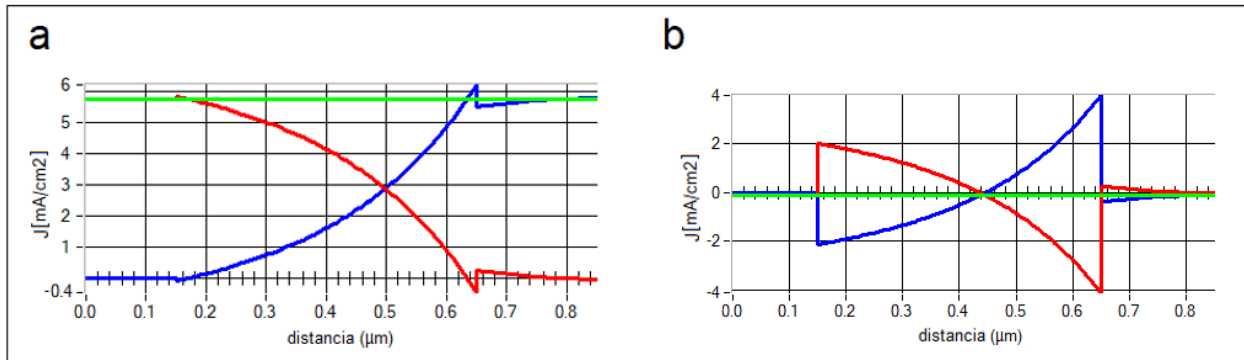


Figura 4.4. Densidad de corriente a través de la celda solar a diferentes voltajes aplicados. (a) $V = 0$ V, (b) $V = 1.14$ V.

El análisis del desempeño de la celda solar se llevó a cabo mediante la curva J-V, presentada en la figura 4.5a. A partir de estos resultados, se obtuvieron los parámetros de celda, es decir, el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la corriente de corto circuito (J_{sc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión de energía (η) con valores de 1.14 V, 5.7 mA/cm², 59.7% y 3.93 %, respectivamente; así mismo, se obtuvo un valor de 33 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para la resistencia en serie y $2.49 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para la resistencia en paralelo. Por consiguiente, el valor obtenido de J_{sc} ratifica lo mencionado anteriormente sobre los bajos valores de corriente y el mecanismo de conducción de los portadores de carga.

En la figura 4.5b, se observa la curva obtenida correspondiente a la Eficiencia Cuántica Externa (EQE), en donde el rango de longitud de onda correspondiente al material de perovskita es aproximadamente de 360-530 nm debido a que la brecha energética del CsPbBr₃ es de 2.34 eV. Este rango es considerado prioritario a analizar, ya que corresponde a la película en donde la mayor cantidad de los fotones incidentes serán absorbidos. De este modo, es posible mencionar que todos los fotones emitidos, con energías dentro del mismo rango de longitud de onda, fueron absorbidos y los portadores de carga generados en la película de perovskita resultantes fueron colectados exitosamente, ya que se alcanzó el 100% de eficiencia desde 390 nm hasta 355 nm.

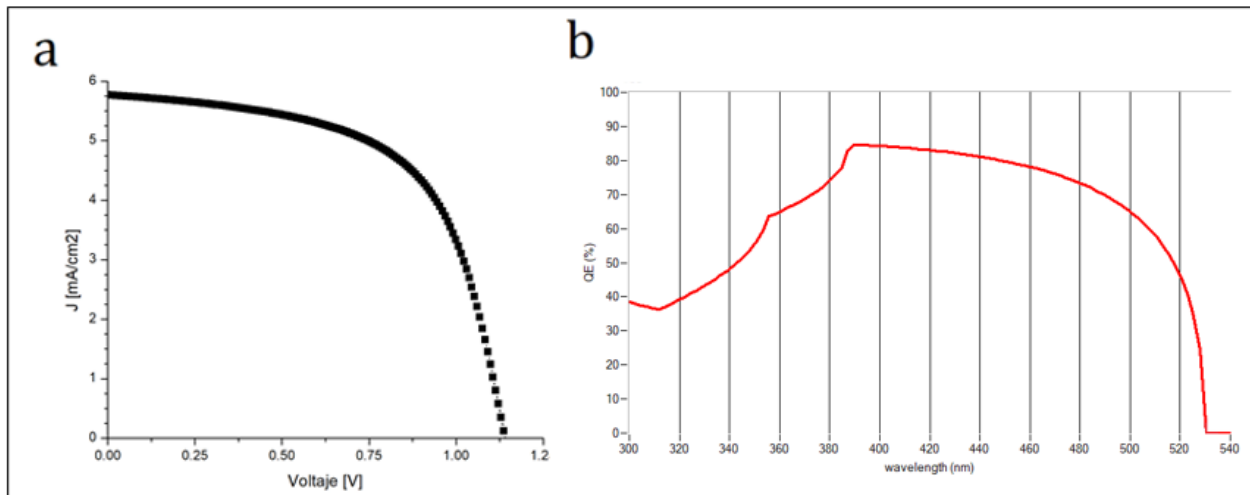


Figura 4.5. a) Curva J-V y b) Eficiencia cuántica de la celda solar en iluminación

4.2 Respuesta a la variación parámetros en las películas que constituyen la celda solar

Con la finalidad de explicar correctamente las diferencias entre la simulación realizada y algunos ejemplos de los resultados experimentales reportados (ver Tabla 4.2), se modularon los valores de los espesores, concentraciones de portadores y densidad de defectos en las interfases para cada película de la estructura NIP que compone la celda solar. Se eligieron los parámetros debido a que estos no dependen directamente de las características y propiedades de los materiales que componen las capas de la celda solar, ni de las condiciones específicas de síntesis (arreglo cristalográfico, movilidad de portadores de carga, banda prohibida, defectos en la red cristalina, mezcla de fases).

Tabla 4.2. Celdas solares basadas en NC's de CsPbBr₃ reportadas en la literatura

Voc [V]	Jsc [mA cm ⁻²]	FF [%]	Eff [%]
1.42	7.01	53	5.6
1.45	8.12	82.1	9.72
1.61	-----	-----	10.6
1.34	9.41	36	4.57
1.5	5.6	62	5.4
1.45	7.47	77.7	8.42

Además, de acuerdo con lo reportado en la literatura, el espesor de la capa transportadora de huecos tiene un impacto directo en el FF y, por tanto, en la eficiencia del dispositivo, ya que si el espesor es muy grande (≥ 200 nm), la resistencia en serie aumenta, haciendo más difícil el recorrido a los huecos hasta el contacto metálico sin que se recombinen en la PTH. Por el contrario, si la PTH es muy delgada (< 100 nm), es posible que se recombinen los portadores de carga en la interfaz entre la capa activa y el contacto metálico, afectado a Voc. Algo semejante ocurre con la película activa, es decir, si es muy delgada, habrá una baja generación de excitones debido a la baja absorción de luz, lo cual afecta principalmente a Jsc; sin embargo, si es muy gruesa la tasa de recombinación de portadores dentro de la película será grande, afectando a Jsc y a FF.

Por lo mencionado se presenta cada una de las variaciones que se llevaron a cabo para cada película que compone la celda solar en la Tabla 4.3. De esta forma, se analizará la influencia de la variación de estos parámetros al desempeño de la celda.

Tabla 4.3. Variación de parámetros para ETL, película activa y HTL

Película	FTO	TiO₂	NC's CsPbBr₃	Spiro-OMeTAD
Espesor [nm]	300	1-300	450 - 1000	100 - 500
Concentración de niveles donadores [1/cm ³]	10 ⁺¹⁷	10 ⁺¹⁶ - 10 ⁺²⁰	-----	-----
Concentración de niveles aceptores [1/cm ³]	-----	-----	10 ⁺¹⁴ - 10 ⁺¹⁸	10 ⁺¹⁶ - 10 ⁺²⁰
Densidad de defectos en la interfase [1/cm ²]	-----	10 ⁺¹⁰ -10 ⁺¹⁸		10 ⁺¹² -10 ⁺¹⁸

4.2.1. Efecto del espesor de las películas PTE/NC's Perovskita/PTE en el desempeño de la celda solar

Variación del espesor de la película de TiO₂ (PTE)

La película transportadora de electrones juega un papel importante en el desempeño del dispositivo al transportar los electrones generados mientras obstruye a los huecos para que no lleguen a la película de FTO. Los resultados obtenidos de la variación del espesor entre 10 y 100 nm, mientras se mantenían constantes otros parámetros de la capa, se muestran en la Figura 4.6; en donde se puede observar las curvas J-V en función de los diferentes espesores (figura 4.6a), así como la respuesta de Voc-Jsc (figura 4.6b) y FF-Eficiencia (figura 4.6c) ante la variación del espesor de la película de TiO₂. Como se puede apreciar, conforme el espesor de la película aumenta, los parámetros de celda disminuyen, sin embargo, la variación de los parámetros tiende a ser constante a partir de 100 nm de espesor.

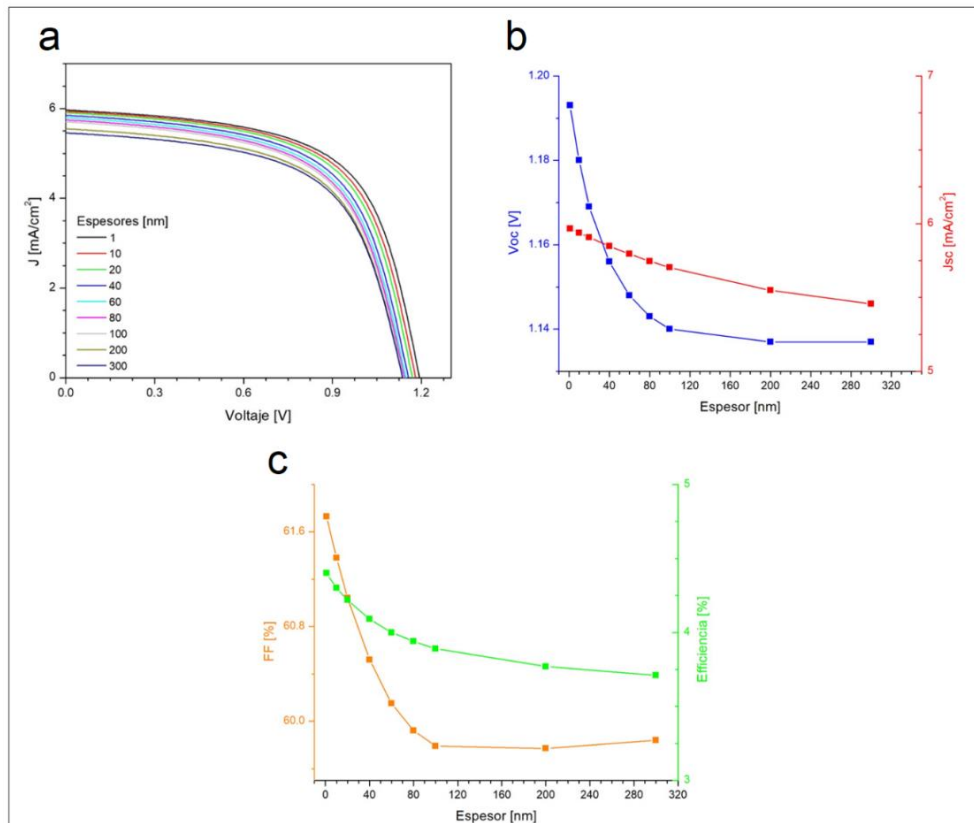


Figura 4.6. Respuesta fotovoltaica en función del espesor de PTE. a) Curvas J-V, b) Voc y Jsc, c) FF y eficiencia.

Por otro lado, en la Figura 4.7, se muestra la eficiencia cuántica externa con respecto al espesor de PTE, en donde el rango de longitud de onda correspondiente al material de perovskita es aproximadamente de 390-530 nm debido a que la brecha energética de CsPbBr₃ es 2.34 eV. A medida que aumenta la energía, alrededor de 390 nm, se encuentra la zona prioritaria a analizar debido a que corresponde a la película de TiO₂ (banda prohibida de 3.2 eV). Se observa el mismo comportamiento que en la figura 4.6 al incrementar el espesor de PTE, es decir, la eficiencia cuántica decrementa hasta alcanzar los 100 nm de espesor. Sin embargo, se nota un comportamiento diferente en EQE por arriba de 80 nm, lo cual puede deberse a que, a ese espesor, la película de TiO₂ comienza a absorber parte de los fotones emitidos a la celda solar, generando más pares electrón-hueco, lo que causa un aumento en la eficiencia cuántica externa.

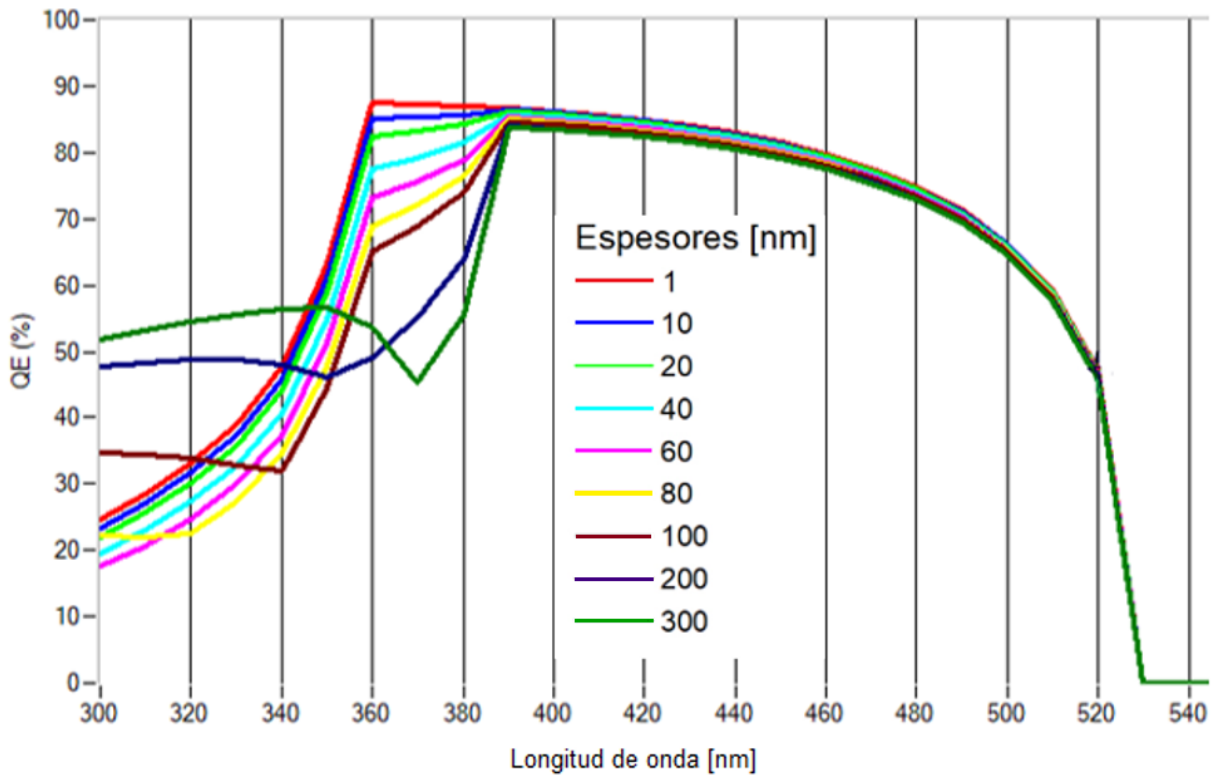


Figura 4.7. Respuesta de la Eficiencia Cuántica Externa en función del espesor de PTE

El comportamiento de los resultados presentados en las figuras 4.6 y 4.7 se puede deber a que al aumentar el espesor de PTE (<100 nm), el transporte de electrones hacia la película de FTO es menos efectivo, ya que los electrones deben viajar una distancia mayor, incrementando la probabilidad de que estos se recombinen con los portadores

minoritarios, lo cual repercute directamente al V_{oc} y a J_{sc} . Además, el aumento en el espesor de la película puede causar un pequeño aumento en la resistencia en serie, lo que afectaría al factor de llenado y, por consiguiente, a la eficiencia de la celda solar. Por lo tanto, lo ideal para un desempeño óptimo de dispositivo, el espesor de la película de TiO_2 debería ser de 1 nm, sin embargo, debido a limitaciones experimentales, no es posible conseguir espesores menores a 10 nm. Por esta razón, se considera que 10 nm de espesor es ideal para el funcionamiento de la celda solar.

