



Barcelona, lunes, 15 de julio de 2019

Las perovskitas de haluro de plomo no son ferroeléctricas: habrá que continuar investigando por qué son tan buenas para celdas solares

- Las perovskitas de haluro de plomo prometen ser el próximo material estrella para celdas solares, pero el porqué de su alta eficiencia todavía es desconocido.
- Investigadores del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC) y del Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (Alemania) han demostrado con una nueva técnica de microscopía que éstas perovskitas no son ferroeléctricas, tal y como se pensaba.
- La nueva técnica utilizada, patentada por el CSIC en 2017, es la “direct piezoelectric force microscopy” (DPFM) y es la primera vez que se usa en celdas solares de perovskitas de haluro de plomo.

En una celda solar, la luz del sol que incide sobre el material genera una carga. Concretamente, esa carga corresponde a un par electrón-hueco, donde un electrón es excitado a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Para que las celdas sean eficientes, este par de cargas tiene que ser separado y extraído de la forma más eficiente posible (electrón y hueco se deben dirigir a electrodos opuestos para ser captados) y así generar una corriente eléctrica. Es aquí donde entra en juego la ferroelectricidad: esta propiedad generaría un campo eléctrico dentro del material que podría ayudar en la separación de las cargas.

En el caso particular de las perovskitas de haluro de plomo, la ferroelectricidad podría ayudar a entender por qué funcionan tan bien como material activo en celdas solares, y ésta era una explicación plausible hasta ahora. Sin embargo, el estudio publicado en *Energy & Environmental Science* por investigadores del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC) y del Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (Alemania) demuestran, por primera vez, que el hecho de que sean óptimos materiales para celdas solares no es debido a la ferroelectricidad. “Este trabajo es muy interesante para ir



desgranando la explicación de por qué estas celdas son tan eficientes” afirma Andrés Gómez, investigador del ICMAB-CSIC y primer autor del artículo. Habrá que seguir buscando.



Figura: Utilizamos la analogía de las cremas solares para indicar las perovskites que no son ferroeléctricas. El porcentaje es la eficiencia de las perovskites, y el acrónimo, el nombre. También se representa la estructura cristalina de cada una.

El secreto: la nueva técnica utilizada

La técnica utilizada para elucidar la no-ferroelectricidad de las perovskitas de haluro de plomo es la técnica DPFM (por las siglas en inglés de “direct piezoelectric force microscopy”), patentada por investigadores del ICMAB-CSIC en 2017. “Hasta ahora sólo existía un modo avanzado de microscopía de fuerza atómica (AFM), llamado “piezoresponse force microscopy” (PFM), para estudiar la piezoelectricidad y la ferroelectricidad de este tipo de muestras. Sin embargo, este modo ha causado mucha controversia ya que no tiene la suficiente fiabilidad para distinguir entre un material ferroeléctrico y uno que no lo sea. Aunque con PFM se puede medir la ferroelectricidad, otros efectos pueden dar una señal falsa, obteniéndose resultados erróneos”, explica Gómez.

Sin embargo, la técnica DPFM, introducida en 2017 en el ICMAB-CSIC como un complemento a PFM, mide el efecto piezoeléctrico de manera directa y permite discernir con claridad si una muestra es o no ferroeléctrica. La técnica no da señales erróneas, ya que excluye a muchos artefactos de medida porque la piezoelectricidad permite convertir directamente la energía mecánica en energía eléctrica de manera estrictamente proporcional. Este hecho es



fundamental para poder examinar la existencia de ferroelectricidad en las perovskitas de haluro de plomo, un tema que ha sido objeto de debate durante varios años.

Para este estudio, se analizaron muestras policristalinas de perovskitas de haluro de plomo y muestras de otros materiales que tienen una ferroelectricidad conocida como control, y se condujeron experimentos con perovskitas de haluro de plomo con diferentes propiedades (tamaño de grano, grosor de la capa, sustratos diferentes, texturas diferentes...) usando PFM y DPFM, e incluso EFM (“electrostatic force microscopy”).

Es la primera vez que la técnica DPFM se usa en celdas solares de perovskitas de haluro de plomo. “Ningún otro grupo de investigación ha conseguido, con resolución nano, elucidar si estas celdas son realmente ferroeléctricas o no” dice Gómez. Ahora lo sabemos.

Artículo: Andrés Gómez, Qiong Wang, Alejandro R. Goñi, Mariano Campoy-Quiles and Antonio Abate. **Ferroelectricity-free lead halide perovskites**. Energy Environ. Sci., 2019, Advance Article. DOI: [10.1039/C9EE00884E](https://doi.org/10.1039/C9EE00884E)

Patente: Device and method for mapping ferroelectric and/or piezoelectric samples. [EP3285075A1](https://patents.google.com/patent/EP3285075A1). European Patent Office. Andrés Gómez, Martí Gich, Teresea Puig, Xavier Obradors, Adrián Carretero.

