



**OBTENCIÓN DE DISPERSIONES COLOIDALES DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ PARA
SU APLICACIÓN COMO CAPA TRANSPORTADORA DE ELECTRONES EN CELDAS
SOLARES DE PEROVSKITA CON ESTRUCTURA P-I-N**

Maria Isabel Uribe Galeano

Trabajo de grado presentado para optar al título de Ingeniera de Materiales

Asesor

Daniel Estiben Ramírez Zora, PhD

Co-asesor

Juan Felipe Montoya Arango, PhD

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Ingeniería de Materiales
Medellín, Antioquia, Colombia
2022

Cita	Uribe Galeano [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] M.I Uribe Galeano, “Obtención de dispersiones coloidales de nanopartículas de TiO ₂ para su aplicación como capa transportadora de electrones en celdas solares de perovskita con estructura p-i-n.”, Trabajo de grado profesional, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2022.



Grupo de Investigación Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT).



Centro de documentación de ingeniería.

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Universidad de Antioquia – www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla

Jefe departamento: Francisco Javier Herrera Builes

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Agradecimientos

A mis papás Gladys y José Fernando y a mi hermana Ana Sofía, quienes son mi motor para llegar a este punto y me apoyan y acompañan en todas las circunstancias de mi vida.

A mis profesores, los doctores Franklin Jaramillo, Daniel Ramírez, y Juan Felipe Montoya por creer en mí, por su paciencia, por aportarme inmensamente en mi formación académica y crecimiento profesional y por darme la oportunidad de ser parte del grupo de Celdas Solares, el cual considero mi segundo hogar. A Santiago Mesa por todo su apoyo en la caracterización y problemas cotidianos, a Edwin Ramírez por sus consejos y grandes recomendaciones desde su experiencia; y a los demás integrantes del grupo quienes siempre estuvieron dispuestos a aportar a mi conocimiento e hicieron de mi estadía en el grupo más divertida y agradable.

A mis amigos de la carrera, por acompañarme en mi recorrido por la universidad, por compartir momentos agradables y brindarme apoyo en momentos de risa y llanto.

Al Centro de Investigación Innovación y Desarrollo de Materiales, CIDEMAT y al proyecto de investigación Desarrollo nacional de tecnología solar fotovoltaica de última generación e implementación de sistemas de alto desempeño para las condiciones climáticas colombianas financiado por Minciencias.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	11
ABSTRACT	12
1. INTRODUCCIÓN	13
2. OBJETIVOS	15
A. Objetivo general	15
B. Objetivos específicos	15
3. MARCO TEÓRICO	16
3.1 Energía solar fotovoltaica	16
3.2 Celdas solares de perovskita: celdas de tipo p-i-n o invertidas.	18
3.3 Capa transportadora de electrones	20
-Descripción, funciones y requerimientos	20
- Materiales comunes para ETL en celdas p-i-n: transportadores orgánicos e inorgánicos....	21
-Métodos de fabricación de ETL	24
3.4 TiO₂	25
-Generalidades	25
-Métodos de síntesis.....	27
3.5 Estrategias para implementar el TiO₂ en celdas p-i-n	28
4. METODOLOGÍA	31
4.1 Materiales	31
4.2 Síntesis de nanopartículas de TiO ₂	31
4.3 Modificación superficial de las nanopartículas de TiO ₂	31
4.4 Obtención de una dispersión coloidal.....	32
4.5 Fabricación de celdas solares p-i-n.....	32
4.5.1 Capa de NiO _x	33

