

CELDA SOLARES DE PEROVSKITA: EL FUTURO DE LA TECNOLOGÍA FOTOVOLTAICA

PEROVSKITE SOLAR CELLS: THE FUTURE OF PHOTOVOLTAIC TECHNOLOGY

Anaya González G. S.^{1*}, Crespo Barrera P. M.², Alvarado García J.A.³

¹Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México.

²Universidad Tecnológica de Izúcar de Matamoros, Calle de la Reforma 168, Col. Campestre La Paz, C.P. 74420, Izúcar de Matamoros, Puebla, México.

³ Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 14 sur and Av. San Claudio, San Manuel, 72000, Puebla, México.

*Autor de correspondencia: stephania.anaya@gmail.com

Recibido: 02/noviembre/2023

Aceptado: 05/enero/2024

RESUMEN

Actualmente, la transición desde un sistema energético basado en combustibles fósiles a uno basado en fuentes de energía renovables es uno de los mayores retos. Entre las alternativas al uso de energías contaminantes está el empleo de celdas solares o fotovoltaicas. La mayoría de las celdas solares comerciales están fabricadas de silicio cristalino (c-Si) y, aunque tienen una alta eficiencia de conversión de energía, su proceso de fabricación es costoso debido a los requerimientos energéticos para la purificación del Si. En los últimos años se ha incrementado la investigación en materiales de menor costo y fácil fabricación, ejemplo de ellos son las perovskitas de haluro. Estos materiales presentan propiedades ópticas y electrónicas ideales para aplicaciones fotovoltaicas. Las celdas solares de perovskita (CSP) presentan eficiencias de conversión mayores a 25 %, y su costo de fabricación es menor comparado a las celdas de silicio, debido a que su procesamiento se basa en el uso de soluciones a bajas temperaturas. No obstante, su limitada estabilidad, cortos tiempos de vida operacionales y toxicidad frenan su comercialización. En este trabajo se realiza una revisión

de las principales características de este material y de los desafíos actuales para su introducción al mercado. Además, se discuten diversos enfoques propuestos en trabajos de investigación para resolver estos problemas. Es importante mencionar que, a pesar de ser una tecnología que aún está en desarrollo, se estima que las CSP tendrán un impacto positivo a nivel industrial y doméstico, tanto en el sector económico como en el ambiental.

***Palabras clave:** Fotovoltaicos, Perovskitas, Energías renovables*

ABSTRACT

Nowadays, the transition from an energy system based on fossil fuels to one based on renewable energy sources is one of the main challenges we face. One of the most promising alternatives to the use of polluting energy are solar cells or photovoltaic devices. The solar cells available on the current market are made of crystalline silicon (c-Si). Although the energy conversion efficiency of these devices is high, the manufacturing process is expensive due to the energy requirements for Si purification. In this context, lately, many research groups have focused into low-cost and easy-to-process materials, such as halide perovskites. These materials have ideal optical and electronic properties for photovoltaic applications. Perovskite solar cells (PSC) have exhibited conversion efficiencies greater than 25%, and their manufacturing cost is lower compared to silicon solar cells, because their processing is based on low-temperature solutions. However, its limited stability, short operational lifetimes and toxicity hinder its commercialization. In this work, a review of the main characteristics of this material and the current challenges for its introduction to the market is carried out. Different approaches proposed in research works to solve these problems are also discussed. It is also worth mentioning that despite being a new technology in development, it is estimated that PCS will have a positive impact at an industrial and domestic level, both economically and environmentally.