ICMAB Comunicació



Barcelona, dilluns 15 de juliol de 2019

Les perovskites d'halur de plom no són ferroelèctriques: caldrà continuar investigant per què són tan bones cèl·lules solars

- Les perovskites d'halur de plom prometen ser el pròxim material estrella per cèl·lules solars, però el perquè de la seva alta eficiència encara és desconegut.
- Investigadors de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) i del Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (Alemanya) han demostrat amb una nova tècnica de microscòpia que aquestes perovskites no són ferroelèctriques, tal com es pensava.
- La nova tècnica, patentada pel CSIC al 2017, és la "direct piezoelectric force microscopy" (DPFM), i és la primera vegada que s'usa en cèl·lules solars de perovskites d'halur de plom.

En una cèl·lula solar, la llum del sol que incideix sobre el material genera una càrrega. Concretament, aquesta càrrega correspon a un parell electró-forat, on un electró és excitat a la banda de conducció, deixant un forat a la banda de valència. Perquè les cèl·lules siguin eficients, aquest parell de càrregues ha de ser separat i extret de la forma més eficient possible (electró i forat s'han d'adreçar a elèctrodes oposats per ser captats) i així generar un corrent elèctric. És aquí on entra en joc la ferroelectricitat: aquesta propietat generaria un camp elèctric dins del material que podria ajudar a la separació de les càrregues.

En el cas particular de les perovskites d'halur de plom, la ferroelectricitat podria ajudar a entendre per què funcionen tan bé com a material actiu de les cèl·lules solars i, de fet, aquesta era una explicació plausible fins ara. No obstant això, l'estudi publicat a *Energy & Environmental Science* per investigadors de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) i del Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (Alemanya) demostren, per primera, vegada que el fet que siguin òptims materials per a cèl·lules solars no és a causa de la ferroelectricitat. "Aquest treball és molt interessant per anar desgranant l'explicació de per què aquestes cèl·lules són tan eficients" afirma Andrés Gómez, investigador de l'ICMAB-CSIC i primer autor de l'article. Caldrà seguir buscant.



Figura: Utilitzem l'analogia de les cremes solars per indicar les perovskites que no són ferroelèctriques. El percentatge és l'eficiència de les perovskites, i l'acrònim és el tipus de perovskita. També està representada l'estructura cristal·lina de cadascuna.

El secret: la nova tècnica utilitzada

La tècnica utilitzada per a elucidar la no ferroelectricitat de les perovskites d'halur de plom estudiades és la tècnica DPFM (per les sigles en anglès de "direct piezoelectric force microscopy"), patentada per investigadors de l'ICMAB-CSIC el 2017. "Fins ara només existia una manera avançada de microscòpia de força atòmica (AFM), la "piezoresponse force microscopy" (PFM) per estudiar la ferroelectricitat d'aquest tipus de mostres. No obstant això, aquesta tècnica ha causat molta controvèrsia, ja que no té la suficient fiabilitat per distingir entre un material ferroelèctric i un que no ho sigui. Encara que amb PFM es pot mesurar la ferroelectricitat, hi ha altres efectes poden donar una senyal falsa, obtenint resultats erronis", explica Gómez.

No obstant això, la tècnica DPFM, introduïda el 2017 a l'ICMAB-CSIC com un complement al PFM, mesura l'efecte piezoelèctric de manera directa, i permet discernir amb claredat si una mostra és o no ferroelèctric. La tècnica no dona senyals errònies, ja que exclou molts artefactes de mesura, ja que la piezoelectricitat permet convertir directament l'energia mecànica en energia elèctrica de manera estrictament proporcional. Aquest fet és fonamental per poder examinar l'existència de ferroelectricitat a les perovskites d'halur de plom, un tema que ha estat objecte de debat durant molts anys.



MINISTERIO
DE CIENCIA, INNOVACIÓN
Y UNIVERSIDADES



Per a l'estudi, es van analitzar mostres policristal·lines de perovskita d'halur de plom i mostres d'altres materials que tenen una ferroelectricitat coneguda com a control, i es van conduir experiments amb perovskites de diferents propietats (mida de gra, gruix de la capa, substrats diferents, textures diferents ...) usant PFM i DPFM, i fins i tot EFM ("electrostatic force microscopy").

És la primera vegada que la tècnica DPFM s'usa en cèl·lules solars de perovskita d'halur de plom. "Cap altre grup d'investigació ha aconseguit, amb resolució nano, elucidar si aquestes cèl·lules són realment ferroelèctriques o no" diu Gómez. Ara ja ho sabem.