Variación del espesor de la película de NC's de $CsPbBr_3$

El rendimiento y la eficiencia son dependientes, principalmente, del espesor de la capa absorbente, por lo que se realizó una simulación de la celda para determinar la influencia de la variación en el espesor de la película de NC's de $CsPbBr_3$ en V_{oc} , J_{sc} , FF y eficiencia de conversión de energía. El espesor de esta película se varió de 100 nm a 1000 nm mientras se mantenían constantes otros parámetros de la capa. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.8; en donde se puede observar las curvas J-V (figura 4.8a), la respuesta de V_{oc} - J_{sc} (figura 4.8b) y FF-Eficiencia (figura 4.8c) en función del espesor de la película activa.

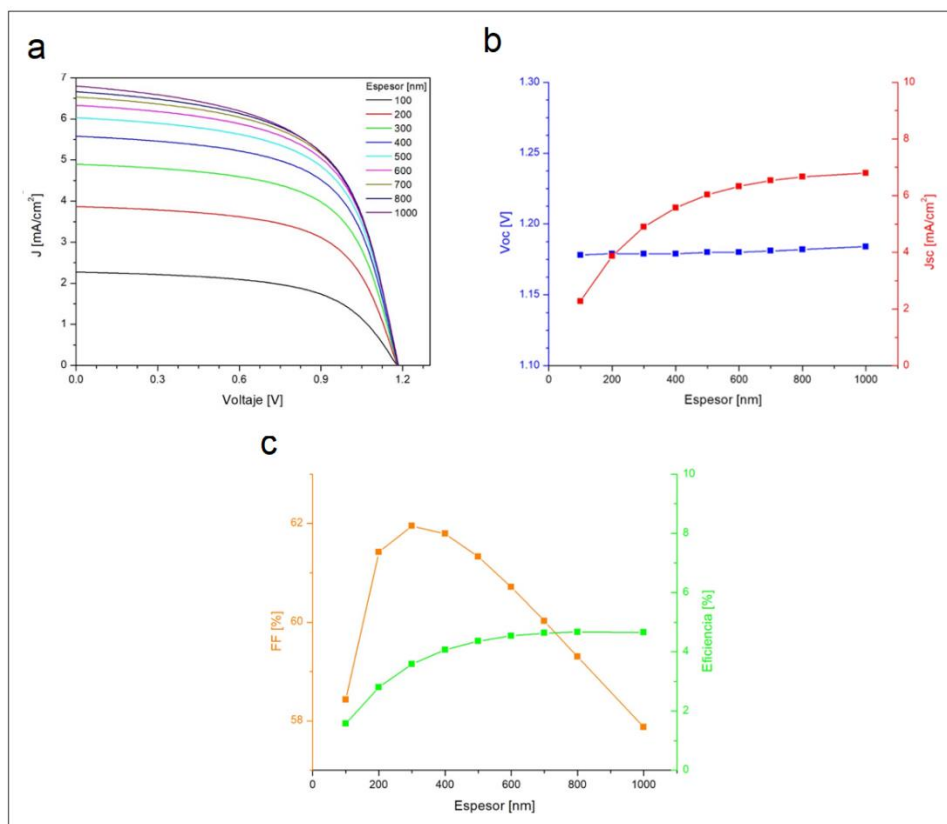


Figura 4.8. Respuesta fotovoltaica en función del espesor de la película activa. a) Curvas J-V, b) Voc y Jsc, c) FF y eficiencia.

En la figura 4.8b se observa que el valor de Jsc aumenta conforme se incrementa el espesor de la película, de 2.27 mA/cm² a 6.03 mA/cm² para espesores de 100 nm a 500 nm. El Jsc se basa principalmente en la generación de los portadores de carga libres, por lo que el aumento del espesor de la película conduce a un aumento de la luz absorbida y la concentración de portadores que, en consecuencia, se traduce en un aumento de la corriente de cortocircuito. Por otro lado, a valores >600 nm Jsc incrementa discretamente hasta llegar a un punto de saturación. El comportamiento constante de la curva después de 600 nm muestra que en ese punto, todos los fotones han sido absorbidos. Sin embargo, el Voc presenta diminutos cambios a medida que aumenta el espesor de 100 nm a 1000 nm.

En cuanto al factor de llenado y la eficiencia de la celda solar, la figura 4.8c muestra que FF decae rápidamente a partir de 300 nm de espesor, lo cual puede estar asociado con el incremento abrupto en la resistencia en serie, como se muestra en la Figura 4.9.

Mientras que la eficiencia incrementa constantemente hasta llegar a 600 nm, lo cual se puede estar relacionado con J_{sc} ; después de este espesor, la eficiencia del dispositivo permanece constante en 4.6% debido a una total absorción de fotones como lo demuestra el comportamiento de J_{sc} al mismo valor del espesor de la película. Por lo tanto, los resultados de esta simulación muestran que, el espesor apropiado para alcanzar un eficiencia óptima en la celda solar es de 600 nm.

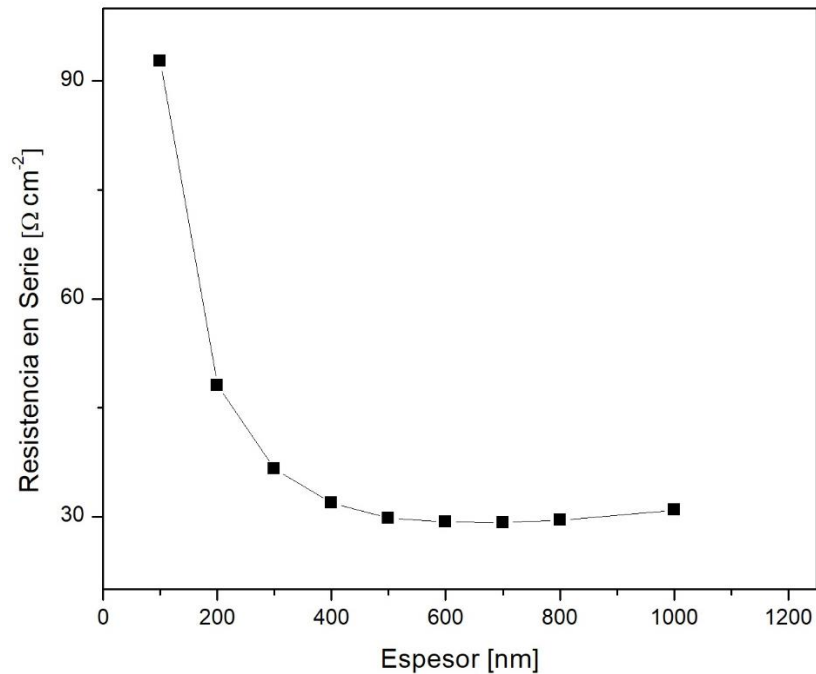


Figura 4.9. Resistencia en Serie en función del espesor de la película activa

La figura 4.10 describe la respuesta de la eficiencia cuántica externa en función del espesor de la película activa, en donde se puede observar claramente la confirmación de lo dicho anteriormente, es decir, el progreso del desempeño de la celda solar al aumentar el espesor de la película de NC's de perovskita de 100 nm a 600 nm. Del mismo modo, se observa que, a valores mayores a 600 nm, el dispositivo llega a un punto de saturación, reflejado en el decaimiento de la eficiencia cuántica.

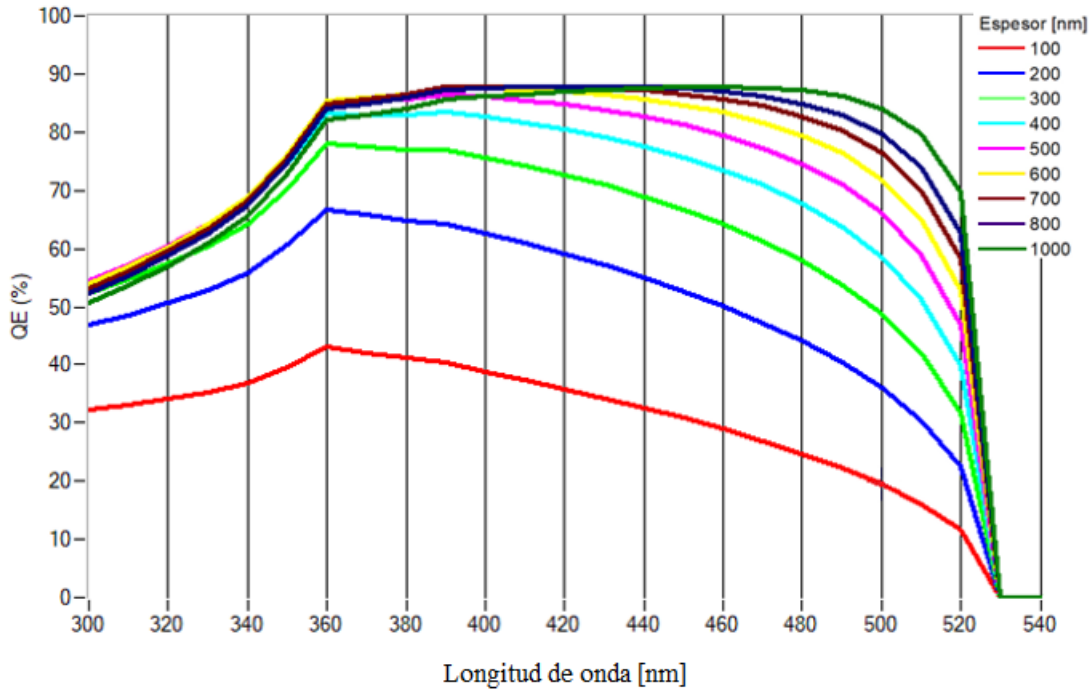


Figura 4.10. Variación de la Eficiencia Cuántica Externa en función del espesor de la película activa

Variación del espesor de la película de Spiro-OMeTAD (PTH)

En el caso de la capa transportadora de huecos, el rendimiento del dispositivo es mejor si se usa un PTH con un grosor de entre 100–200 nm debido a que los huecos recorren una distancia más corta para llegar al electrodo metálico, reduciendo la probabilidad de recombinación de portadores de carga. Sin embargo, cuando ésta capa es muy delgada, alrededor de 50 nm, es posible que se comprometa la estabilidad del dispositivo, ya que el contraelectrodo puede atravesarla y entrar en contacto con la capa absorbente.³³ Por lo tanto, se realizó una simulación variando su espesor de 100 nm a 500 nm mientras se mantenían constantes otros parámetros de la capa. Los resultados obtenidos son los que se muestran en la Figura 4.11, en donde se puede observar las curvas J-V (figura 4.10a), la respuesta de Voc-Jsc (figura 4.10b) y FF-Eficiencia (figura 4.11c) en función del espesor de PTH.

Se observa que los valores de los parámetros del dispositivo se mantienen constantes en Jsc, y Voc, a medida que aumenta el espesor de Spiro-OMeTAD de 100 nm a 500 nm. De manera similar, el factor de llenado y la eficiencia presentan un decremento casi imperceptible, lo cual puede deberse a un cambio mínimo en la

resistencia en serie. Lo cual implica que el espesor de la capa entre los valores establecidos no tiene mucho efecto en el rendimiento del dispositivo en este caso en particular. Sin embargo, se observa que los valores más altos de eficiencia y FF se consiguieron con un espesor de 100 nm de PTH.

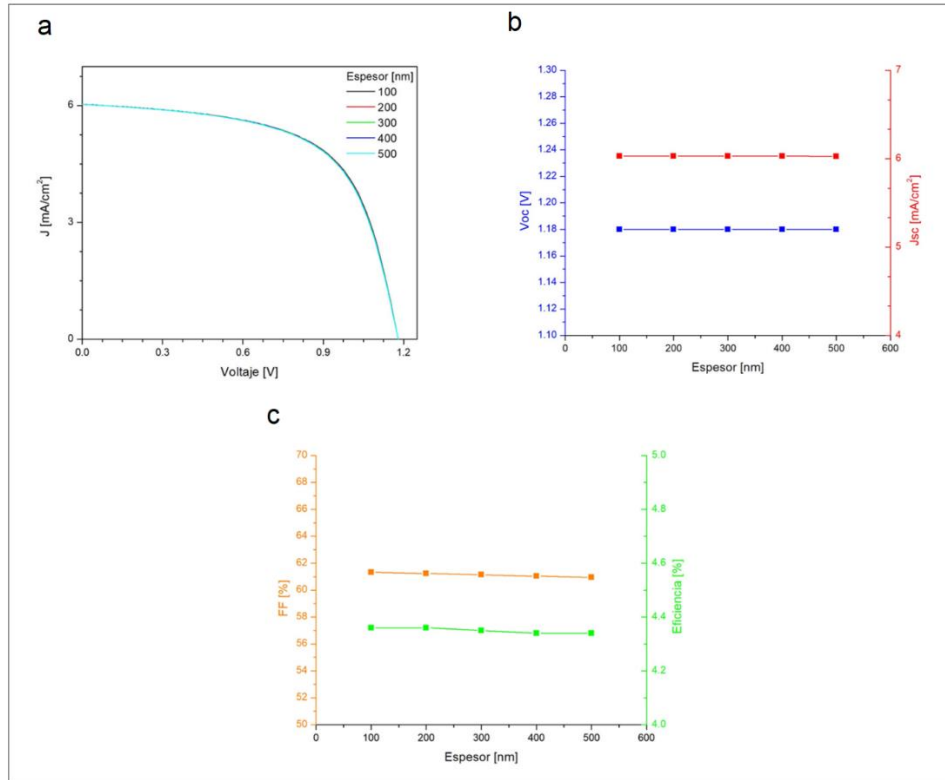


Figura 4.11. Respuesta fotovoltaica en función del espesor de PTH. a) Curvas J-V, b) V_{oc} y J_{sc} , c) FF y eficiencia

En la Figura 4.12, se muestra la eficiencia cuántica externa en función del espesor de PTH, en donde se observa que, a 100 nm, se alcanza el valor máximo de eficiencia cuántica, lo que refuerza lo dicho anteriormente, el desempeño de la celda solar es óptimo en ese espesor en específico y, conforme se aumenta a valores >100 nm, el funcionamiento del dispositivo decae progresivamente.