4.5.2	Capa de perovskita	34
4.5.3	Capa de MACl.....	34
4.5.4	Capa de TiO ₂ -nps	34
4.5.5	Capa de PCBM.....	34
4.5.6	Capas de C ₆₀ y BCP	35
4.5.7	Capa de rodamina.....	35
4.6	Caracterización	35
4.6.1	Caracterización de las nanopartículas.....	35
4.6.1.1	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	35
4.6.1.2	Difracción de rayos X (DRX)	36
4.6.1.3	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	36
4.6.1.4	Dispersión dinámica de luz (DLS)	36
4.7	Caracterización morfológica de las capas fabricadas	37
4.7.1	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	37
4.8	Caracterización de las propiedades optoelectrónicas	37
4.8.1	Fotoluminiscencia (PL).....	37
4.8.2	Espectroscopía UV-vis.....	37
4.9	Caracterización de dispositivos- simulador solar	38
5.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	38
5.1	Modificación superficial de las nanopartículas de TiO ₂	38
5.2	Naturaleza de las TiO ₂ nps	44
5.3	Obtención de dispersiones coloidales estables en el tiempo	49
5.4	Aplicación de las dispersiones de TiO ₂ nps en dispositivos.....	53
5.4.1	Análisis morfológico	53
5.4.3	Caracterización optoelectrónica	60

5.4.4	Desempeño del TiO ₂ en dispositivos	62
7.	RECOMENDACIONES	76
	REFERENCIAS	77
	ANEXOS	87

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades electrónicas de diferentes ETL usadas en PSCs [44].....	23
Tabla 2. Valores de eficiencia de dispositivos n-i-p fabricados con las diferentes fases del TiO ₂	26
Tabla 3. Reportes de TiO ₂ usado como ETL en celdas solares invertidas de perovskita.	26
Tabla 4. Condiciones de procesamiento para la capa de Ag.	35
Tabla 5. Cálculos para determinar el área superficial de las nanopartículas.....	48
Tabla 6. Diámetros hidrodinámicos e índices de polidispersidad de las TiO ₂ nps en diferentes edades.	51
Tabla 7. Valores experimentales de la función trabajo de los diferentes arreglos de ETLs.	59
Tabla 8. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares invertidas de perovskita para diferentes concentraciones de ETL.	66
Tabla 9. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares invertidas de perovskita para diferentes temperaturas y tiempos de recocido de ETL.	68
Tabla 10. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares invertidas de perovskita para para diferentes modalidades de recocido.	70
Tabla 11. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares invertidas de perovskita para para diferentes arreglos de ETL.	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 a. Capacidad fotovoltaica global en TWh por año [15], b. Capacidad instalada en diferentes tecnologías en Latinoamérica (GW) [14].	17
Figura 2. Representación esquemática de una celda solar, mostrando las capas de tipo n y de tipo p y el proceso de transporte de cargas hasta el circuito [18].	17
Figura 3. Configuración de las celdas solares de perovskita de tipo planar, a. PSCs tipo n-i-p, b. PSCs tipo p-i-n [24].	19
Figura 4. Representación esquemática de los mecanismos de transferencia de carga en la ETL (imagen elaborada con el programa Inkscape).	20
Figura 5. Esquema de la modificación superficial de TiO ₂ con ácido trifluoroacético, a. coordinación monodentada, b. quelantes bidentados, c. puente bidentado [96].	30
Figura 6. Configuración de los dispositivos, a. Celda solar de referencia, b. Celda solar con TiO ₂ como ETL, c. Celda solar con bicapa de ETL inorgánica/orgánica, y d. Celda solar con bicapa de ETL orgánica/inorgánica. Elaboración propia.	33
Figura 7. TiO ₂ recién sintetizado en etanol anhidro.	38
Figura 8. TiO ₂ nps antes y después de la modificación superficial, a. en gel, b. en polvo.	39
Figura 9. Espectros de infrarrojo de las nanopartículas de TiO ₂ funcionalizadas en forma de gel y de polvo.	40
Figura 10. Características de los geles de TiO ₂ nps con diferentes relaciones de TFA/TiO ₂ .	41
Figura 11. Espectro de infrarrojo de las nanopartículas de TiO ₂ sin funcionalizar y funcionalizadas con diferentes relaciones de TFA y TiO ₂ .	43
Figura 12. Variaciones en los parámetros del proceso de modificación superficial con, a. diferentes temperaturas, b. diferentes tiempos.	44
Figura 13. Patrones de DRX de TiO ₂ nps funcionalizadas y sin funcionalizar.	45
Figura 14. Análisis de TEM de las nanopartículas sintetizadas, a. HRTEM de TiO ₂ nps semicristalinas, b. patrón de difracción que confirma la naturaleza de las TiO ₂ nps, c. distribución de tamaños de partícula.	47
Figura 15. Gráfico de la relación entre el área superficial y tamaño de partícula contra el diámetro de partícula.	49
Figura 16. Dispersiones de TiO ₂ nps en etanol anhidro.	50