***Key words:** Photovoltaics, Perovskites, Renewable energies*

INTRODUCCIÓN

Desde el inicio de la revolución industrial la mayoría de las actividades humanas han dependido fundamentalmente del uso de energías que provienen de fuentes no renovables como carbón, gas y petróleo, los cuales no solo se encuentran en cantidad finita en la tierra, sino que su obtención y uso generan emisiones de dióxido de carbono (CO_2) (Friedlingstein *et al.*, 2010). Esto representa un inconveniente ya que las altas emisiones de CO_2 generadas por la actividad humana traen consigo problemas ambientales como la presencia de fenómenos meteorológicos extremos más frecuentes (cambio climático), que incluyen aumentos de temperatura, sequías, entre muchos otros (Al-Ghussain, 2019; Sperry *et al.*, 2019). Una de las piezas clave en el combate a los devastadores efectos del cambio climático es la implementación de energías menos contaminantes que suplan las necesidades energéticas actuales. Fuentes basadas en el uso de la radiación solar, viento, agua o biomasa representan una alternativa con menor impacto ambiental, además de ser recursos ilimitados presentes en la tierra. Entre las opciones más prometedoras para sustituir el uso de combustibles fósiles se destaca el aprovechamiento de la radiación solar mediante su conversión a energía eléctrica a través de celdas solares. Las celdas solares o fotovoltaicas son dispositivos que convierten luz proveniente del sol en energía eléctrica, mediante el llamado efecto fotovoltaico.

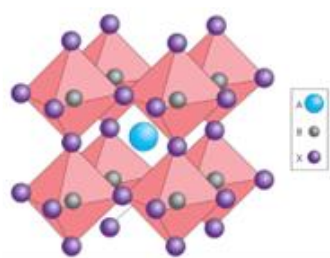
Este efecto consiste en la generación de una diferencia de potencial a partir de la absorción de fotones en un material semiconductor. Las principales características para que las celdas solares sean comercializables son: bajo costo, eficiencia y tiempo de vida operacional en escalas de décadas. La eficiencia de una celda solar es la proporción de energía eléctrica generada por la celda en relación con la energía luminosa incidente. Actualmente, el material más utilizado en tecnología fotovoltaica es el silicio. Las celdas solares basadas en silicio presentan eficiencias de conversión de energía de más del 20% y tiempos de vida operacionales de dos décadas, además es un material no tóxico por lo que puede ser aprovechado para uso doméstico e industrial. Sin embargo, debido a que el proceso de purificación del silicio es costoso, los paneles solares fabricados a partir de este material tienen costos elevados. Por lo anterior, diversas investigaciones se han enfocado en el estudio de materiales semiconductores con métodos de obtención y deposición más simples comparados al silicio. Dentro de ellos están las perovskitas de haluro, llamadas así debido a su estructura cristalina con fórmula ABX_3 , donde A y B son cationes (partícula cargada

positivamente) de tamaños diferentes entre sí ($A \gg B$) y X representa a un anión (partícula cargada negativamente). El método de obtención de este material es a base de soluciones utilizando bajas temperaturas, lo que disminuye el costo energético de su elaboración (Jung y Park, 2015). Las celdas solares de perovskitas (CSP) han sido ampliamente estudiadas en la última década, alcanzando un incremento en su eficiencia de conversión de 3% en el 2009 a más del 25% en el 2020 (Green, Ho-Baillie, y Snaith, 2014; Zuo *et al.*, 2016). Sin embargo, las CSP aún no alcanzan niveles de producción a gran escala, debido a que presentan características que frenan su comercialización, tales como falta de estabilidad a largo plazo y toxicidad (Babayigit, Ethirajan, Muller, y Conings, 2016; Schileo y Grancini, 2021; Wang, Wright, Elumalai, y Uddin, 2016). Por lo tanto, la investigación sobre este material es crucial tanto académica como industrialmente. En el presente trabajo se realiza una revisión de las propiedades fundamentales de las perovskitas de haluro así como de los diferentes enfoques propuestos en la literatura para eliminar las propiedades que frenan a las CSP alcanzar niveles comerciales.

Estructura cristalina

El término perovskita fue inicialmente utilizado para nombrar al titanato de calcio (CaTiO_3), en honor al mineralogista L. A. Perovski (1792-1856). Años después este término se generalizó para referirse al conjunto de compuestos que poseen una estructura similar (ABX_3) (Fan *et al.*, 2020). Donde A es un catión monovalente voluminoso, B es un catión divalente de menor tamaño y X es un halógeno. En la estructura perovskita, X y B forman una sucesión de octaedros donde el catión A ocupa la cavidad formada por ocho octaedros (Figura 1).