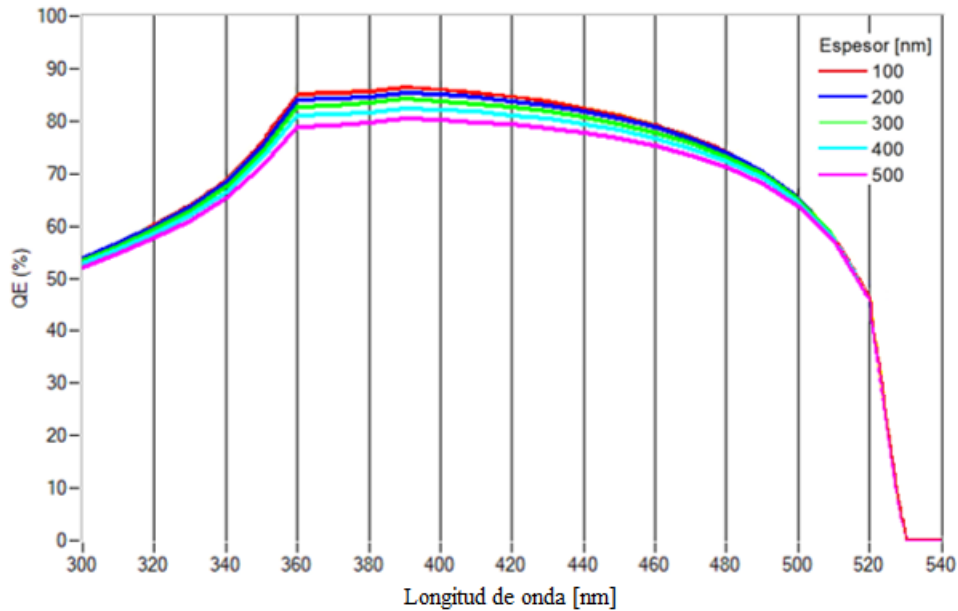


Figura 4.12. Variación de la Eficiencia Cuántica Externa en función del espesor de PTH

A manera de recopilación, en la tabla 4.4 se presentan los valores de los espesores óptimos para las películas ETL/NC's Perovskita/PTH, con el propósito de mejorar el desempeño de la celda solar, obtenidos gracias a las simulaciones presentadas anteriormente.

Tabla 4.4. Espesores óptimos encontrados para la celda solar

Película	TiO ₂	NC's de CsPbBr ₃	Spiro-OMeTAD	Optimización [%]
Esesor [nm]	10	600	100	10.5

4.2.2. Desempeño de la celda solar en función del dopado de las películas PTE/NC's Perovskita/PTH

Variación de N_D de la película de TiO₂ (PTE)

Como se mencionó anteriormente, la variación de la densidad de niveles aceptores/donadores también es de interés para este análisis. A continuación, se presenta la respuesta de la variación de N_A y N_D cuando corresponda. La Figura 4.13 muestra el comportamiento de la película de TiO₂ en función de la densidad de niveles donadores (N_D) entre $1 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$ a $1 \times 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ mientras se mantenían constantes otros parámetros de la película. Así mismo, se muestran las curvas J-V (figura 4.13a), así

como la respuesta de Voc-Jsc (figura 4.13b) y FF-Eficiencia (figura 4.13c) ante la variación de la densidad de niveles donadores en la película de TiO₂. En donde se aprecia que, a mayor densidad de N_D, los parámetros de celda aumentan significativamente, en especial el Voc y el factor de llenado.

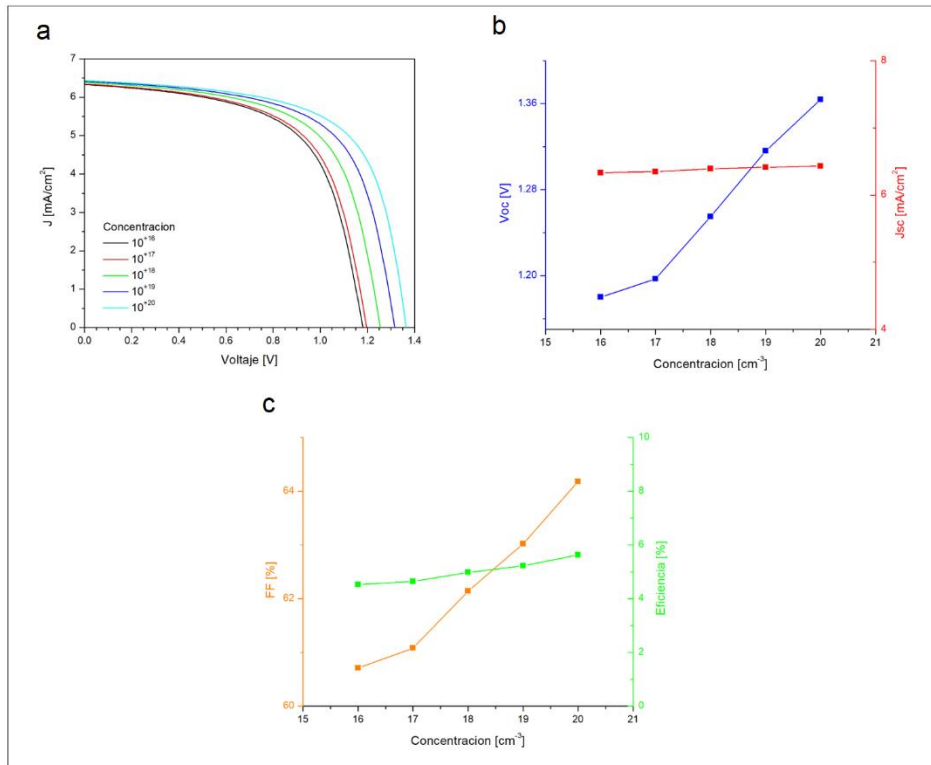


Figura 4.13. Respuesta fotovoltaica en función de los niveles donadores de PTE. a) Curvas J-V, b) Voc y Jsc, c) FF y eficiencia

De los resultados obtenidos en la simulación, se obtuvo la eficiencia cuántica externa de la celda solar en función de N_D presentado en la Figura 4.14, lo cual es consistente con la respuesta fotovoltaica analizada anteriormente, ya que, a mayor densidad de N_D, se nota un pequeño incremento en EQE.

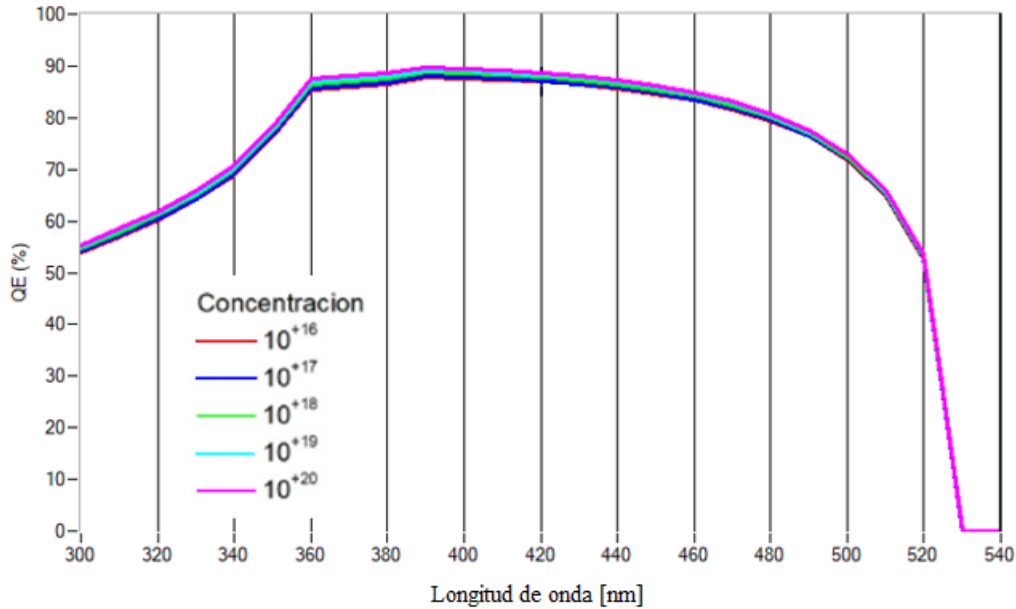


Figura 4.14. Variación de la Eficiencia Cuántica Externa en función de N_D de PTE

Variación de N_A de la película de NC's de $CsPbBr_3$

Se realizó una simulación para determinar la influencia de la variación de N_A de la película de NC's de $CsPbBr_3$ en los parámetros de celda. Los valores de la densidad de N_A se variaron entre $1 \times 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ y $1 \times 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ mientras se mantenían constantes otros parámetros de la capa. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.15, así mismo se puede observar las curvas J-V (figura 4.15a), la respuesta de Voc-Jsc (figura 4.15b) y FF-Eficiencia (figura 4.15c) en función del espesor de la película activa.

Se aprecia una mejoría en el desempeño de la celda a medida que N_A progresa hasta alcanzar un valor de $1 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$, en donde alcanza el valor más alto de Jsc y eficiencia. Esto puede deberse a que el campo eléctrico interconstruido incrementa, lo cual mejora la separación de portadores de carga generados por la absorción de fotones y la colección de los mismos portadores en los electrodos, lo que resulta en un incremento en Jsc, FF y la eficiencia de la celda solar.

Por otro lado, para valores de N_A mayores, el funcionamiento de la celda comienza a decaer considerablemente como posible resultado del efecto de recombinación tipo Auger, presente en altos valores de N_A , lo que a su vez afecta el Voc. Esto puede explicar el comportamiento de la figura 4.15b

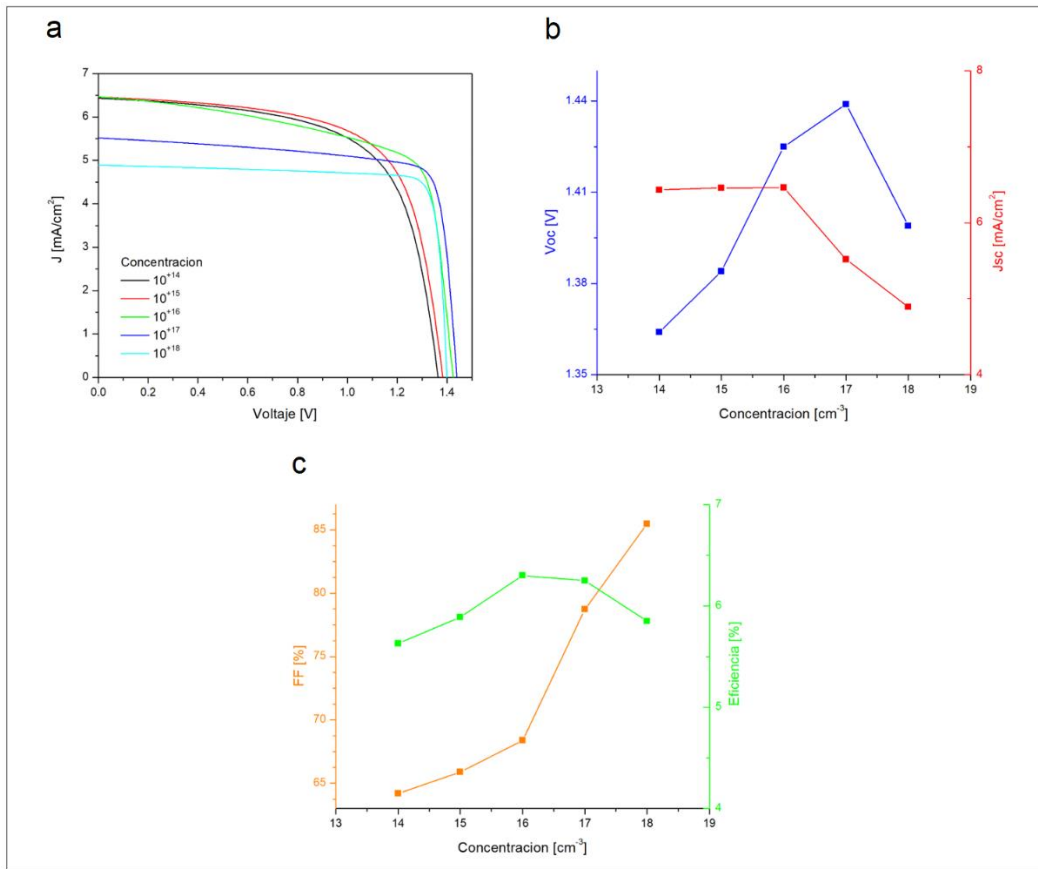


Figura 4.15. Respuesta fotovoltaica en función de los niveles aceptores de la película activa. a) Curvas J-V, b) Voc y Jsc, c) FF y eficiencia

En la Figura 4.16, se muestra la respuesta de la eficiencia cuántica externa en función de N_A en la película activa, en donde se nota un comportamiento similar a la respuesta fotovoltaica, es decir, la eficiencia incrementa paralelamente con N_A hasta alcanzar el valor máximo a $1 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$. Sin embargo, si se sigue incrementando la densidad de niveles aceptores, el desempeño del dispositivo se ve afectado considerablemente.