Figura 17. Dispersiones coloidales de TiO ₂ nps 5mg/mL preparadas después de, a. 1 día, b. 7 días, c. 30 días, d. Efecto Tyndall en la tinta.	50
Figura 18. Análisis mediante dispersión dinámica de luz, a. dispersión electroforética de luz en diferentes edades de la dispersión de TiO ₂ nps, b. potencial z de las TiO ₂ nps.	52
Figura 19. Imágenes de AFM de: a. MAPbI ₃ , b. MAPbI ₃ /TiO ₂ 5 mg/mL, c. MAPbI ₃ /TiO ₂ 10 mg/mL, d. MAPbI ₃ /TiO ₂ 20 mg/mL.	55
Figura 20. Imágenes de AFM de: a. MAPbI ₃ , y MAPbI ₃ con capas de TiO ₂ con tratamiento térmico b. independiente, c. conjunto, d. sin tratamiento térmico.	57
Figura 21. Imágenes de AFM de las diferentes bicapas de ETL.	58
Figura 22. a. DRX de MAPbI ₃ con y sin TiO ₂ , b. Película de MAPbI ₃ degradada.	60
Figura 23. Caracterización de las propiedades ópticas, a. Espectro de fotoluminiscencia para MAPbI ₃ independiente y con diferentes ETLs, b. Espectro de absorción de la perovskita con y sin PCBM y TiO ₂	62
Figura 24. Diagrama de bandas energético de celdas solares p-i-n. Elaboración propia.	63
Figura 25. a. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para diferentes concentraciones de TiO ₂ , b. Curvas I-V.	65
Figura 26. a. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para diferentes temperaturas y tiempos de recocido del TiO ₂ , b. Curvas I-V.	67
Figura 27. a. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para diferentes modalidades de recocido, b. Curvas I-V.	69
Figura 28. a. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para diferentes arreglos de ETL, b. Curvas I-V para los arreglos que incluyen PCBM, c. Curvas I-V para los arreglos que incluyen C ₆₀	72
Figura 29. Diagramas de bandas para las diferentes bicapas en los arreglos: a. PCBM/TiO ₂ , b. C ₆₀ /TiO ₂ , c. TiO ₂ /PCBM, d. PCBM/TiO ₂	73
Figura A1. Imágenes de AFM de la distribución de la función de trabajo de las capas a. PCBM, b. PCBM/TiO ₂ , c. TiO ₂ /PCBM, d. C ₆₀ , e. C ₆₀ /TiO ₂ , e. TiO ₂ / C ₆₀	87

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

ETL	Capa transportadora de electrones
CBM	Banda máxima de conducción
FF	Factor de forma
HTL	Capa transportadora de huecos
ITO	Óxido de indio dopado con estaño
Jsc	Corriente de corto circuito
nps	Nanopartículas
PCE	Eficiencia de conversión de potencia
PSCs	Celdas solares de perovskita
TFA	Ácido trifluoroacético
VBM	Banda máxima de valencia
Voc	Voltaje de circuito abierto
WF	Función trabajo

RESUMEN

El dióxido de titanio (TiO_2) ha sido ampliamente aplicado como capa transportadora de electrones (ETL) en celdas solares de perovskita de arquitectura regular (n-i-p). Además, resulta atractivo incorporar este tipo de materiales en celdas solares invertidas (p-i-n) debido a la necesidad de reemplazar materiales orgánicos convencionales que se usan en las capas transportadoras de electrones. Sin embargo, hoy en día es un desafío incorporar TiO_2 en celdas invertidas (p-i-n) debido al compromiso que existe entre el procesamiento de este material y la integridad de la perovskita al estar sometida a temperaturas superiores a los $450\text{ }^\circ\text{C}$ requeridas para obtener una fase cristalina y electrónicamente deseable del TiO_2 . En el presente trabajo se propone el uso del método de síntesis de co-precipitación y de modificación superficial con ácido trifluoroacético para obtener nanopartículas de TiO_2 de 4.696 nm con grupos CF_3 coordinados en su superficie. Esto da lugar a dispersiones coloidales estables con las que es factible fabricar dispositivos a baja temperatura y tiempos de procesamiento cortos, obteniendo una ETL competitiva con la actual referencia. Es así como luego de fabricar celdas solares con este material, se alcanzó una eficiencia de conversión de energía (PCE) máxima del 9.04% , lo que representa alrededor del 55% de la eficiencia alcanzada con PCBM. Este resultado y los demás parámetros fotovoltaicos se logran al tener una capa compacta, delgada, uniforme y compatible con perovskita MAPbI_3 que extrae efectivamente las cargas desde el material absorbedor.