Figura 1. Estructura perovskita ABX_3



Fuente: (Tareq, AbdulMohsin, y Waried, 2020)

Las perovskitas con mayor simetría presentan una estructura cúbica perfecta, aunque la mayoría se desvía de esa geometría debido a las dimensiones de los iones o a distorsiones en la red, como vacancias o intersticios (Akkerman y Manna, 2020). La geometría ideal para la aplicación de este material como capa absorbente de radiación solar en una celda fotovoltaica es la fase cúbica, aunque geometrías como la ortorrómbica y tetragonal también han sido utilizadas (Saidaminov et al., 2017; Wang et al., 2015). Una manera de predecir el tipo de estructura que presentará una perovskita a partir de sus componentes es mediante el cálculo del factor de tolerancia (τ) y el factor octaedro (μ), los cuales son funciones que dependen de los radios iónicos de A (R_A), B (R_B) y X (R_X), y están descritos por las siguientes ecuaciones:

$$\tau = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

$$\mu = \frac{R_B}{R_X}$$

Un valor de τ igual a 1 indica la formación de la fase cúbica, mientras que valores inferiores indican que la estructura tendrá menor simetría y presentará fases ortorrómbicas o tetragonales (Alaei, Circelli, Yuan, Yang, y Lee, 2021; Lee, Lee, Kong, y Jang, 2016). Valores de τ mayores a 1 sugieren un rompimiento de la estructura. En cuanto al factor octaedro μ , valores mayores a 0.41 resultan en estructuras perovskitas más estables (Ji, 2019). Las especies más utilizadas como componentes en perovskitas de haluro son; metilamonio ($MA=CH_3CH_3$), formamidio ($FA=NH_2CH$) y cesio (Cs) como catión A, estaño (Sn) y plomo (Pb) como catión B y yodo (I), bromo (Br) y cloro como anión X. Ejemplos de ello son las perovskitas $MAPbI_3$, $FASnI_3$ y $CsPbBr_3$. Además, se ha comprobado que la combinación de diferentes cationes o aniones en la estructura ABX_3 puede mejorar los parámetros fotovoltaicos y la estabilidad de una celda solar. Por ejemplo, reemplazar iones de MA en la perovskita $MAPbI_3$ por iones de FA resulta en una perovskita de doble catión $FAMAPbI_3$, la cual presenta un incremento en los parámetros de red y en la estabilidad térmica. Sustituciones parciales de FA por cationes más pequeños como Cs en la perovskita $FAPbI_3$ estabiliza la estructura contra transiciones de fase y degradación, formando $CsFAPbI_3$ (Sharif, 2023; Wang *et al.*, 2021). Las ventajas de los intercambios composicionales en una CSP han sido ampliamente estudiadas, sin embargo, actualmente surgen nuevas estrategias,

las cuales incorporan diferentes iones en la red con el fin de optimizar los parámetros para un mejor funcionamiento y estabilidad.

Propiedades ópticas y electrónicas

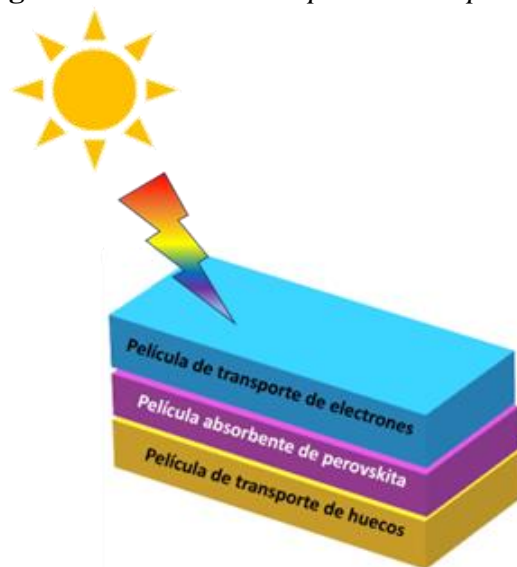
Las propiedades ópticas y electrónicas que presentan las perovskitas de haluro convierten a este semiconductor en un material prometedor no solo en tecnología fotovoltaica sino también para la fabricación de otros dispositivos optoelectrónicos como como leds, láser, etc. El alto coeficiente de absorción observado en las perovskitas es una característica ideal para su aplicación en celdas solares, además, los intercambios composicionales permiten la modificación de su banda prohibida, de esta manera también se modifica el espectro de absorción dependiendo de la aplicación requerida, que va desde el infrarrojo (IR) hasta el ultravioleta (UV) (Straus y Cava, 2022). En la mayoría de los semiconductores, los defectos puntuales (vacancias, intersticios, etc.) se presentan en niveles profundos en la banda prohibida, lo que genera vías de recombinación y mayor probabilidad de pérdida de portadores (electrones y huecos). La presencia de defectos estructurales en el material es perjudicial en el diseño de materiales fotovoltaicos, ya que la energía es disipada a través de estos defectos antes de ser colectada. En contraste, para las perovskitas de haluro, el impacto de los defectos puntuales es menos drástico, ya que éstos se encuentran en niveles de energía cerca de las bandas de valencia y conducción, lo que disminuye la probabilidad de pérdida de portadores a través de recombinación.