Article: Andrés Gómez, Qiong Wang, Alejandro R. Goñi, Mariano Campoy-Quiles and Antonio Abate. **Ferroelectricity-free lead halide perovskites.** Energy Environ. Sci., 2019, Advance Article. DOI: [10.1039/C9EE00884E](https://doi.org/10.1039/C9EE00884E)

Patent: Device and method for mapping ferroelectric and/or piezoelectric samples. [EP3285075A1](https://patent.google.com/patent/EP3285075A1). European Patent Office. Andrés Gómez, Martí Gich, Teresea Puig, Xavier Obradors, Adrián Carretero.

ICMAB Comunicació



Barcelona, Monday, 15 July 2019

Lead halide perovskites are not ferroelectric: further research is needed to discover why they are so good for solar cells

- Perovskites promise to be the next star material for solar cells, but the reason of their high efficiency is still unknown.
- Researchers at the Institute of Materials Science in Barcelona (ICMAB-CSIC) and the Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (Germany) have demonstrated with a new microscopy technique that perovskites are not ferroelectric, as was thought.
- The new technique, patented by CSIC in 2017, is the direct piezoelectric force microscopy (DPFM) which, for the first time, is used in lead halide perovskite solar cells.

In a solar cell, when the sunlight impacts the material, a charge is generated. Specifically, this charge corresponds to an electron-hole pair, where an electron is excited to the conduction band, leaving a hole in the valence band. For the cells to be efficient, this pair of charges has to be separated and extracted as efficiently as possible (electron and hole must be directed to opposite electrodes to be captured) to generate an electric current. This is where ferroelectricity comes into play: this property would generate a built-in electric field in the material that could assist charge separation.

In the particular case of lead halide perovskites, ferroelectricity could help to understand why they work so well as active material in solar cells, and in fact, that was a plausible explanation so far. However, the study published in *Energy & Environmental Science* by researchers from the Institute of Materials Science of Barcelona (ICMAB-CSIC) and the Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (Germany) demonstrate, for the first time, that the fact that these materials are optimal for solar cells is not due to ferroelectricity. "This work is very interesting for understanding why these cells are so efficient," says Andrés Gómez, researcher at the ICMAB-CSIC and first author of the article. We will have to keep looking for the final answer.



Figure Cover: We use the sun cream to indicate the "Ferroelectricity free" perovskites. The percentage is the efficiency of the perovskites, and the acronym is the type of perovskites. The crystal structure of each perovskite is represented.

The secret: the new technique used

The technique used to elucidate the non-ferroelectricity of lead halide perovskites is the DPFM (direct piezoelectric force microscopy) technique, patented by ICMAB-CSIC researchers in 2017. "Until now there was only one advanced mode of atomic force microscopy (AFM) called piezoresponse force microscopy (PFM) to study the ferroelectricity of these samples. However, this mode has caused a lot of controversy, as it is not reliable enough to distinguish between a ferroelectric material and one which is not. Although it is possible to measure ferroelectricity with PFM, other effects can give a false signal, obtaining erroneous results", explains Gómez.

However, the DPFM technique, introduced in 2017 at the ICMAB-CSIC, complementary to PFM, measures the piezoelectric effect in a direct way and allows to clearly discern if a sample is ferroelectric or not. The technique does not produce spurious signals, since it excludes many measuring artefacts because via the piezoelectric effect a mechanical energy is directly converted into electrical energy in a strictly proportional way. This fact is fundamental to be able to examine the existence of ferroelectricity in lead halide perovskites, an issue that has been under debate for several years.

For this study, polycrystalline samples of lead halide perovskites and samples of other materials with known ferroelectricity used as control were analyzed, and experiments were conducted with perovskites with different properties (grain size, layer thickness, different



MINISTERIO
DE CIENCIA, INNOVACIÓN
Y UNIVERSIDADES



substrates, different textures...) using PFM and DPFM, and even EFM (electrostatic force microscopy).

This is the first time that the DPFM technique is used in lead halide perovskite solar cells. "No other research group has been able, with nanometer-scale resolution, to elucidate whether these cells are really ferroelectric or not," says Gómez. Now we know.

Article: Andrés Gómez, Qiong Wang, Alejandro R. Goñi, Mariano Campoy-Quiles and Antonio Abate. **Ferroelectricity-free lead halide perovskites**. Energy Environ. Sci., 2019, Advance Article. DOI: [10.1039/C9EE00884E](https://doi.org/10.1039/C9EE00884E)

Patent: Device and method for mapping ferroelectric and/or piezoelectric samples. [EP3285075A1](https://patents.google.com/patent/EP3285075A1). European Patent Office. Andrés Gómez, Martí Gich, Teresea Puig, Xavier Obradors, Adrián Carretero.

ICMAB Comunicació