***Palabras clave* — Capa transportadora de electrones, celdas solares invertidas de perovskita, nanopartículas, TiO_2 , modificación superficial.**

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO₂) has been widely applied as an electron transport layer (ETL) in regular architecture perovskite solar cells (n-i-p). In addition, it is attractive to incorporate this type of materials in inverted solar cells (p-i-n) due to the need to replace conventional organic materials used in electron transporting layers. However, nowadays it is a challenge to incorporate TiO₂ in inverted cells (p-i-n) due to the trade-off between the processing of this material and the integrity of the perovskite when subjected to temperatures above 450 °C required to obtain a crystalline and electronically desirable TiO₂ phase. The present work proposes the use of the co-precipitation synthesis method and surface modification with trifluoroacetic acid to obtain TiO₂ nanoparticles of 4.696 nm with coordinated CF₃ groups on their surface. This results in stable colloidal dispersions with which it is feasible to fabricate devices at low temperature and short processing times, obtaining a competitive ETL with the current reference. Thus, after manufacturing solar cells with this material, a maximum power conversion efficiency (PCE) of 9.04% was achieved, which represents about 55% of the efficiency achieved with PCBM. This result and the other photovoltaic parameters are achieved by having a compact, thin, and uniform layer compatible with MAPbI₃ perovskite that effectively extracts the charges from the absorber material.

***Keywords* — Electron transporting layer, inverted perovskite solar cells, nanoparticles, TiO₂, surface modification.**

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el progresivo desarrollo de celdas solares de perovskita de tercera generación ha marcado la ruta para la apertura a estrategias de producción más económicas que las empleadas en tecnologías actualmente disponibles en el mercado. Lo anterior está encaminado al uso de bajas temperaturas en el proceso de fabricación de los dispositivos y de materiales económicos y de alto desempeño. El [6,6] fenil-C61-ácido butírico metil éster (PCBM) es usado convencionalmente como capa transportadora de electrones (ETL) en celdas solares invertidas (p-i-n) de perovskita (IPSC) y ha demostrado ser un candidato prometedor para la producción a gran escala por ser procesable a baja temperatura. Sin embargo, su elevado costo de síntesis impide su uso extensivo, aparte de otros problemas relacionados con la falta de cobertura sobre la perovskita y baja estabilidad, lo que da lugar a problemas de degradación en la celda [1], [2].

Existen diferentes alternativas para sustituir este material. Una de ellas es el uso de C_{60} , ya que permite una mayor movilidad de cargas [3], [4] y puede ser procesado a baja temperatura. Desafortunadamente este fullereno es poco soluble en solventes orgánicos convencionales lo que hace que la cobertura sobre la perovskita no sea lo suficientemente homogénea [5]. Otra alternativa es el uso óxidos metálicos como el TiO_2 . Este material es económico, estable químicamente a la luz UV, su manipulación es segura, posee un buen alineamiento de bandas con la perovskita y es procesable por diferentes metodologías [6], [7]. No obstante, hoy en día resulta desafiante enfrentarse a lo que implica depositar TiO_2 a baja temperatura sin deteriorar la capa de perovskita $MAPbI_3$. Por un lado, este tipo de material es normalmente empleado en dispositivos de arquitectura regular (n-i-p), mediante la deposición directa por spray de acetilacetona y de titanio (IV)-bis(acetilacetato) diisopropóxido en etanol, seguido de un recocido a $450^\circ C$ [8]. Si este tipo de procedimientos se aplicaran a dispositivos invertidos (p-i-n), la perovskita se vería afectada químicamente por la aparición de compuestos como PbI_2 , y térmicamente por el efecto de recocer la capa a temperaturas mayores o iguales a los $450^\circ C$. Por otro lado, la mayoría de los métodos de síntesis de TiO_2 da lugar a partículas con grupos hidroxilo en la superficie, lo que implica la aceleración de la recombinación no radiativa y la posterior degradación del dispositivo [9]. Sin la presencia de este tipo de grupos funcionales se dificulta la obtención de dispersiones estables de óxidos metálicos en solventes orgánicos de baja temperatura de ebullición y compatibles con perovskita. Hasta el momento el procesamiento de óxidos metálicos a baja temperatura da origen