La emergente tecnología de las celdas solares de perovskita

El primer reporte de la fabricación de una CSP fue en el año 2009, Miyasaka y colaboradores obtuvieron celdas solares utilizando las perovskitas MAPbI_3 y MAPbBr_3 como material absorbente ensamblado en dióxido de titanio (TiO_2) mesoporoso, con eficiencias de conversión de 3.8 % (Kojima, Teshima, Shirai, y Miyasaka, 2009). Aunque la eficiencia obtenida no fue muy alta, la absorción que observaron en las perovskitas atrajo la atención de la comunidad científica a tal grado que actualmente se estima que el número de artículos publicados relacionados con las CSP es mayor a tres mil cada año. Las configuraciones estándar para la fabricación de las CSP son las *nip* y *pin*, en ellas el material absorbente se encuentra entre dos capas de semiconductores de tipo *n* y *p* (Figura 2). Cuando un fotón es absorbido en la película de perovskita éste transfiere su energía

a un electrón en la banda de valencia, el cual pasa a un estado excitado en la banda de conducción, dejando un espacio vacío o hueco. Tanto el electrón como el hueco se difunden dentro de la capa de perovskita hasta llegar a las interfases, todos los electrones generados experimentarían una barrera de potencial en la interfaz entre la perovskita y la capa de transporte de huecos, lo cual les impediría dirigirse hacia esta capa, lo mismo sucederá con los huecos y la interfaz entre perovskita y la capa de transporte de electrones. De esta manera se lleva a cabo la separación de portadores, los cuales son extraídos utilizando las diferencias energéticas entre los materiales, haciendo que el camino energéticamente favorable para los electrones sea hacia el material tipo n y el material tipo p para los huecos.

Figura 2. Celda solar de perovskita tipo nip .

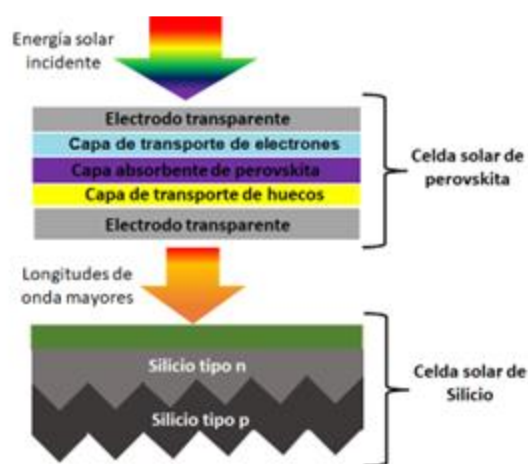


Fuente: elaboración propia.

Ambos materiales deben poseer características estructurales y electrónicas específicas para extraer solo un tipo de portador (electrón o hueco) y servir como barrera bloqueadora del segundo. En este contexto el TiO_2 es el material más popular para su uso como capa de transporte de electrones debido a que es casi transparente al espectro visible, permitiendo a la luz solar alcanzar la capa absorbente de perovskita. Otros semiconductores tipo n como el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de estaño (SnO_2) también son utilizados con este fin. Éste último ha llamado especialmente la atención en los últimos años debido a su fácil preparación y depósito, utilizando temperaturas menores a las