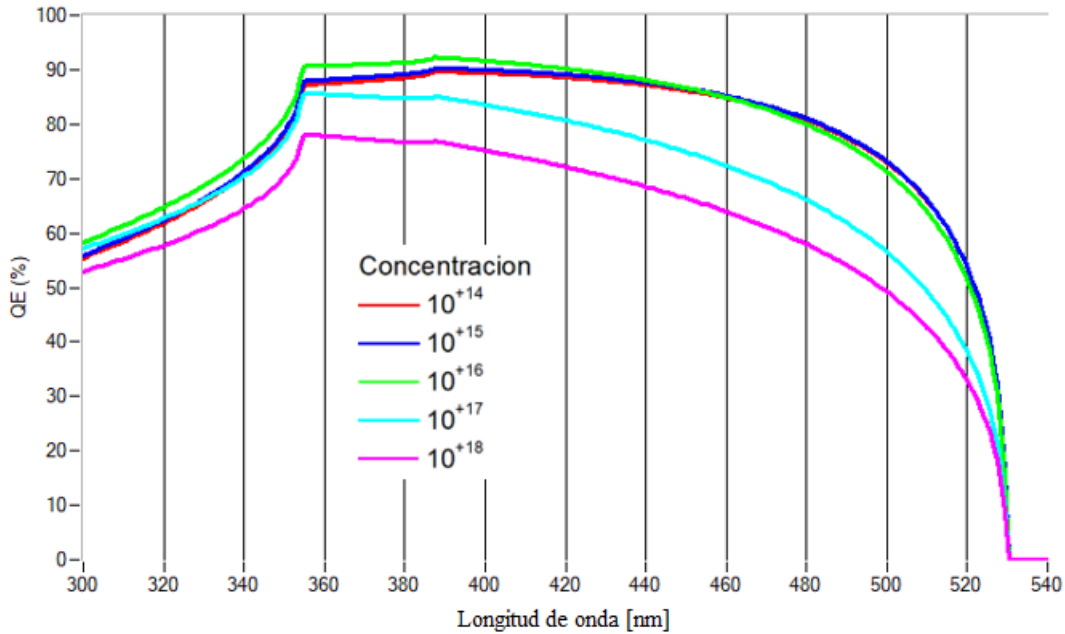


Figura 4.16. Respuesta de la Eficiencia Cuántica Externa en función de N_A de la película activa

Variación de N_A de la película de Spiro-OMeTAD

Para estudiar el efecto del cambio de N_A en la capa transportadora de huecos, se variaron sus valores de $1 \times 10^{+16} \text{ cm}^{-3}$ y $1 \times 10^{+20} \text{ cm}^{-3}$, mientras se mantenían constantes otros parámetros de la capa. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.17; en donde se puede observar las curvas J-V en función de los diferentes espesores (figura 4.17a), así como la respuesta de V_{oc} - J_{sc} (figura 4.17b) y FF-Eficiencia (figura 4.17c) ante la variación del espesor de la película de Spiro-OMeTAD. A simple vista, se nota que el desempeño de la celda solar mejora considerablemente a medida que N_A aumenta.

En la figura 4.16b, se observa un incremento muy discreto en V_{oc} hacia valores de N_A mayores, lo cual puede deberse a un aumento de la resistencia en paralelo, mientras que el incremento, casi imperceptible, de J_{sc} puede ser resultado de una disminución en la resistencia en serie. Esto se ve reflejado en la comportamiento del factor de llenado (ver figura 4.17c), ya que, de $1 \times 10^{+16} \text{ cm}^{-3}$ a $1 \times 10^{+17} \text{ cm}^{-3}$ es evidente un crecimiento drástico y, si se compara con su correspondiente curva J-V (ver figura 4.17a), se nota una inclinación significativa, lo cual se traduce en una menor resistencia en serie, en comparación con las curvas J-V correspondientes a valores de N_A mayores.

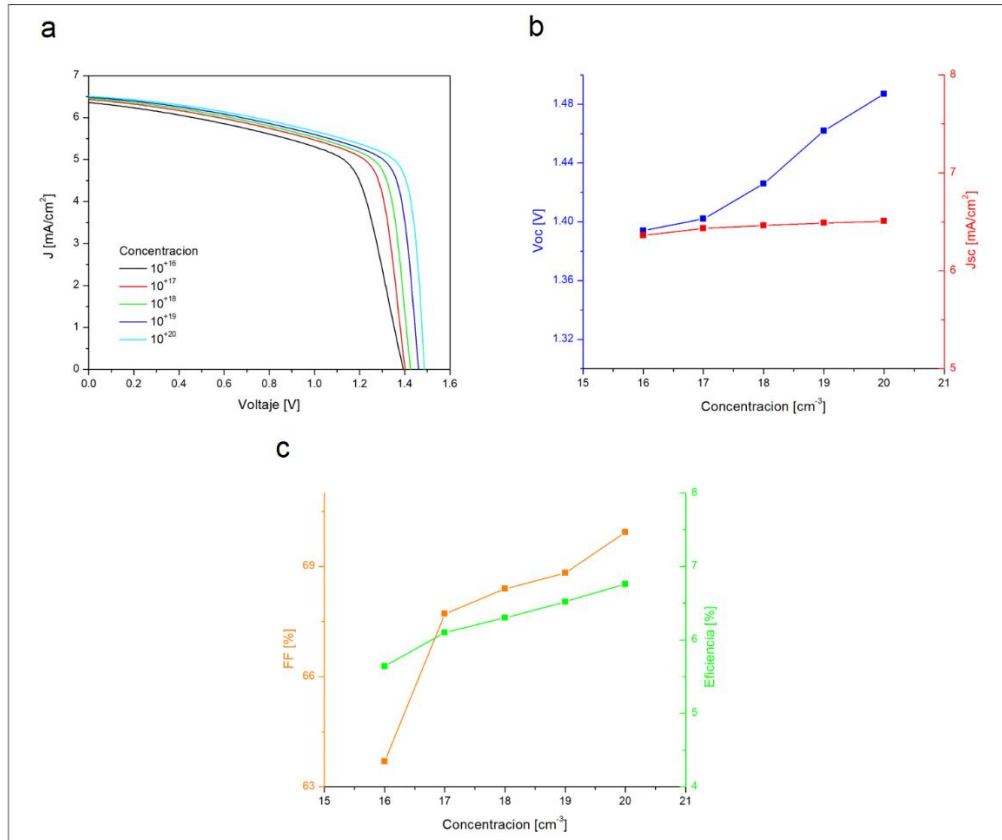


Figura 4.17. Respuesta fotovoltaica en función de los niveles aceptores de PTH. a) Curvas J-V, b) V_{oc} y J_{sc} , c) FF y eficiencia

A partir de los resultados obtenidos en la simulación, se obtuvo la eficiencia cuántica externa de la celda solar en función de N_A presentado en la Figura 4.18, en donde se observa que para N_A igual a $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ el dispositivo presenta deficiencias en su desempeño, ya que el valor de EQE es muy baja en comparación con la respuesta ante valores mayores de densidad de niveles aceptores, dentro de los cuales, se distingue que el valor óptimo de densidad de niveles aceptores para un mejor funcionamiento de la celda solar es de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

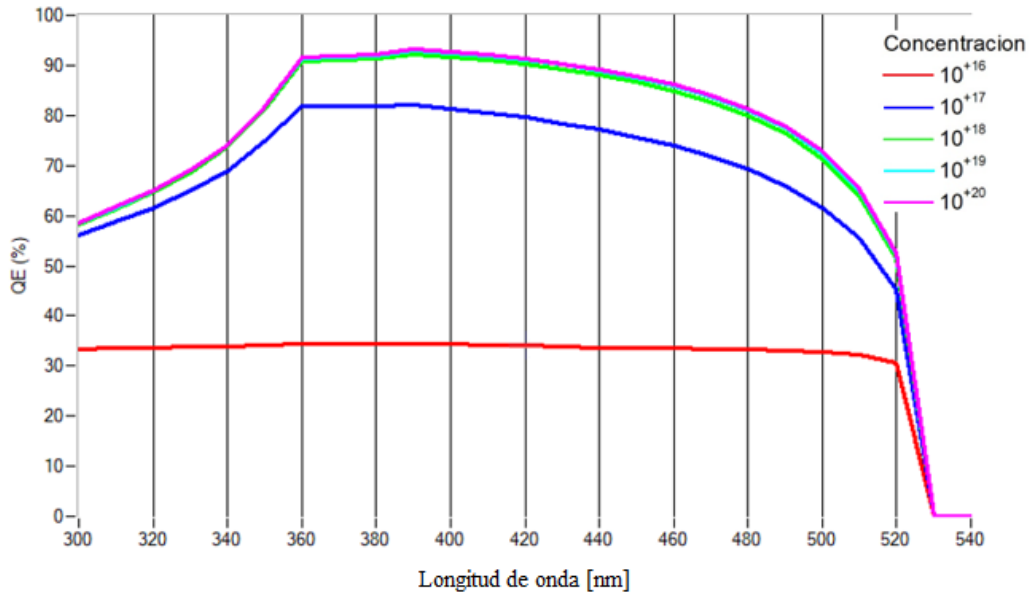


Figura 4.18. Variación de la Eficiencia Cuántica Externa en función de N_A de PTH.

A manera de recopilación, en la tabla 4.5 se presentan los valores de las concentraciones de N_A/N_D para PTE/NC's Perovskita/PTH, con el propósito de mejorar el desempeño de la celda solar, obtenidos gracias a las simulaciones presentadas anteriormente.

Tabla 4.5. Valores de N_A/N_D óptimos obtenidos mediante la simulación de SCAPS para la celda solar

Película	TiO ₂	NC's de CsPbBr ₃	Spiro-OMeTAD	Optimización [%]
N_D [nm]	$1 \times 10^{+20} \text{ cm}^{-3}$	-----	-----	35%
N_A	-----	$1 \times 10^{+16} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{+20} \text{ cm}^{-3}$	

4.2.3. Desempeño de la celda solar en función de defectos en las interfases

De acuerdo con la teoría, al tener una variación mayor al 1% en el desacople de la red cristalina entre dos diferentes materiales, se espera una densidad de defectos mayor a $1 \times 10^{+13} \text{ cm}^{-2}$; además, la densidad de defectos en interfases puede afectar considerablemente el transporte de portadores libres de carga hacia los contactos metálico y transparente para su recolección. Por este motivo, la variación en la densidad de defectos en las interfases en la celda solar (TiO₂/NC's de CsPbBr₃ y NC's

CsPbBr₃/Spiro) es de interés debido a que en ellas se encuentran dos diferentes materiales con diferentes parámetros de red.

Variación de densidad de defectos en TiO₂/NC's de CsPbBr₃

Para observar el comportamiento del desempeño de la celda solar al variar la densidad de defectos en la interfase (entre $1 \times 10^{+10} \text{ cm}^{-2}$ y $1 \times 10^{+18} \text{ cm}^{-2}$), se mantuvo constante este parámetro a $1 \times 10^{+12} \text{ cm}^{-2}$ en la interfase NC's CsPbBr₃/Spiro. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.19, en donde se puede observar la respuesta a esta variación en las curvas J-V (figura 4.19a), así como la respuesta de Voc-Jsc (figura 4.19b) y FF-Eficiencia (figura 4.19c)

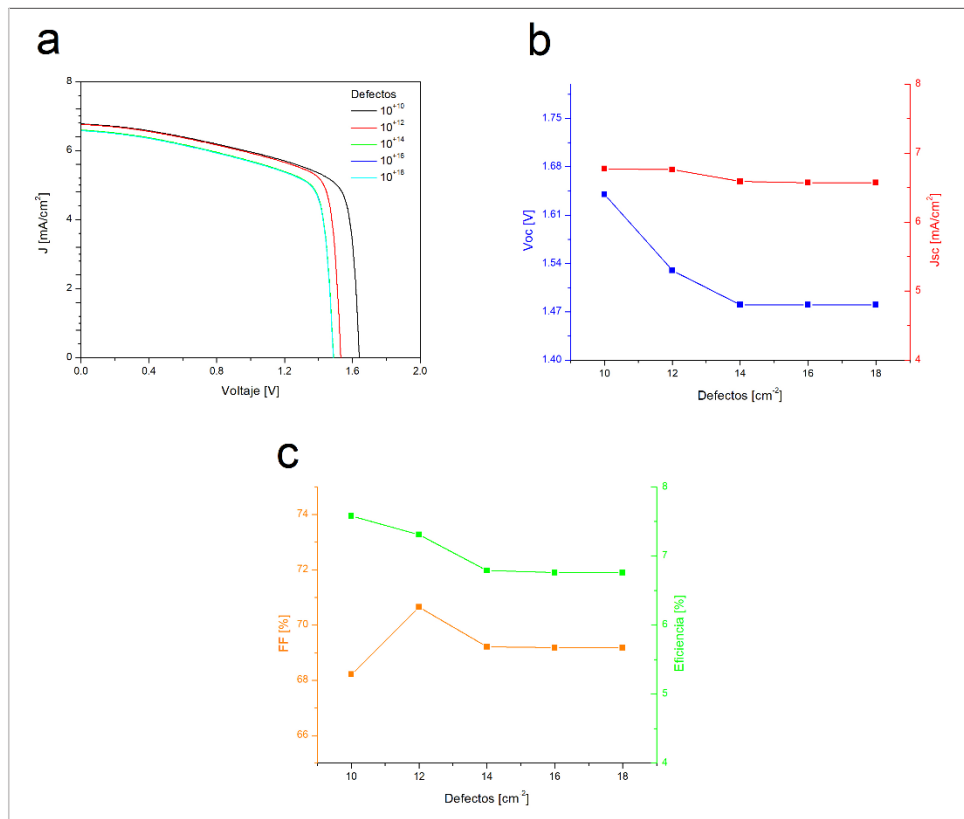


Figura 4.19. Respuesta fotovoltaica en función de defectos en la interfase TiO₂/NC's de CsPbBr₃. a) Curvas J-V, b) Voc y Jsc, c) FF y eficiencia

A primera vista, se aprecia que, en general, el desempeño de la celda solar es reducido al aumentar la densidad de defectos en la interfase, pero principalmente el parámetro de celda que se ve más afectado es el Voc. Así mismo, se observa que se alcanza un estado

de saturación a partir de una densidad de defectos igual a $1 \times 10^{+14} \text{ cm}^{-2}$. En concreto, el decremento del Voc puede deberse a una disminución de la resistencia en paralelo y la disminución en la densidad de corriente, puede deberse a un aumento en la resistencia en serie; esta disminución en los parámetros, afecta directamente al factor de llenado y a la eficiencia de la celda solar.