a un material de baja cristalinidad, baja conductividad eléctrica y alta densidad de estados trampa electrónicos [10].

En el presente trabajo se propone la sustitución de materiales convencionalmente usados como ETL en dispositivos de tipo p-i-n como el PCBM. Para ello, se indaga en la obtención de nanopartículas de TiO_2 dispersables en medios compatibles con perovskita MAPbI_3 , y a su vez que presenten propiedades de transporte de cargas adecuadas que den lugar a su funcionamiento en dispositivos. Esto será posible al adoptar estrategias como la funcionalización para el acople de grupos funcionales sobre la superficie de las nanopartículas que modifiquen sus propiedades químicas y eléctricas. Finalmente se pretende emplear estas dispersiones en dispositivos de estructura $\text{ITO}/\text{NiO}_x/\text{MAPbI}_3/\text{X}/\text{Ag}$, donde X puede ser TiO_2 , $\text{C}_{60}/\text{TiO}_2$, o $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$.

2. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Obtener dispersiones coloidales de nanopartículas de TiO_2 compatibles con perovskita MAPbI_3 para aplicarlas en celdas solares invertidas de perovskita y reemplazar ETLs de materiales orgánicos convencionales.

B. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de TiO_2 dispersables en solventes que sean compatibles con perovskita MAPbI_3 .
- Estudiar la morfología y el comportamiento electrónico de la capa de nanopartículas de TiO_2 aplicada en películas de perovskita MAPbI_3 .
- Fabricar y evaluar el desempeño fotovoltaico de celdas solares de perovskita p-i-n con diferentes arreglos de transportadores de electrones.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Energía solar fotovoltaica

La creciente demanda energética a nivel mundial ha llevado a migrar a fuentes de energías limpias y renovables debido a las problemáticas ambientales que desencadena el uso de combustibles fósiles y afines. El suministro de energía limpia y sostenible es posiblemente el reto científico y técnico más importante al que se enfrenta la humanidad en el siglo XXI [11]. Las Naciones Unidas le ha apostado al desarrollo de diferentes metas con el fin de promover la prosperidad mediante la protección del planeta. Para ello, la organización creó un modelo que comprende 17 objetivos dentro de los cuales se propone garantizar el acceso a una energía asequible, fiable, sostenible y moderna para todos. Es por esto que se genera una apuesta a la cooperación en materia de investigación en tecnologías para la producción de energías limpias [12]. Las estadísticas han demostrado que la generación de energía renovable en 2021 creció más de un 8% hasta alcanzar los 8.300 TWh, el mayor crecimiento interanual desde la década de 1970. La energía solar fotovoltaica y la eólica aportaron dos tercios del crecimiento estas energías. Globalmente la generación de electricidad fotovoltaica para el 2021 alcanzó aproximadamente los 1000 TWh, lo cual da lugar al establecimiento de proyecciones de lo que se puede llegar a generar en el año 2026, que se espera que sean alrededor de 2300 TWh (**Figura 1**) [13]. Es de interés el caso de Latinoamérica, en donde se espera que la capacidad renovable aumente un 34%, o 96 GW, durante 2021-2026, siendo la componente de energía solar fotovoltaica un gran aporte a esta cifra, como se observa en las **Figura 1 a y b** [14].