utilizadas en la obtención de TiO_2 (Hossain *et al.*, 2023; Nikfar y Memarian, 2022). En el caso de la capa de transporte de huecos, esta no solo tiene la función de bloqueo de electrones sino también de aislar a la capa absorbente de agentes externos como el aire y humedad los cuales generan degradación en la perovskita. El semiconductor orgánico spiro-OMeTAD es el más utilizado en estructuras *nip*, ya que presenta buen alineamiento en las bandas de conducción y de valencia con la película de perovskita, sin embargo, exhibe baja movilidad de portadores, poca estabilidad y alto costo, lo que limita su aplicación. Por lo anterior, aún se dedican enormes esfuerzos al diseño de materiales alternativos de bajo costo que sustituyan o mejoren al spiro-OMeTAD (Yang *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2023). Además de la continua optimización en las estructuras simples *nip* y *pin*, las CSP han sido aplicadas en estructuras *tándem*, las cuales poseen más de dos capas de absorbentes fotovoltaicos (Figura 3).

Figura 3. Estructura de una celda solar tipo *tándem*



Fuente: elaboración propia.

En este tipo de estructuras, en la parte superior de la celda se deposita una capa de material cuyo espectro de absorbancia es diferente al de la perovskita. Uno de los materiales más utilizados para este fin es justamente el silicio, ya que absorbe mayormente en el infrarrojo (IR), caso contrario a la mayoría de perovskitas de haluro, que absorben en longitudes de onda más cortas (ultravioleta

visible, UV-Vis). La fabricación de celdas tándem es una manera de aprovechar un mayor porcentaje de la irradiancia solar, que va del UV hasta el IR. La eficiencia de conversión máxima alcanzada por una celda solar de estructura tándem fue reportada por S. Albretch y colaboradores, con un valor de 32.5%. En otras palabras, esta celda es capaz de convertir casi un tercio de la energía solar incidente en electricidad (Eperon et al., 2016; Mariotti *et al.*, 2023).

Desafíos actuales para la comercialización de CSP

Actualmente aún existen limitaciones que impiden la comercialización de las CSP, ya que la implementación de esta tecnología a nivel industrial y doméstico se ve frenada por cuestiones como la falta de estabilidad a largo plazo, toxicidad y problemas de escalabilidad (pasar de un dispositivo que funcione a nivel laboratorio a uno a gran escala). El tiempo de vida operacional de las CSP se ve limitado por la degradación de las perovskitas en presencia de humedad, oxígeno y luz. Por ejemplo, el oxígeno actúa como un captador de electrones en la estructura cristalina de la perovskita, formando superóxidos altamente reactivos. También se ha demostrado que incrementos de temperatura producen deformaciones en la red, modificando las propiedades ópticas y electrónicas del material. Para resolver este problema, varios grupos de investigación estudian métodos de encapsulamiento. Uno de estos métodos consiste en intercalar el dispositivo entre dos superficies impermeables a la humedad, lo que reduce el área disponible para el ingreso de oxígeno y agua (Wang *et al.*, 2022). Otro enfoque para mejorar la estabilidad a largo plazo de las CSP es la modificación composicional. Algunas investigaciones han reportado que las perovskitas que utilizan componentes inorgánicos en la posición del catión A exhiben mayor estabilidad térmica, sin embargo, la eficiencia de estos dispositivos es menor a las obtenidas por CSP que utilizan mezclas de iones orgánicos e inorgánicos (Wang *et al.*, 2020). Otro de los problemas presentados por la CSP es la toxicidad debido a la presencia de plomo (Pb), además, es sabido que el uso de Pb también genera riesgos en el medio ambiente y costos adicionales en el proceso de reciclaje. Se han dedicado esfuerzos en la búsqueda de iones alternativos que no presenten daños biológicos y al ambiente, como el estaño (Sn). Sin embargo, a pesar de que es uno de los principales candidatos para sustituir al Pb, trae consigo problemas de inestabilidad debido a la oxidación de Sn^{2+} a Sn^{4+} . Además, el uso de solventes orgánicos volátiles como dimetilformamida (DMF) en la elaboración de la solución precursora de perovskita también es una fuente de riesgo para la salud, ya que la