Variación de densidad de defectos en NC's de CsPbBr₃/Spiro

En este caso, se hizo una variación de la densidad de defectos en la interfase entre $1 \times 10^{+12} \text{ cm}^{-2}$ y $1 \times 10^{+18} \text{ cm}^{-2}$, mientras se mantenía constante los defectos a $1 \times 10^{+10} \text{ cm}^{-2}$ en la interfase TiO₂/NC's de CsPbBr₃. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.20, en donde se puede observar la respuesta a esta variación en las curvas J-V (figura 4.20a), así como la respuesta de Voc-Jsc (figura 4.20b) y FF-Eficiencia (figura 4.20c).

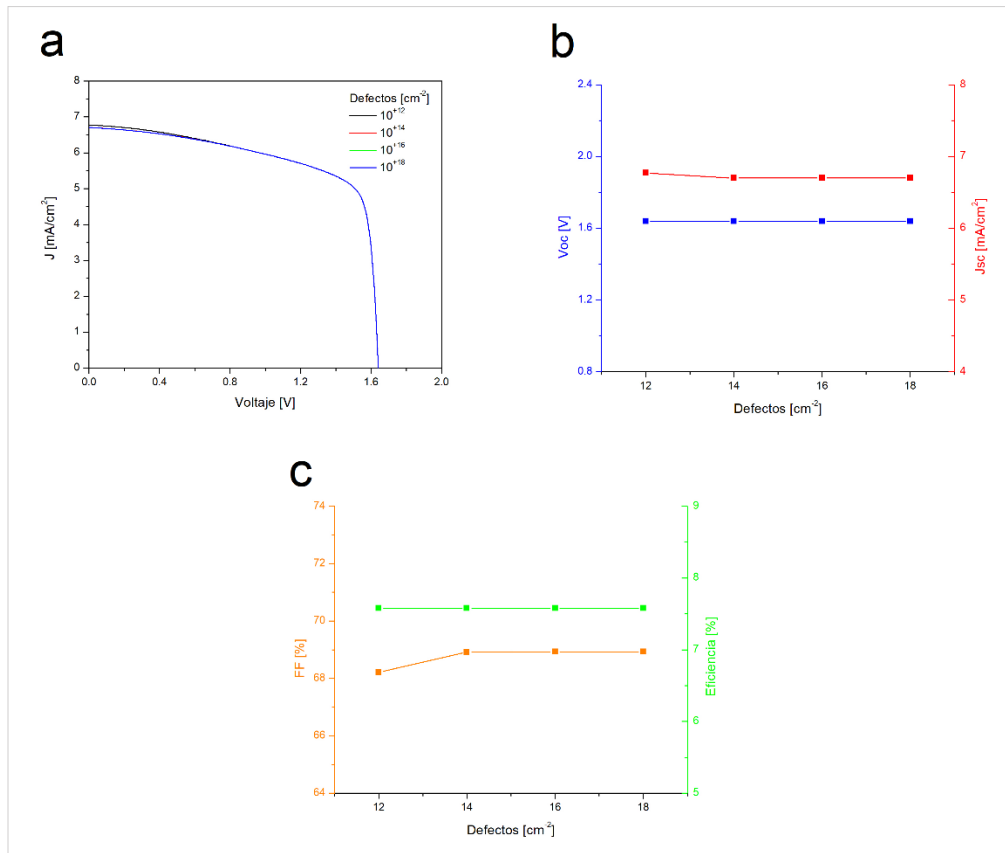


Figura 4.20. Respuesta fotovoltaica en función de defectos en la interfase TiO₂/NC's de CsPbBr₃. a) Curvas J-V, b) Voc y Jsc, c) FF y eficiencia

Como se puede observar, en general, los parámetros de la celda permanecen sin ningún cambio significativo y las curvas J-V se traslapan entre ellas a lo largo de la mayoría del voltaje aplicado. En particular, los cambios mínimos que se logran apreciar se atañen a un cambio en la resistencia en serie y paralelo no se ven afectados al variar la densidad de defectos. Por lo tanto, es posible decir que la densidad de los defectos en la interfase CsPbBr₃/Spiro no afecta el desempeño de la celda solar.

A manera de recopilación, en la tabla 4.6 se presentan los valores de las densidades de defectos para PTE/NC's Perovskita/PTH, con el propósito de mejorar el desempeño de la celda solar, obtenidos gracias a las simulaciones presentadas anteriormente.

Tabla 4.6. Valores de densidades de defectos óptimos obtenidos mediante SCAPS para la celda solar

Película	TiO ₂	NC's de CsPbBr ₃	Spiro-OMeTAD	Optimización [%]
Defectos en Interfase [cm ⁻²]	1x10 ⁺¹⁰ cm ⁻²		1x10 ⁺¹² cm ⁻²	10.81%

Variación de la Banda Prohibida (E_g) NC's de CsPbBr₃

De acuerdo a lo reportado en la literatura, se sabe que es posible modificar y variar el valor de la banda prohibida del material que constituye la película activa mediante la mezcla de haluros de yodo-bromo, controlando la relación estequiométrica de la perovskita (I/Br); lo cual, incrementa considerablemente la eficiencia de la celda solar. Por este motivo, se realizó una simulación variando la banda prohibida entre 1.6 y 2.4 eV para observar el comportamiento de la celda solar, teniendo en cuenta que el valor de la banda prohibida de los NC's CsPbBr₃ es de 2.34 eV. Los resultados se muestran en la Figura 4.21, en donde se puede observar la respuesta a esta variación en las curvas J-V (figura 4.21a), así como la respuesta de Voc-Jsc (figura 4.21b) y FF-Eficiencia (figura 4.21c).

En general, se observa que todos los parámetros de celda se ven afectados directamente por E_g ya que estos varían bruscamente a través del barrido entre 1.6 y 2.4 eV. Como es

de esperarse, al tener un E_g menor, se favorece la generación de pares electrón-hueco, mejorando la corriente generada por la colección de los portadores de carga libre, resultando en el aumento de FF y eficiencia en el dispositivo. Por otra parte, el único parámetro que se ve beneficiado ante el incremento de E_g es el V_{oc} , llegando a alcanzar un valor mayor a 1.6 V, lo cual entra en la categoría de celda solar de ultra-alto voltaje de corto circuito.

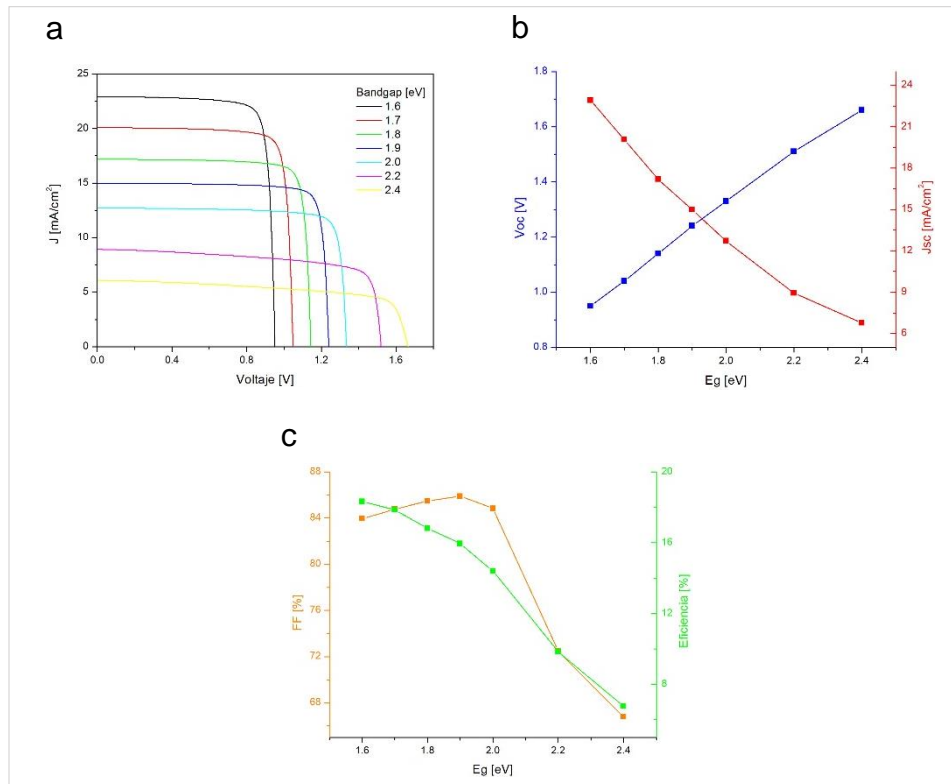


Figura 4.21. Respuesta fotovoltaica en función de la banda prohibida de NC's de CsPbBr₃. a) Curvas J-V, b) V_{oc} y J_{sc} , c) FF y eficiencia

4.3 Comparación Teórico-Experimental

Con el propósito de corroborar los resultados obtenidos de las simulaciones presentadas anteriormente, se realizó una comparación sistemática de éstos con los resultados experimentales reportados en la literatura, principalmente, analizando las diferencias entre las curvas J-V y los parámetros de celda.

4.3.1. Curvas J-V y parámetros de celda

En la Figura 4.22, se presenta el caso 1, comparando lo obtenido en simulación con resultados experimentales reportados por Zhang y colaboradores¹⁹¹, en donde se muestra una celda solar de alto voltaje de circuito abierto y alta estabilidad, con una arquitectura basada en TiO₂/NC's CsPbBr₃/Spiro-OMeTAD/Au. Experimentalmente se observa que el valor de I_{sc} es mayor en casi 10%, pero el FF es menor. El motivo de este comportamiento es resultado de un valor mayor en la resistencia en serie (aproximadamente 300 Ω), este valor puede estar asociado con los defectos o imperfecciones en la perovskita. En cuanto a las eficiencias, el error entre el valor experimental y simulado es aproximadamente 1%.

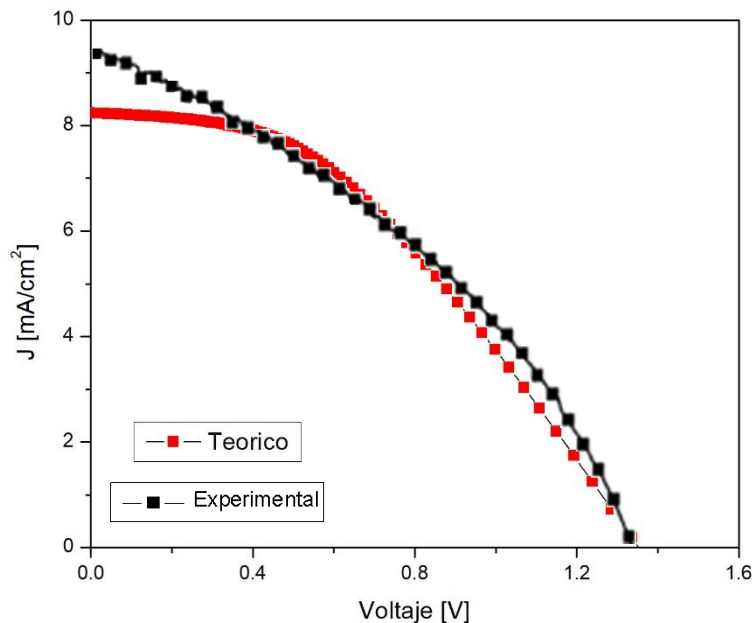


Figura 4.22. Comparación Teórica-Experimental de las curvas J-V.¹⁹¹

En la Figura 4.23 se muestra el caso 2, en donde los resultados reportados por Ding y colaboradores¹⁹² en el 2018 se basan en una celda solar de arquitectura TiO₂/NC's CsPbBr₃/Carbono con una modificación en la interfase CsPbBr₃/Carbono de Puntos Cuánticos (PC's) de CuInS₂/ZnS. Cotejando los parámetros, es posible observar que los valores experimentales presentan mínimas variaciones con los obtenidos en la simulación mostrados en la Tabla 4.7. Para este caso, el error entre las eficiencias teórico-simulado fue del 0.9%

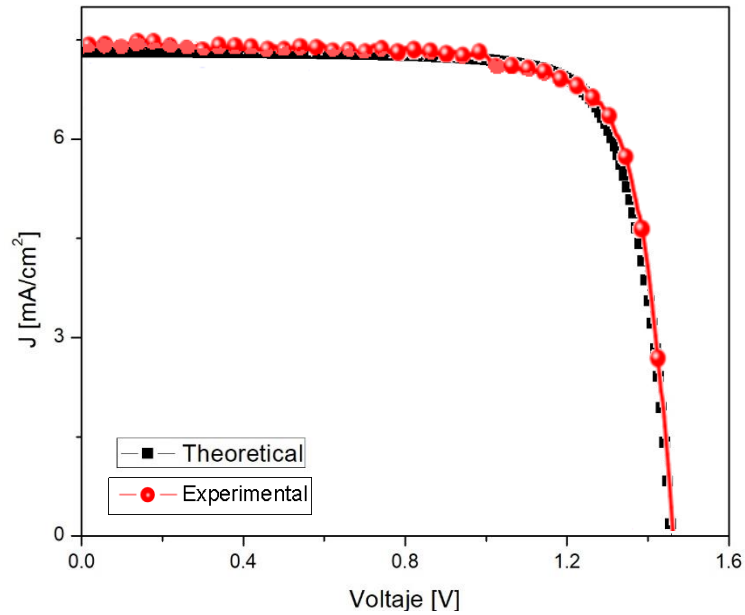


Figura 4.23. Comparación Teórica-Experimental de las curvas J-V.¹⁹²

Para el caso 3 (Figura 4.24), se muestran los resultados experimentales reportados por Zhao y compañía en 2019¹⁹³. En este caso, se estudió el efecto de la película transportadora de electrones y la película transportadora de huecos en la celda solar con arquitectura de FTO/PC`s SnO₂/CsPbBr₃/CsMBr₃/C, donde M es igual a Sn, Bi y Cu; resultando en un ultra alto voltaje de circuito abierto y una alta estabilidad ante condiciones de humedad y temperatura. Comparando los parámetros de celda experimentales con los obtenidos en la simulación, se observan diferencias, afectando la eficiencia de la celda solar (ver Tabla 4.7). Esta diferencia principal corresponde a los valores de Voc y Isc, ya que como es bien conocido, si se aumenta el valor de Voc disminuye Isc y viceversa. En esta ocasión la diferencia entre las eficiencias es aproximadamente del 4%

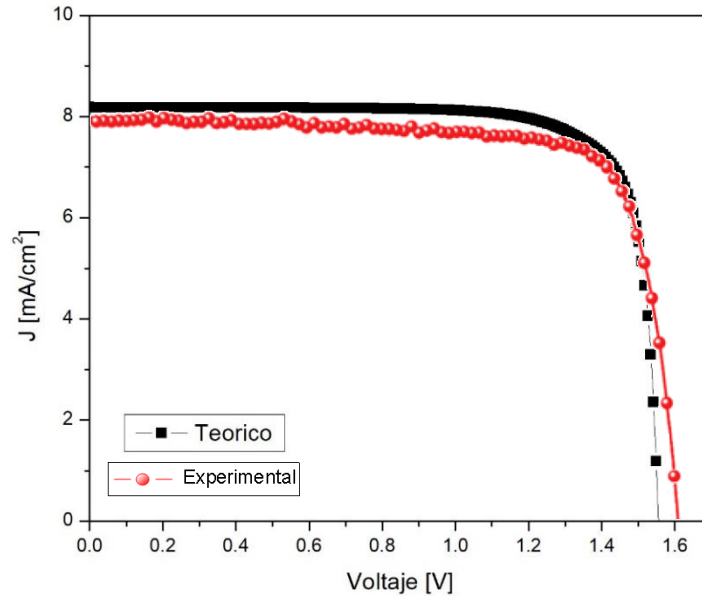


Figura 4.24. Comparación Teórica-Experimental de las curvas J-V. Curva experimental.¹⁹³

Para el caso 4, (Figura 4.25), se muestran los resultados experimentales reportados por Zeng y colaboradores¹⁹⁴ en 2018, en donde se estudia la construcción de una celda solar con una arquitectura ITO/TiO₂/NC's CsPbI₂Br/P3HT/Au. En este caso la película transportadora de huecos es un polímero (P3HT) con el propósito de reducir la recombinación de portadores de carga en la película activa, obteniendo un alto voltaje de circuito abierto y una pérdida de energía de menor a 0.5 eV. Observando los parámetros resultantes de la simulación en la Table 4.7, fue posible obtener valores más altos a los reportados experimentalmente, mejorando el desempeño de la celda gracias a los estudios realizados. Se observa que la diferencia entre el valor de la eficiencia experimental y simulado es de aproximadamente 4%, lo cual refleja un comportamiento semejante al caso anterior.