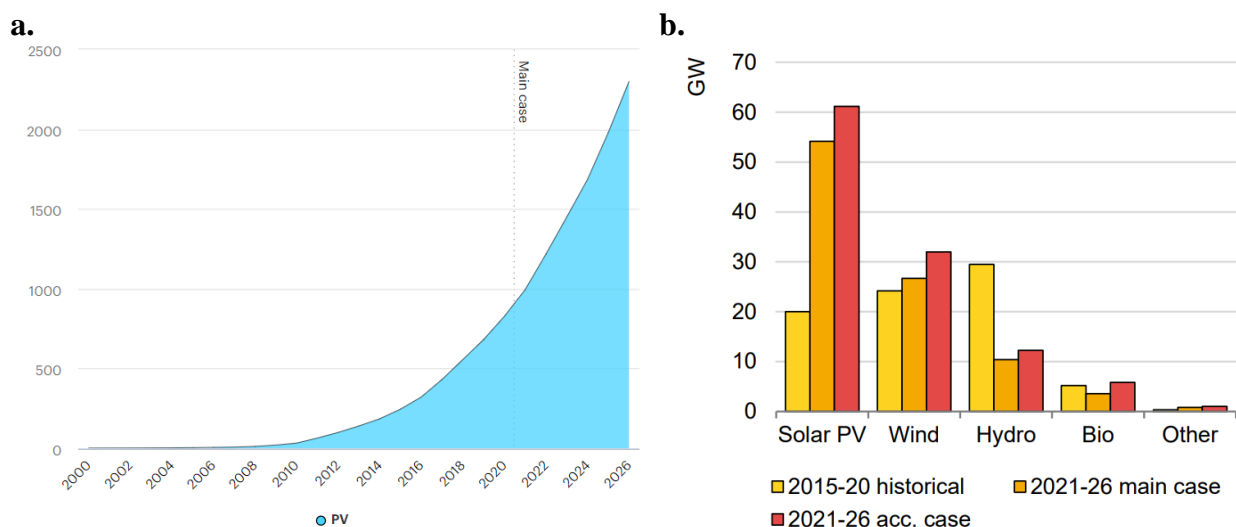


Figura 1 a. Capacidad fotovoltaica global en TWh por año [15], b. Capacidad instalada en diferentes tecnologías en Latinoamérica (GW) [14].

Las diferentes tecnologías solares, entre ellas los dispositivos fotovoltaicos, comprenden un proceso de conversión de la luz capturada (fotones) en electricidad (voltaje) gracias al efecto fotovoltaico [16], en donde los fotones con suficiente energía excitan a los electrones a sus niveles más altos de energía a través de un material semiconductor. Un dispositivo fotovoltaico es lo que se conoce como celda, y a su vez un conjunto numeroso de estas conforma lo que se conoce como panel. Estas celdas están conformadas por diferentes materiales semiconductores que en conjunto no suman más del espesor de un cabello. En la **Figura 2** se explica el proceso de generación de electricidad a través de una celda solar. En general, cuando la radiación solar incide en la celda, los electrones del material semiconductor son excitados y viajan dejando "agujeros", es decir, las vacantes que dejan los electrones que se escapan. Si esto ocurre, con la aplicación de un campo eléctrico, los electrones irán a la capa tipo n y los huecos a la capa de tipo p. Si se conectan las capas de tipo n y de tipo p con un hilo metálico, los electrones viajarán de la capa tipo n a la capa de tipo p cruzando la zona de agotamiento y luego pasarán por el circuito externo volviendo a la capa tipo n, creando un flujo de electricidad [17].