exposición de este solvente mediante inhalación o contacto con la piel posee un riesgo potencial de reacciones adversas como dolor de cabeza, náuseas, vómitos y hasta daño en el hígado. Debido al latente riesgo a la salud, la unión europea ha limitado el uso de este precursor a menos de 3% para reducir la probabilidad de daño. Además de fijar límites en el contenido de estas soluciones en la elaboración de la perovskita, la investigación en el uso de solventes más amigables a la salud es crucial para el desarrollo de esta tecnología. La sustitución de DMF por solventes menos tóxicos como N-metil-2-pirrolidona (NMP) ha arrojado buenos resultados en cuestión del rendimiento de celdas solares. No obstante, es imprescindible evaluar el impacto ambiental y en la salud de los elementos que se emplean en la elaboración de la perovskita y la fabricación de la celda solar, y con ello asegurar una confiable introducción de esta tecnología en el mercado (Cao *et al.*, 2022; Wang, 2017; Yue, Guo, y Cheng, 2023). Más aún, además de tiempos de vida operacionales altos (de al menos una década) y baja o nula toxicidad, otra característica fundamental para el desarrollo comercial de la tecnología fotovoltaica es la elaboración de celdas solares mediante un proceso de fabricación escalable. En otras palabras, es necesario obtener celdas solares con áreas mayores a las fabricadas en laboratorio (usualmente 0.1 cm^2), ya que estas no son aplicables para la producción a gran escala debido a su complejo proceso de fabricación. Uno de los mayores retos en este contexto es la obtención de CSP con áreas grandes sin sacrificar el desempeño del dispositivo. Esto representa un reto debido a que, como se mencionó anteriormente, su fabricación requiere el uso de soluciones, por lo que la obtención de películas de alta calidad se ve afectada por el incremento de defectos al momento de realizar los depósitos de las soluciones precursoras en áreas mayores, lo que resulta en un aumento en la resistencia eléctrica de la película y, por lo tanto, representa una disminución en la eficiencia de la celda solar. Este problema ha sido estudiado desde diversos enfoques, uno de ellos es la escalabilidad de los métodos de deposición utilizados comúnmente en la fabricación de CSP a nivel laboratorio, tales como spin coating, spray coating, deposición asistida por vapor, etc. A partir de estos métodos tradicionales se optimizan parámetros de depósito y composición de las soluciones precursoras tales como concentración y viscosidad, con la finalidad de obtener películas de alta calidad libres de defectos. En relación con lo anterior, Huang y colaboradores reportaron la fabricación de un módulo de perovskita fabricado mediante spin coating, con área de $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ y eficiencia de 17.82% (Bu *et al.*, 2020). Otra técnica implementada recientemente para la obtención de materiales en superficies grandes es la impresión

por inyección de tinta. Esta tecnología ya ha sido utilizada en la industria fotovoltaica en la fabricación de celdas solares multicapa. La idea básica de esta técnica es la colocación de una gota líquida de tinta (solución precursora) de volumen microscópico sobre un sustrato. Entre las ventajas de este método se encuentra que el depósito puede realizarse en sustratos flexibles. Se ha reportado que CSP fabricadas mediante impresión por inyección de tinta han alcanzado eficiencias altas debido a la alta calidad de las películas obtenidas. Por ejemplo, Liang y colaboradores reportaron la fabricación de CSP utilizando una mezcla de DMSO (dimetilsulfóxido) y GLB (gamma-butirolactona) como solvente en la solución de perovskita, mediante el método de impresión combinado con un recocido térmico asistido por vacío se controló el proceso de cristalización de la película absorbente, obteniendo eficiencias mayores a 17% con áreas de 0.04 cm² y de 13.2 % para áreas de 4 cm² (Liang *et al.*, 2018). A pesar de que no se han logrado igualar las eficiencias de las CSP de áreas pequeñas, los resultados de las investigaciones presentan un panorama prometedor en el escalamiento de los procesos de fabricación de los dispositivos fotovoltaicos.