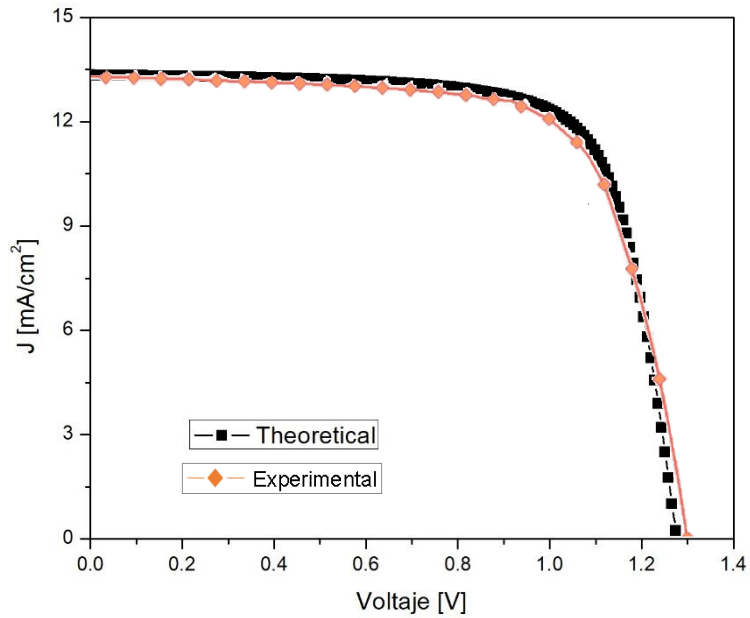


Figura 4.25. Comparación Teórica-Experimental de las curvas J-V.¹⁹³

En la Figura 4.26 se muestra el caso 5, en donde los resultados reportados por Ye y colaboradores¹⁹⁵ en el 2019 se basan en una celda solar de arquitectura ITO/SnO₂/LiF/CsPbI_{3-x}Br_x/Spiro-OMeTAD/Au. Gracias a esta arquitectura, redujeron los defectos en la interfase, obtuvieron una banda prohibida de 1.77 eV en la película activa y una alta fotoestabilidad. Cotejando los parámetros de la Tabla 4.7, es posible observar que aunque los valores teóricos de FF y Jsc son mayores a los experimentales, la eficiencia está muy cercana a lo reportado en la literatura, encontrando una diferencia en la eficiencia del 1.3%

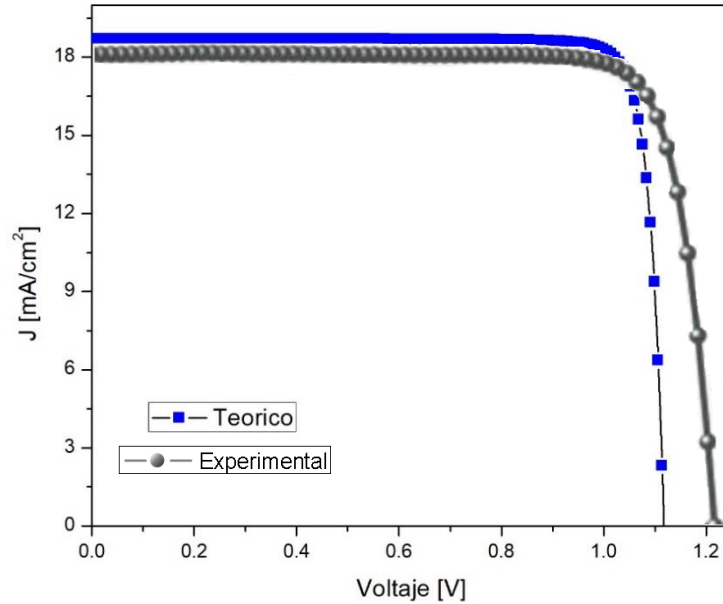


Figura 4.26. Comparación Teórica-Experimental de las curvas J-V.¹⁹⁵

Con el análisis realizado en el apartado 4.2, fue posible estimar los parámetros de cada película para obtener resultados semejantes a los reportados experimentalmente incluso cuando estos parámetros (N_A , N_D , defectos en las interfases, movilidad de portadores de carga, afinidad electrónica,) no se mencionan en la literatura revisada en este apartado. Por este motivo, es posible decir que las simulaciones que se realizaron demuestran la veracidad de estas y que pueden ser reproducidas en de forma experimental para optimizar la construcción de celdas solares.

Tabla 4.7. Valores teóricos y experimentales de celdas solares basadas en perovskitas completamente inorgánicas

Caso	V_{oc} [V]		J_{sc} [mA/cm^2]		FF [%]		η [%]		Error [%]
	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	Exp	Sim	
1	1.34	1.35	9.41	8.23	36	40.60	4.57	4.52	1.09
2	1.45	1.45	7.47	7.31	77.73	78.21	8.42	8.34	0.95
3	1.61	1.55	7.80	8.17	84.40	80.11	10.60	10.19	3.86
4	1.30	1.28	13.13	13.33	70.40	73.6	12.02	12.5	3.84
5	1.23	1.12	18.30	18.70	82.58	88.00	18.64	18.40	1.28

5. Conclusiones

A partir de los valores de los parámetros experimentales reportados en la literatura, propios de las película que compone la celda solar de perovskita (ETL, HTL, película activa), se realizó la simulación correspondiente a través del programa SCAPS. A continuación, se enunciarán las principales conclusiones y aportaciones resultantes de los análisis presentados en la sección anterior.

En principio, se presentó un análisis del funcionamiento de la celda solar de perovskita a partir de los diagramas de bandas de energía, así como el comportamiento de la corriente a través de la celda solar, a partir de la curva J-V sin iluminación, encontrando que los mecanismos de conducción de portadores de carga principales son mediante recombinación y a través de una barrera de potencial.

De la misma forma, se obtuvo que la eficiencia de la celda solar, mediante la curva J-V bajo iluminación correspondiente, fue del 3.93%. De acuerdo con los resultados experimentales reportados, este valor de eficiencia es bajo, por lo que fue necesario realizar un análisis con mayor profundidad sobre la influencia de parámetros (espesor de las películas, concentraciones de dopaje, defectos en la interfase, energía de la banda prohibida) con respecto al funcionamiento y el desempeño de la celda solar.

Por otro lado, se encontró que al disminuir el espesor de la película de TiO_2 , la eficiencia aumenta, lo cual es una respuesta a la disminución de la resistencia serie y a la disminución de recombinación de portadores de carga dentro de la película transportadora de electrones. En cuanto a la película activa, al aumentar su espesor, se consigue mejorar la eficiencia, reflejado en el aumento de la EQE; sin embargo, si se continúa aumentando el espesor, la resistencia en serie se ve afectada negativamente, observando un decaimiento en la eficiencia. Así mismo, se encontró que el espesor de la película de Spiro-OMeTAD no influye en el desempeño general de la celda solar. De acuerdo a este análisis, se logró optimizar el desempeño de la celda solar un 10.5%

Posteriormente, se mostró que la eficiencia de la celda solar aumenta de la mano de la densidad de dopado en la película de TiO_2 y Spiro-OMeTAD, resultado del incremento de la resistencia en serie y del campo eléctrico dentro de la película activa, lo cual afecta directamente de forma positiva al FF y V_{oc} y con ello la eficiencia. Además, se encontró que el valor óptimo de la densidad de niveles aceptores en la película activa fue de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, valor que corresponde a una perovskita intrínseca (sin dopaje). Lo cual, resultó en la optimización de la celda en un 35%.

En seguida, se observó que la calidad de la interfase $\text{TiO}_2/\text{NC's CsPbBr}_3$ influye, principalmente, en el funcionamiento de la celda solar, es decir, que es posible optimizar la eficiencia hasta en un 10.8% refinando dicha interfase. Por este motivo, varios autores han reportado la inclusión de una película de SnS o películas buffer que ayuden a la colección de portadores de carga.

Por último, se realizó un barrido del valor de la banda prohibida, el cual está relacionado con la variación de la relación estequiométrica entre Iodo y Bromo (Br/I), logrando así explicar los diferentes resultados presentados experimentalmente

Por otro lado, basados en el análisis de las simulaciones de las celdas solares presentadas, fue posible obtener resultados comparables con los resultados experimentales presentados por 5 diferentes autores con variaciones del 1 al 4% con respecto a las eficiencias obtenidas por estos autores. Así mismo, se mostró la validez del programa SCAPS en la simulación de las celdas solares, ya que fue posible obtener resultados cercanos a los reportados experimentalmente en la literatura, incluso cuando no se presenta en la literatura revisada los parámetros que se obtuvieron en el presente análisis.

Referencias

1. El problema energético mundial. Energías renovables y cambio climático - Energy Management. <https://e-management.mx/el-problema-energetico-mundial-energias-renovables-y-cambio-climatico/>.
2. Edenhofer, O., Pichis-Madruga, P. M. & Sokona, Y. *Fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático* (2011). doi:ISBN 978-92-9169-331-3.
3. Almora, O., Vaillant-Roca, L. & Garcia-Belmonte, G. Perovskite Solar Cells: a Brief Introduction and Some Remarks Celdas Solares De Perovskitas: Una Breve Introduccion Y Algunas Consideraciones. **58**, 58–68 (2017).
4. Temple, J. Este tándem de silicio+perovskita podría revolucionar la energía solar | MIT Technology Review en español. *MIT Technology Review* <https://www.technologyreview.es/s/11173/este-tandem-de-silicioperovskita-podria-revolucionar-la-energia-solar> (2019).
5. NREL. Best Research-Cell Efficiencies . *National Renewable Energy Laboratory* <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/cell-pv-eff-emergingpv.20200922.pdf> (2020).
6. Ashraf, A. Perovskite solar cells : a breakthrough in the history of solar cell Bukr Ghazi Budwan Abdullah Al Ashraf. (2016) doi:10.13140/RG.2.2.16133.35040.
7. Assirey, E. A. R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharm. J.* **27**, 817–829 (2019).
8. Sahoo, S. K., Manoharan, B. & Sivakumar, N. *Introduction: Why perovskite and perovskite solar cells? Perovskite Photovoltaics: Basic to Advanced Concepts and Implementation* (Elsevier Inc., 2018). doi:10.1016/B978-0-12-812915-9.00001-0.
9. Wei, S. *et al.* Room-temperature and gram-scale synthesis of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals with 50-85% photoluminescence quantum yields. *Chem. Commun.* **52**, 7265–7268 (2016).

10. Deschler, F. *et al.* High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1421–1426 (2014).
11. Yang, C., Wu, Y., Ma, Q. & Zhang, W. H. Nanocrystals of halide perovskite: Synthesis, properties, and applications. *J. Energy Chem.* **27**, 622–636 (2018).
12. Stranks, S. D. & Snaith, H. J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 391–402 (2015).
13. Fabiola, D. *et al.* Celdas solares tipo perovskita y su estabilidad en el medio ambiente. *Rev. Ing.* **XXI**, 21–35 (2018).
14. Yin, W. J., Shi, T. & Yan, Y. Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber. *Appl. Phys. Lett.* **104**, (2014).
15. Buin, A. *et al.* Materials processing routes to trap-free halide perovskites. *Nano Lett.* **14**, 6281–6286 (2014).
16. Li, X. *et al.* All Inorganic Halide Perovskites Nanosystem: Synthesis, Structural Features, Optical Properties and Optoelectronic Applications. *Small* **13**, 1–24 (2017).
17. Shamsi, J., Urban, A. S., Imran, M., De Trizio, L. & Manna, L. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties. *Chem. Rev.* **119**, 3296–3348 (2019).
18. Akkerman, Q. A. *et al.* Strongly emissive perovskite nanocrystal inks for high-voltage solar cells. *Nat. Energy* **2**, (2017).
19. Schmidt, L. C. *et al.* Nontemplate synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 850–853 (2014).
20. Akkerman, Q. A. *et al.* Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10276–10281 (2015).
21. Nedelcu, G. *et al.* Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of

- Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). *Nano Lett.* **15**, 5635–5640 (2015).
22. Liu, F. *et al.* Highly Luminescent Phase-Stable CsPbI₃ Perovskite Quantum Dots Achieving Near 100% Absolute Photoluminescence Quantum Yield. *ACS Nano* **11**, 10373–10383 (2017).
 23. Ramasamy, P. *et al.* All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications. *Chem. Commun.* **52**, 2067–2070 (2016).
 24. Yang, S. *et al.* Functionalization of perovskite thin films with moisture-tolerant molecules. *Nat. Energy* **1**, 1–7 (2016).
 25. You, J. *et al.* Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. *Nat. Nanotechnol.* **11**, 75–81 (2016).
 26. Zhao, Y. *et al.* A polymer scaffold for self-healing perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **7**, 1–9 (2016).
 27. Protesescu, L. *et al.* Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.* **15**, 3692–3696 (2015).
 28. Yang, D. *et al.* All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals: Synthesis, surface engineering and applications. *J. Mater. Chem. C* **7**, 757–789 (2019).
 29. Koscher, B. A., Swabeck, J. K., Bronstein, N. D. & Alivisatos, A. P. Essentially Trap-Free CsPbBr₃ Colloidal Nanocrystals by Postsynthetic Thiocyanate Surface Treatment. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6566–6569 (2017).
 30. Di Stasio, F., Christodoulou, S., Huo, N. & Konstantatos, G. Near-Unity Photoluminescence Quantum Yield in CsPbBr₃ Nanocrystal Solid-State Films via Postsynthesis Treatment with Lead Bromide. *Chem. Mater.* **29**, 7663–7667 (2017).
 31. Zhang, Y. *et al.* Synthesis, properties, and optical applications of low-dimensional