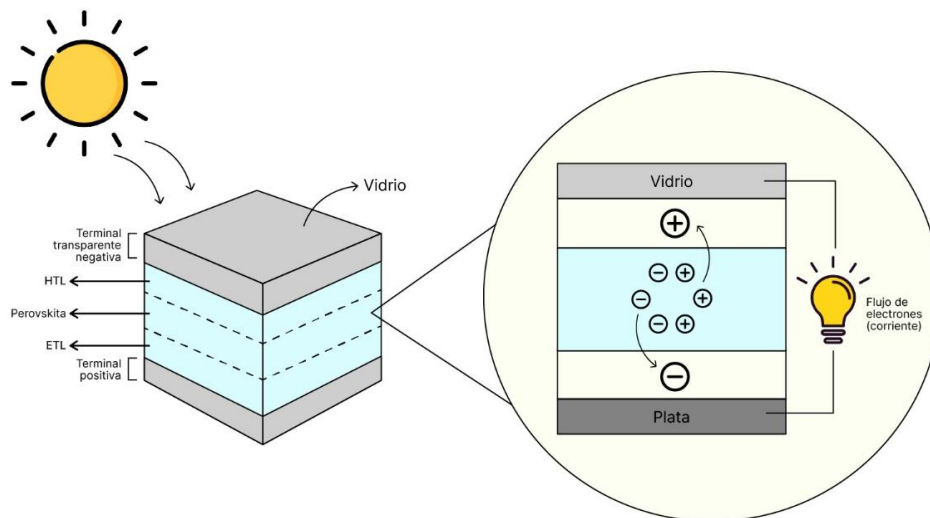


Figura 2. Representación esquemática de una celda solar, mostrando las capas de tipo n y de tipo p y el proceso de transporte de cargas hasta el circuito. Elaboración propia.

Lo anterior constituye el principio general de funcionamiento de las celdas solares. Con el paso del tiempo, las celdas solares han ido avanzando en su desarrollo en búsqueda del mejor desempeño,

menores costos de producción y facilidad en su manufactura. De acuerdo con esto, se ha logrado clasificar a las diferentes tecnologías fotovoltaicas existentes en tres generaciones diferentes [18]: Las de primera generación consisten en las celdas de silicio mono y policristalino y las de arseniuro de galio. Estas tecnologías resultan costosas de producir y el procesamiento no es sencillo. Dentro de las celdas de segunda generación se destacan las de silicio microcristalino y amorfo, las de seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS) y telururo de cadmio/sulfuro de cadmio (CdTe/CdS). La de tercera generación se basan en nuevos compuestos que prometen tener eficiencias más altas, y aunque no sean comerciales por el momento, han mostrado grandes avances en muy poco tiempo respecto al desarrollo de las celdas de silicio. Esta familia está compuesta por celdas de quantum dots (moléculas pequeñas), orgánicas, sensibilizadas por tinta (DSSC), y en último lugar las celdas solares de perovskita (PSCs) [19].

3.2 Celdas solares de perovskita: celdas de tipo p-i-n o invertidas.

Debido a los inconvenientes presentados por las diferentes tecnologías existentes hasta las de segunda generación, empiezan a surgir tecnologías más simplificadas en términos de costos y fabricación. Aquí entran las PSCs, la cuales surgen desde el 2009 con Miyasaka y sus colaboradores [20] que para ese entonces alcanzaron un 3.8% de eficiencia. En tan sólo 13 años se ha alcanzado un 25.7% en eficiencia de conversión de energía [21]. Parte de esta cifra se puede atribuir a las características que posee la perovskita como su band gap (1.15-3.06 eV) que permite un mayor aprovechamiento del espectro electromagnético en un rango del visible al infrarrojo cercano (350-950 nm), las bajas densidades de trampas, altas longitudes de difusión para las cargas y su alto coeficiente de absorción [4]. Además, las características derivadas de su estructura también la hacen llamativa. La perovskita tiene una estructura molecular del tipo ABX_3 ; en donde A corresponde a los vértices de la red cúbica centrada en las caras y es un catión (metilamonio, CH_3NH_3 , MA^+ , o formamidinio, FA^+); B es el catión metálico (Pb_2^+ , Sn_2^+ , etc.); y X es un anión de uno o más halógenos (Cl⁻, Br⁻, o I⁻) [22]. Esta estructura está organizada en forma de capas octaédricas dentro de una celda cúbica, lo cual da lugar a propiedades ópticas, electromagnéticas y térmicas únicas.