CONCLUSIÓN

Tras el análisis, podemos deducir que la tecnología fotovoltaica generada por las perovskitas de haluro será pieza fundamental en la transición al uso de energías renovables. Las altas eficiencias de conversión y el bajo costo de fabricación convierten a este conjunto de semiconductores en una de las alternativas más prometedoras para disminuir costos de producción en la elaboración de celdas solares, lo que a su vez reduciría los precios para los consumidores, beneficiando tanto a hogares como empresas. No obstante, para llegar a este punto aún es necesario mayor investigación para resolver los problemas actuales que enfrentan las CSP. Algunas de las acciones que están bajo investigación por la comunidad científica son:

- 1) Disminuir los componentes tóxicos presentes en la estructura, así como en el proceso de elaboración, eliminando con ello los riesgos contra la salud y consecuencias negativas al medio ambiente.
- 2) Mejorar las técnicas de encapsulamiento y optimización de la celda solar para reducir las vías de degradación y aumentar tiempos de vida operacionales.
- 3) Optimizar técnicas de depósito para obtener películas de perovskita de alta calidad y mayor área sobre sustratos flexibles.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras Anaya González G. S. y Crespo Barrera P. M. desean expresar su agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT) por el financiamiento mediante las becas con número 660915 y 710042 respectivamente. El autor Alvarado García J.A agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por su apoyo a este trabajo.

REFERENCIAS

- Akkerman, Q. A., & Manna, L. (2020). What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Letters*, 5(2), 604–610.
- Alaei, A., Circelli, A., Yuan, Y., Yang, Y., & Lee, S. S. (2021). Polymorphism in metal halide perovskites. *Materials Advances*, 2(1), 47–63.
- Al-Ghussain, L. (2019). Global warming: review on driving forces and mitigation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38(1), 13–21.
- Babayigit, A., Ethirajan, A., Muller, M., & Conings, B. (2016). Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nature Materials*, 15(3), 247–251, from <https://www.nature.com/articles/nmat4572>.
- Bu, T., Liu, X., Li, J., Huang, W., Wu, Z., Huang, F., et al. (2020). Dynamic Antisolvent Engineering for Spin Coating of 10×10 cm² Perovskite Solar Module Approaching 18%. *Solar RRL*, 4(2).
- Cao, X., Hao, L., Liu, Z., Su, G., He, X., Zeng, Q., & Wei, J. (2022). All green solvent engineering of organic–inorganic hybrid perovskite layer for high-performance solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 437, 135458.
- Eperon, G. E., Leijtens, T., Bush, K. A., Prasanna, R., Green, T., Wang, J. T.-W., et al. (2016). Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps. *Science (New York, N.Y.)*, 354(6314), 861–865.
- Fan, Q., Biesold-McGee, G. V., Ma, J., Xu, Q., Pan, S., Peng, J., & Lin, Z. (2020). Lead-Free Halide Perovskite Nanocrystals: Crystal Structures, Synthesis, Stabilities, and Optical Properties. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 59(3), 1030–1046.
- Friedlingstein, P., Houghton, R. A., Marland, G., Hackler, J., Boden, T. A., Conway, T. J., et al. (2010). Update on CO₂ emissions. *Nature Geoscience*, 3(12), 811–812.

- Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8(7), 506–514, from <https://www.nature.com/articles/nphoton.2014.134>.
- Hossain, M. K., Toki, G. F. I., Kuddus, A., Rubel, M. H. K., Hossain, M. M., Bencherif, H., et al. (2023). An extensive study on multiple ETL and HTL layers to design and simulation of high-performance lead-free CsSnCl₃-based perovskite solar cells. *Scientific Reports*, 13(1).
- Ji, D. & F. (2019). Regulatory tolerance and octahedral factors by using vacancy in APbI₃ perovskites. *Vacuum*, 164.
- Jung, H. S., & Park, N.-G. (2015). Perovskite solar cells: from materials to devices. *Small* (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 11(1), 10–25.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050–6051.
- Lee, J. H., Lee, J.-H., Kong, E.-H., & Jang, H. M. (2016). The nature of hydrogen-bonding interaction in the prototypic hybrid halide perovskite, tetragonal CH₃NH₃PbI₃. *Scientific Reports*, 6(1), 21687, from <https://www.nature.com/articles/srep21687>.
- Liang, C., Li, P., Gu, H., Zhang, Y., Li, F., Song, Y., et al. (2018). One-Step Inkjet Printed Perovskite in Air for Efficient Light Harvesting (Solar RRL 2/2018). *Solar RRL*, 2(2).
- Mariotti, S., Köhnen, E., Scheler, F., Sveinbjörnsson, K., Zimmermann, L., Piot, M., et al. (2023). Interface engineering for high-performance, triple-halide perovskite–silicon tandem solar cells. *Science*, 381(6653), 63–69.
- Nikfar, N., & Memarian, N. (2022). Theoretical study on the effect of electron transport layer parameters on the functionality of double-cation perovskite solar cells. *Optik*, 258, 168932.
- Saidaminov, M. I., Haque, M. A., Almutlaq, J., Sarmah, S., Miao, X.-H., Begum, R., et al. (2017). Inorganic Lead Halide Perovskite Single Crystals: Phase-Selective Low-Temperature Growth, Carrier Transport Properties, and Self-Powered Photodetection. *Advanced Optical Materials*, 5(2).
- Schileo, G., & Grancini, G. (2021). Lead or no lead? Availability, toxicity, sustainability and environmental impact of lead-free perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(1), 67–76, from <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/xx/d0tc04552g>.
- Sharif, R. (2023). A comprehensive review of the current progresses and material advances in perovskite solar cells. *anoscale Advances*, 5.

- Sperry, J. S., Venturas, M. D., Todd, H. N., Trugman, A. T., Anderegg, W. R. L., Wang, Y., & Tai, X. (2019). The impact of rising CO₂ and acclimation on the response of US forests to global warming. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(51), 25734–25744.
- Straus, D., & Cava, R. (2022). Tuning the Band Gap in the Halide Perovskite CsPbBr₃ Through Sr Substitution.
- Tareq, D. E., AbdulMohsin, S. M., & Waried, H. H. (2020). Perovskite solar cells based on CH₃NH₃SnI₃ Structure. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 928(7), 72148.
- Wang, D., Wright, M., Elumalai, N. K., & Uddin, A. (2016). Stability of perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 147, 255–275, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702481500673x>.
- Wang, J. (2017). Highly Efficient Perovskite Solar Cells Using Non-Toxic Industry Compatible Solvent System.
- Wang, J., Zhang, J., Zhou, Y., Liu, H., Xue, Q., Li, X., et al. (2020). Highly efficient all-inorganic perovskite solar cells with suppressed non-radiative recombination by a Lewis base. *Nature Communications*, 11(1).
- Wang, S., Pang, S., Chen, D., Zhu, W., Xi, H., & Zhang, C. (2021). Improving perovskite solar cell performance by compositional engineering via triple-mixed cations. *Solar Energy*, 220, 412–417.
- Wang, Y., Ahmad, I., Leung, T., Lin, J., Chen, W., Liu, F., et al. (2022). Encapsulation and Stability Testing of Perovskite Solar Cells for Real Life Applications. *ACS Materials Au*, 2(3), 215–236.
- Wang, Y., Sumpter, B. G., Huang, J., Zhang, H., Liu, P., Yang, H., & Zhao, H. (2015). Density Functional Studies of Stoichiometric Surfaces of Orthorhombic Hybrid Perovskite CH₃NH₃PbI₃. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(2), 1136–1145.
- Yang, Y., Yuan, Q., Li, H., Niu, Y., Han, D., Yang, Q., et al. (2020). Dopant free mixture of Spiro-OMeTAD and PTAA with tunable wettability as hole transport layer enhancing performance of inverted CsPbI₂Br perovskite solar cells. *Organic Electronics*, 86, 105873.
- Yue, Z., Guo, H., & Cheng, Y. (2023). Toxicity of Perovskite Solar Cells. *Energies*, 16(10), 4007.

Zhang, C., Wei, K., Hu, J., Cai, X., Du, G., Deng, J., et al. (2023). A review on organic hole transport materials for perovskite solar cells: Structure, composition and reliability. *Materials Today*, 67, 518–547.

Zuo, C., Bolink, H. J., Han, H., Huang, J., Cahen, D., & Ding, L. (2016). Advances in Perovskite Solar Cells. *Advanced Science*, 3(7), 1500324.