- perovskites. *Chem. Commun.* **52**, 13637–13655 (2016).
32. Song, J. *et al.* Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX₃). *Adv. Mater.* **27**, 7162–7167 (2015).
 33. Bag, A., Radhakrishnan, R., Nekovei, R. & Jeyakumar, R. Effect of absorber layer, hole transport layer thicknesses, and its doping density on the performance of perovskite solar cells by device simulation. *Sol. Energy* **196**, 177–182 (2020).
 34. Jeyakumar, R., Bag, A., Nekovei, R. & Radhakrishnan, R. Influence of Electron Transport Layer (TiO₂) Thickness and Its Doping Density on the Performance of CH₃NH₃PbI₃-Based Planar Perovskite Solar Cells. *J. Electron. Mater.* **49**, 3533–3539 (2020).
 35. Bendib, T. *et al.* Combined optical-electrical modeling of perovskite solar cell with an optimized design. *Opt. Mater. (Amst)*. **109**, 110259 (2020).
 36. Minemoto, T. & Murata, M. Device modeling of perovskite solar cells based on structural similarity with thin film inorganic semiconductor solar cells. *J. Appl. Phys.* **116**, (2014).
 37. Bag, A. *et al.* Thickness Dependence of Window Layer on CH₃NH₃PbI₃-XCIXPerovskite Solar Cell. *Sol. Energy* **2020**, 177–182 (2020).
 38. Hima, A. *et al.* An optimized perovskite solar cell designs for high conversion efficiency. *Superlattices Microstruct.* **129**, 240–246 (2019).
 39. Katz, E. A. Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery. *Helv. Chim. Acta* **103**, (2020).
 40. Akkerman, Q. A., Abdelhady, A. L. & Manna, L. Zero-Dimensional Cesium Lead Halides: History, Properties, and Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 2326–2337 (2018).
 41. Canicoba, D. Development and characterization of perovskite based devices : field effect transistors and solar cells To cite this version : HAL Id : tel-02441378 Noelia Devesa Canicoba Development and characterization of perovskite based devices :

(2020).

42. Weber, D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Z. Naturforsch* **33**, 1443–1445 (1978).
43. Mitzi, D. B., Feild, C. A., Harrison, W. T. A. & Guloy, A. M. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. *Nature* **369**, 467–469 (1994).
44. T, M., A, K., K, T. & Y, S. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–1 (2009).
45. Chen, S. & Shi, G. Two-Dimensional Materials for Halide Perovskite-Based Optoelectronic Devices. *Adv. Mater.* **29**, 1–31 (2017).
46. Bernal, L. C. Metal-Halide Perovskites for Photoconversion : Fabrication At Ambient Conditions and. (2019).
47. Manser, J. S., Christians, J. A. & Kamat, P. V. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chem. Rev.* **116**, 12956–13008 (2016).
48. 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. *Chem. Sci.* **7**, 4548–4556 (2016).
49. Li, W. *et al.* Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites. *Nat. Rev. Mater.* **2**, (2017).
50. Anon. Revolution in conveying finds growing favour in SA. *Certif. Eng.* **61**, 22–23 (1988).
51. Johnsson, M. & Lemmens, P. Crystallography and Chemistry of Perovskites. *Handb. Magn. Adv. Magn. Mater.* **4**, 1–9 (2007).
52. Electronic and optical properties d band perovskites | Materials science | Cambridge University Press.
<https://www.cambridge.org/mx/academic/subjects/engineering/materials-science/electronic-and-optical-properties-d-band->

perovskites?format=HB&isbn=9780521850537.

53. Atta, N. F., Galal, A. & El-Ads, E. H. Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications. *Perovskite Mater. - Synth. Characterisation, Prop. Appl.* (2016) doi:10.5772/61280.
54. Luo, Y. *et al.* Structural transformation of Sm³⁺ doped BiVO₄ with high photocatalytic activity under simulated sun-light. *Appl. Surf. Sci.* **324**, 505–511 (2015).
55. Kaur, P. & Singh, K. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells. *Ceram. Int.* **46**, 5521–5535 (2020).
56. Zhu, J. *et al.* Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *ACS Catal.* **4**, 2917–2940 (2014).
57. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. (2009) doi:10.1007/978-0-387-77708-5.
58. Properties, M. Magnetic properties. *Phys. Today* **1**, 11 (1948).
59. Burgos, R. O., Martinez, D., Parra, C. A. & Land, D. A. Magnetic and ferroelectric response of Ca₂TiMnO₆ manganite-like perovskite. *Rev. Mex. Física* **58**, 44–46 (2012).
60. Markovich, V., Wisniewski, A. & Szymczak, H. *Magnetic Properties of Perovskite Manganites and Their Modifications. Handbook of Magnetic Materials* vol. 22 (Elsevier B.V., 2014).
61. Toniolo, F. S. & Schmal, M. Improvement of Catalytic Performance of Perovskites by Partial Substitution of Cations and Supporting on High Surface Area Materials. *Perovskite Mater. - Synth. Characterisation, Prop. Appl.* (2016) doi:10.5772/61279.
62. Hou, X. *et al.* Research progress of perovskite materials as catalysts. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **295**, (2019).
63. Shi, D. *et al.* 3. SCIENCE sciencemag.org. **347**, 6221 (2015).

64. Grätzel, M. The light and shade of perovskite solar cells. *Nat. Mater.* **13**, 838–842 (2014).
65. Ha, S. T., Su, R., Xing, J., Zhang, Q. & Xiong, Q. Metal halide perovskite nanomaterials: synthesis and applications. *Chem. Sci.* **8**, 2522–2536 (2017).
66. Bresolin, B. M., Park, Y. & Bahnemann, D. W. Recent progresses on metal halide perovskite-based material as potential photocatalyst. *Catalysts* **10**, 1–34 (2020).
67. Yin, W. J., Shi, T. & Yan, Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance. *Adv. Mater.* **26**, 4653–4658 (2014).
68. Chen, Q. *et al.* Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today* **10**, 355–396 (2015).
69. Ogomi, Y. *et al.* CH₃NH₃Sn_xPb(1-x)I₃ perovskite solar cells covering up to 1060 nm. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1004–1011 (2014).
70. Li, C. *et al.* Emerging alkali metal ion (Li⁺, Na⁺, K⁺ and Rb⁺) doped perovskite films for efficient solar cells: Recent advances and prospects. *J. Mater. Chem. A* **7**, 24150–24163 (2019).
71. Zhu, S. & Wang, D. Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1–24 (2017).
72. Liang, J. *et al.* CsPb_{0.9}Sn_{0.1}Br₂ Based All-Inorganic Perovskite Solar Cells with Exceptional Efficiency and Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 14009–14012 (2017).
73. Lee, M. M. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. (2012)
doi:10.1126/science.1228604.
74. Xiao, Z. *et al.* Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers. *Energy Environ. Sci.* **7**, 2619–2623 (2014).

75. Yang, M. *et al.* Facile fabrication of large-grain CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x films for high-efficiency solar cells via CH₃NH₃Br-selective Ostwald ripening. *Nat. Commun.* **7**, 2–10 (2016).
76. Hoke, E. T. *et al.* Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics. *Chem. Sci.* **6**, 613–617 (2015).
77. Kumar, A., Kumawat, N. K., Maheshwari, P. & Kabra, D. Role of halide anion on exciton binding energy and disorder in hybrid perovskite semiconductors. *2015 IEEE 42nd Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2015* 8–11 (2015)
doi:10.1109/PVSC.2015.7355732.
78. Villamena, F. A. *Fluorescence Technique. Reactive Species Detection in Biology* (2017). doi:10.1016/b978-0-12-420017-3.00003-7.
79. Longo, G., La-Placa, M. G., Sessolo, M. & Bolink, H. J. High Photoluminescence Quantum Yields in Organic Semiconductor–Perovskite Composite Thin Films. *ChemSusChem* **10**, 3788–3793 (2017).
80. Mitzi, D. B., Feild, C. A., Schlesinger, Z. & Laibowitz, R. B. Transport, optical, and magnetic properties of the conducting halide perovskite ch₃nh₃sn₃i₃. *Journal of Solid State Chemistry* vol. 114 159–163 (1995).
81. Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* **501**, 395–398 (2013).
82. Galkowski, K. *et al.* Two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite: from material properties to device applications. *Sci. China Mater.* **61**, 1257–1277 (2020).
83. Saparov, B. & Mitzi, D. B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* **116**, 4558–4596 (2016).
84. Glazer, A. M. Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallogr. Sect. A* **31**, 756–762 (1975).
85. Shang, R., Xu, G. C., Wang, Z. M. & Gao, S. Phase transitions, prominent

- dielectric anomalies, and negative thermal expansion in three high thermally stable ammonium magnesium-formate frameworks. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 1146–1158 (2014).
86. Sourisseau, S. *et al.* Reduced band gap hybrid perovskites resulting from combined hydrogen and halogen bonding at the organic-inorganic interface. *Chem. Mater.* **19**, 600–607 (2007).
 87. Ou, Q. *et al.* Band structure engineering in metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications. *Nano Mater. Sci.* **1**, 268–287 (2019).
 88. Miller, O. D., Yablonovitch, E. & Kurtz, S. R. Strong internal and external luminescence as solar cells approach the Shockley-Queisser limit. *IEEE J. Photovoltaics* **2**, 303–311 (2012).
 89. Gao, W. *et al.* Quasiparticle band gap of organic-inorganic hybrid perovskites: Crystal structure, spin-orbit coupling, and self-energy effects. *Phys. Rev. B* **93**, 3–9 (2016).
 90. Li, W. *et al.* Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 1–47 (2017).
 91. Wright, A. D. *et al.* Electron-phonon coupling in hybrid lead halide perovskites. *Nat. Commun.* **7**, (2016).
 92. Frost, J. M. Calculating polaron mobility in halide perovskites. *Phys. Rev. B* **96**, 1–10 (2017).
 93. Galkowski, K. *et al.* Determination of the exciton binding energy and effective masses for methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskite semiconductors. *Energy Environ. Sci.* **9**, 962–970 (2016).
 94. Baranowski, M. & Plochocka, P. Excitons in Metal-Halide Perovskites. *Adv. Energy Mater.* **10**, (2020).
 95. Galkowski, K. *et al.* Excitonic Properties of Low-Band-Gap Lead-Tin Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **4**, 615–621 (2019).

96. Anusca, I. *et al.* Dielectric Response: Answer to Many Questions in the Methylammonium Lead Halide Solar Cell Absorbers. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1–12 (2017).
97. Even, J. *et al.* Analysis of Multivalley and Multibandgap Absorption and Enhancement of Free Carriers Related to Exciton Screening in Hybrid Perovskites To cite this version : HAL Id : hal-01004794 Analysis of multi-valley and multi-bandgap absorption and enhancement of f. *J. Phys. Chem. C* **118**, 11566–11572 (2014).
98. Li, G. *et al.* Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix. *Nano Lett.* **15**, 2640–2644 (2015).
99. Liang, J. *et al.* All-Inorganic Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 15829–15832 (2016).
100. Ma, S. *et al.* Two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite: from material properties to device applications. *Sci. China Mater.* **61**, 1257–1277 (2018).
101. Sun, S. *et al.* The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells. *Energy Environ. Sci.* **7**, 399–407 (2014).
102. Berhe, T. A. *et al.* Organometal halide perovskite solar cells: Degradation and stability. *Energy Environ. Sci.* **9**, 323–356 (2016).
103. Stoumpos, C. C. *et al.* Ruddlesden-Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors. *Chem. Mater.* **28**, 2852–2867 (2016).
104. Cao, D. H., Stoumpos, C. C., Farha, O. K., Hupp, J. T. & Kanatzidis, M. G. 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7843–7850 (2015).
105. Younts, R. *et al.* Efficient Generation of Long-Lived Triplet Excitons in 2D Hybrid Perovskite. *Adv. Mater.* **29**, 1–7 (2017).
106. Grancini, G. & Nazeeruddin, M. K. Dimensional tailoring of hybrid perovskites for

- photovoltaics. *Nat. Rev. Mater.* **4**, 4–22 (2019).
107. Quan, L. N. *et al.* Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 2649–2655 (2016).
 108. Brinkmann, K. O. *et al.* Suppressed decomposition of organometal halide perovskites by impermeable electron-extraction layers in inverted solar cells. *Nat. Commun.* **8**, 1–9 (2017).
 109. Faheem, M. B. *et al.* All-Inorganic Perovskite Solar Cells: Energetics, Key Challenges, and Strategies toward Commercialization. *ACS Energy Lett.* **5**, 290–320 (2020).
 110. Guo, Z. *et al.* Niobium Incorporation into CsPbI₂Br for Stable and Efficient All-Inorganic Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 19994–20003 (2019).
 111. Hu, Y., Aygüler, M. F., Petrus, M. L., Bein, T. & Docampo, P. Impact of Rubidium and Cesium Cations on the Moisture Stability of Multiple-Cation Mixed-Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2**, 2212–2218 (2017).
 112. Jiang, Y., Li, B., Zhang, T., Shi, Y. & Xu, Q. H. Photoluminescence Mechanisms of All-Inorganic Cesium Lead Bromide Perovskites Revealed by Single Particle Spectroscopy. *ChemNanoMat* **6**, 327–335 (2020).
 113. Wang, Y. *et al.* Efficient α -CsPbI₃ Photovoltaics with Surface Terminated Organic Cations. *Joule* **2**, 2065–2075 (2018).
 114. Stoumpos, C. C. *et al.* Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr₃: A new material for high-energy radiation detection. *Cryst. Growth Des.* **13**, 2722–2727 (2013).
 115. Li, N., Zhu, Z., Li, J., Jen, A. K. Y. & Wang, L. Inorganic CsPb_{1-x}Sn_xIBr₂ for Efficient Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–8 (2018).
 116. Yang, F. *et al.* All-Inorganic CsPb_{1-x}GexI₂Br Perovskite with Enhanced Phase Stability and Photovoltaic Performance. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 12745–

- 12749 (2018).
117. Jong, U. G., Yu, C. J., Kim, Y. S., Kye, Y. H. & Kim, C. H. First-principles study on the material properties of the inorganic perovskite $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ for solar cell applications. *Phys. Rev. B* **98**, 32–39 (2018).
 118. Yan, L. *et al.* Interface Engineering for All-Inorganic CsPbI_2Br Perovskite Solar Cells with Efficiency over 14%. *Adv. Mater.* **30**, 1–7 (2018).
 119. Deng, J., Li, J., Yang, Z. & Wang, M. All-inorganic lead halide perovskites: A promising choice for photovoltaics and detectors. *J. Mater. Chem. C* **7**, 12415–12440 (2019).
 120. Song, J. *et al.* Ultralarge All-Inorganic Perovskite Bulk Single Crystal for High-Performance Visible–Infrared Dual-Modal Photodetectors. *Adv. Opt. Mater.* **5**, 1–8 (2017).
 121. Becker, P. *et al.* Low Temperature Synthesis of Stable $\gamma\text{-CsPbI}_3$ Perovskite Layers for Solar Cells Obtained by High Throughput Experimentation. *Adv. Energy Mater.* **9**, 16–19 (2019).
 122. Sanehira, E. M. *et al.* Enhanced mobility CsPbI_3 quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells. *Sci. Adv.* **3**, (2017).
 123. Li, X. *et al.* CsPbX_3 Quantum Dots for Lighting and Displays: Room-temperature Synthesis, Photoluminescence Superiorities, Underlying Origins and White Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2435–2445 (2016).
 124. Li, Z. *et al.* Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem. Mater.* **28**, 284–292 (2016).
 125. Igbari, F., Wang, Z. K. & Liao, L. S. Progress of Lead-Free Halide Double Perovskites. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–32 (2019).
 126. Sutton, R. J. *et al.* Cubic or Orthorhombic? Revealing the Crystal Structure of Metastable Black-Phase CsPbI_3 by Theory and Experiment. *ACS Energy Lett.* **3**,

- 1787–1794 (2018).
127. Marronnier, A. *et al.* Anharmonicity and Disorder in the Black Phases of Cesium Lead Iodide Used for Stable Inorganic Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* **12**, 3477–3486 (2018).
 128. Ye, Q. *et al.* Stabilizing the black phase of cesium lead halide inorganic perovskite for efficient solar cells. *Sci. China Chem.* **62**, 810–821 (2019).
 129. Tian, J. *et al.* Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: Progress and Challenges. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1–28 (2020).
 130. Sutton, R. J. *et al.* Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1–6 (2016).
 131. Ho-Baillie, A., Zhang, M., Lau, C. F. J., Ma, F. J. & Huang, S. Untapped Potentials of Inorganic Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Joule* **3**, 938–955 (2019).
 132. Nam, J. K. *et al.* Potassium Incorporation for Enhanced Performance and Stability of Fully Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **17**, 2028–2033 (2017).
 133. Pazoki, M. & Edvinsson, T. Metal replacement in perovskite solar cell materials: Chemical bonding effects and optoelectronic properties. *Sustain. Energy Fuels* **2**, 1430–1445 (2018).
 134. Huang, H., Bodnarchuk, M. I., Kershaw, S. V., Kovalenko, M. V. & Rogach, A. L. Lead Halide Perovskite Nanocrystals in the Research Spotlight: Stability and Defect Tolerance. *ACS Energy Lett.* **2**, 2071–2083 (2017).
 135. Brandt, R. E. *et al.* Searching for ‘defect-Tolerant’ Photovoltaic Materials: Combined Theoretical and Experimental Screening. *Chem. Mater.* **29**, 4667–4674 (2017).
 136. Krieg, F. *et al.* Colloidal CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Nanocrystals 2.0: Zwitterionic Capping Ligands for Improved Durability and Stability. *ACS Energy Lett.* **3**, 641–646 (2018).

137. Yang, Z. *et al.* The impact of the halide cage on the electronic properties of fully inorganic caesium lead halide perovskites. *arXiv* (2017).
138. Kennedy, C. L., Hill, A. H., Massaro, E. S. & Grumstrup, E. M. Ultrafast Excited-State Transport and Decay Dynamics in Cesium Lead Mixed Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2**, 1501–1506 (2017).
139. Yang, Z. *et al.* Unraveling the Exciton Binding Energy and the Dielectric Constant in Single-Crystal Methylammonium Lead Triiodide Perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1851–1855 (2017).
140. Singh, R. K. *et al.* Investigation of optical and dielectric properties of CsPbI₃ inorganic lead iodide perovskite thin film. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **96**, 538–542 (2019).
141. Ouedraogo, N. A. N. *et al.* Stability of all-inorganic perovskite solar cells. *Nano Energy* **67**, 104249 (2020).
142. Bekenstein, Y., Koscher, B. A., Eaton, S. W., Yang, P. & Alivisatos, A. P. Highly Luminescent Colloidal Nanoplates of Perovskite Cesium Lead Halide and Their Oriented Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 16008–16011 (2015).
143. Zhang, D. *et al.* Ultrathin Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 13155–13158 (2016).
144. Guria, A. K., Dutta, S. K., Adhikari, S. Das & Pradhan, N. Doping Mn²⁺ in Lead Halide Perovskite Nanocrystals: Successes and Challenges. *ACS Energy Lett.* **2**, 1014–1021 (2017).
145. Parobek, D. *et al.* Exciton-to-Dopant Energy Transfer in Mn-Doped Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Nano Lett.* **16**, 7376–7380 (2016).
146. Liu, W. *et al.* Mn²⁺-Doped Lead Halide Perovskite Nanocrystals with Dual-Color Emission Controlled by Halide Content. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14954–14961 (2016).
147. Usman, K. *et al.* The study of colloidal lead bromide perovskite nanocrystals and

- its application in hybrid solar cells. *Appl. Nanosci.* **8**, 715–721 (2018).
148. Sichert, J. A. *et al.* Quantum Size Effect in Organometal Halide Perovskite Nanoplatelets. *Nano Lett.* **15**, 6521–6527 (2015).
 149. Imran, M. *et al.* Benzoyl Halides as Alternative Precursors for the Colloidal Synthesis of Lead-Based Halide Perovskite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 2656–2664 (2018).
 150. Iyikanat, F., Sari, E. & Sahin, H. Thinning CsPb₂Br₅ perovskite down to monolayers: Cs-dependent stability. *Phys. Rev. B* **96**, 1–8 (2017).
 151. Akkerman, Q. A., Rainò, G., Kovalenko, M. V. & Manna, L. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals. *Nat. Mater.* **17**, 394–405 (2018).
 152. Wu, Y., Wei, H., Xu, L., Cao, B. & Zeng, H. Progress and perspective on CsPbX₃nanocrystals for light emitting diodes and solar cells. *J. Appl. Phys.* **128**, (2020).
 153. Yettapu, G. R. *et al.* Terahertz Conductivity within Colloidal CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals: Remarkably High Carrier Mobilities and Large Diffusion Lengths. *Nano Lett.* **16**, 4838–4848 (2016).
 154. Wang, N., Liu, W. & Zhang, Q. Perovskite-Based Nanocrystals: Synthesis and Applications beyond Solar Cells. *Small Methods* **2**, 1700380 (2018).
 155. He, X., Qiu, Y. & Yang, S. Fully-Inorganic Trihalide Perovskite Nanocrystals: A New Research Frontier of Optoelectronic Materials. *Adv. Mater.* **29**, 1–27 (2017).
 156. Dong, Y. *et al.* Recent advances toward practical use of halide perovskite nanocrystals. *J. Mater. Chem. A* **6**, 21729–21746 (2018).
 157. Kovalenko, M. V *et al.* NANO FOCUS Prospects of Nanoscience with. *Nano Focus* **9**, 1012–1057 (2015).
 158. Pan, A. *et al.* Insight into the Ligand-Mediated Synthesis of Colloidal CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals: The Role of Organic Acid, Base, and Cesium

- Precursors. *ACS Nano* **10**, 7943–7954 (2016).
159. Zhang, D., Eaton, S. W., Yu, Y., Dou, L. & Yang, P. Solution-Phase Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 9230–9233 (2015).
 160. Almeida, G. *et al.* Role of Acid-Base Equilibria in the Size, Shape, and Phase Control of Cesium Lead Bromide Nanocrystals. *ACS Nano* **12**, 1704–1711 (2018).
 161. Li, G. *et al.* Solvent-Polarity-Engineered Controllable Synthesis of Highly Fluorescent Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots and Their Use in White Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 8478–8486 (2016).
 162. Van Embden, J., Chesman, A. S. R. & Jasieniak, J. J. The heat-up synthesis of colloidal nanocrystals. *Chem. Mater.* **27**, 2246–2285 (2015).
 163. Shamsi, J. *et al.* Bright-Emitting Perovskite Films by Large-Scale Synthesis and Photoinduced Solid-State Transformation of CsPbBr₃ Nanoplatelets. *ACS Nano* **11**, 10206–10213 (2017).
 164. Sun, S., Yuan, D., Xu, Y., Wang, A. & Deng, Z. Ligand-Mediated Synthesis of Shape-Controlled Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals via Reprecipitation Process at Room Temperature. *ACS Nano* **10**, 3648–3657 (2016).
 165. Wang, K. H. *et al.* Large-Scale Synthesis of Highly Luminescent Perovskite-Related CsPb₂Br₅ Nanoplatelets and Their Fast Anion Exchange. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 8328–8332 (2016).
 166. Zhang, F. *et al.* Brightly luminescent and color-tunable colloidal CH₃NH₃PbX₃ (X = Br, I, Cl) quantum dots: Potential alternatives for display technology. *ACS Nano* **9**, 4533–4542 (2015).
 167. Seth, S. & Samanta, A. A facile methodology for engineering the morphology of CsPbX₃ perovskite nanocrystals under ambient condition. *Sci. Rep.* **6**, 1–7 (2016).
 168. Zhang, X. *et al.* Water-Assisted Size and Shape Control of CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 3337–3342 (2018).

169. Li, X. *et al.* Healing All-Inorganic Perovskite Films via Recyclable Dissolution–Recrystallization for Compact and Smooth Carrier Channels of Optoelectronic Devices with High Stability. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 5903–5912 (2016).
170. Lalena, J. N., Cleary, D. A., Carpenter, E. E. & Dean, N. F. *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*. *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication* (2007). doi:10.1002/9780470191576.
171. Huang, H. *et al.* Emulsion Synthesis of Size-Tunable CH₃NH₃PbBr₃ Quantum Dots: An Alternative Route toward Efficient Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 28128–28133 (2015).
172. Tong, Y. *et al.* Highly Luminescent Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals with Tunable Composition and Thickness by Ultrasonication. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 13887–13892 (2016).
173. Rao, L. *et al.* Ultrasonication-assisted synthesis of CsPbBr₃ and Cs₄PbBr₆ perovskite nanocrystals and their reversible transformation. *Beilstein J. Nanotechnol.* **10**, 666–676 (2019).
174. Pan, Q. *et al.* Microwave-assisted synthesis of high-quality ‘all-inorganic’ CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals and their application in light emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* **5**, 10947–10954 (2017).
175. Jana, A., Mittal, M., Singla, A. & Sapra, S. Solvent-free, mechanochemical syntheses of bulk trihalide perovskites and their nanoparticles. *Chem. Commun.* **53**, 3046–3049 (2017).
176. Zhang, J. *et al.* In Situ Synthesis of Ultrastable CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals Coated with Polyimide in a CSTR System. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 3080–3085 (2020).
177. Neamen, D. *Semiconductors Physics and Devices*. (2003).
178. Kibria, M. T., Ahammed, A., Sony, S. M. & Hossain, F. A Review : Comparative studies on different generation solar cells technology A Review : Comparative studies on different generation solar cells technology. 4–7 (2014).

179. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (version 48). 905–913 (2016) doi:10.1002/pip.
180. Sofronova, E. AN INTRODUCTION TO SOLAR CELL. **14**, 481–491 (2016).
181. Pv, T. *et al.* Opto-Electronics Review Top PV market solar cells 2016. *Opto-Electronics Rev.* **25**, 55–64 (2017).
182. Wu, M. *et al.* Economical Pt-Free Catalysts for Counter Electrodes of Dye-Sensitized Solar Cells. (2012).
183. Environ, E. Environmental Science A perspective on the production of dye-sensitized solar modules. 3952–3981 (2014) doi:10.1039/c4ee01724b.
184. Conibeer, G. photovoltaics. **7021**, (2014).
185. Zhang, S. Study of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films for photovoltaics applications. (2017).
186. Rey, G. & Modreanu, M. Electron scattering mechanisms in fluorine-doped SnO₂ thin films. (2013) doi:10.1063/1.4829672.
187. Lu, Z., Wang, S., Liu, H., Feng, F. & Li, W. Improved Efficiency of Perovskite Solar Cells by the Interfacial Modification of the Active Layer. 28–30 (2019) doi:10.3390/nano9020204.
188. Jena, A. K., Numata, Y., Ikegami, M. & Miyasaka, T. Role of spiro-OMeTAD in performance deterioration of perovskite solar cells at high temperature and reuse of the perovskite films to avoid Pb-waste. *J. Mater. Chem. A* **6**, 2219–2230 (2018).
189. Wang, S. *et al.* Impacts of the Hole Transport Layer Deposition Process on Buried Interfaces in Perovskite Solar Cells. *Cell Reports Phys. Sci.* **1**, 100103 (2020).
190. Endres, J. *et al.* Valence and Conduction Band Densities of States of Metal Halide Perovskites: A Combined Experimental-Theoretical Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2722–2729 (2016).
191. Zhang, L. *et al.* All-Inorganic Perovskite Solar Cells With Both High Open-Circuit Voltage and Stability. *Front. Mater.* **6**, 1–8 (2020).

192. Ding, J., Duan, J., Guo, C. & Tang, Q. Toward charge extraction in all-inorganic perovskite solar cells by interfacial engineering. *J. Mater. Chem. A* **6**, 21999–22004 (2018).
193. Zhao, Y. *et al.* Using SnO₂ QDs and CsMBr₃ (M = Sn, Bi, Cu) QDs as Charge-Transporting Materials for 10.6%-Efficiency All-Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells with an Ultrahigh Open-Circuit Voltage of 1.610 V. *Sol. RRL* **3**, 1–7 (2019).
194. Zeng, Q. *et al.* Polymer-Passivated Inorganic Cesium Lead Mixed-Halide Perovskites for Stable and Efficient Solar Cells with High Open-Circuit Voltage over 1.3 V. *Adv. Mater.* **30**, 1–9 (2018).
195. Ye, Q. *et al.* Cesium Lead Inorganic Solar Cell with Efficiency beyond 18% via Reduced Charge Recombination. *Adv. Mater.* **31**, 1–6 (2019).