Normalmente las PSCs se encuentran bajo una configuración planar dividida en celdas tipo n-i-p (regular) o p-i-n (invertida). Lo que diferencia a ambas arquitecturas es el tipo de capa transportadora que se ubica sobre el electrodo transparente. Ambas arquitecturas permiten ser

procesadas a bajas temperaturas, resaltando la importancia de ser escalables en un futuro. En la **Figura 3**, se evidencia que estas configuraciones constan en primer lugar de un electrodo transparente, que normalmente puede ser óxido de estaño dopado con indio (ITO) o también óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Seguidamente hay un material transportador, que dependiendo de la configuración será una capa transportadora de electrones (ETL) en el caso de las celdas n-i-p, o una capa transportadora de huecos (HTL) para las celdas p-i-n. Una HTL se encarga de recolectar y transportar los huecos que provienen de la perovskita. De la misma manera, un ETL se encarga de extraer los electrones generados en el material que absorbe la luz, y los conduce a un cátodo. El material que se encuentra entre los dos transportadores es la perovskita la cual absorbe la radiación solar para generar cargas, y finalmente se tiene un electrodo metálico (Ag, Au, Cu) [23].

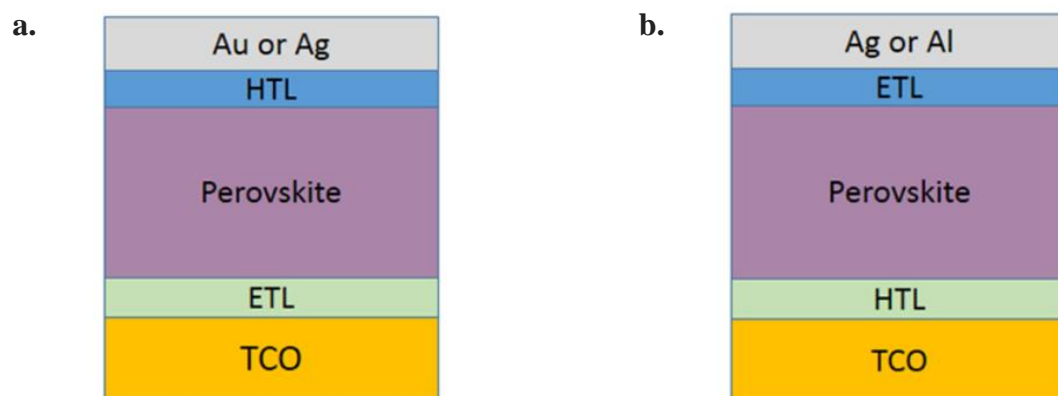


Figura 3. Configuración de las celdas solares de perovskita de tipo planar, a. PSCs tipo n-i-p, b. PSCs tipo p-i-n [23].

Las celdas solares invertidas de perovskita fueron implementadas por primera vez por Guo y sus colaboradores en 2013 y han atraído un gran interés en los últimos años [24]. Este interés se debe a varias razones, dentro de las que se encuentran: i) su estabilidad por más de 1000 horas bajo iluminación [25], ii) son más tolerantes a la humedad y al aire gracias a los materiales que constituyen su estructura como el PCBM, ya que este le brinda al dispositivo un carácter más hidrofóbico, y iii) la histéresis se ve reducida en comparación con los dispositivos de arquitectura regular, debido a la presencia de materiales orgánicos que poseen una buena conductividad eléctrica [26]. Adicionalmente, existen reportes en los que se demuestra las altas eficiencias que se pueden alcanzar con este tipo de configuraciones (23.7%) con la aplicación de estrategias versátiles que indagan en la supresión de las dificultades que se suelen presentar como la baja extracción de corriente y las pérdidas por recombinación no radiativa que limitan el voltaje de circuito abierto

(V_{oc}) del dispositivo y el factor de forma (FF) [27]. El problema de la recombinación no radiativa también se asocia a la naturaleza policristalina de las películas de perovskita, ya que presentan inevitablemente diferentes tipos de defectos intrínsecos como vacancias e intersticios en sus límites de grano [28].

3.3 Capa transportadora de electrones

-Descripción, funciones y requerimientos

Una ETL constituye una de las partes fundamentales de la celda solar, ya que ésta determina en gran parte su rendimiento. Este constituyente de la celda se encarga de extraer los electrones desde la perovskita y sirve como barrera energética para el bloqueo de huecos. En la **Figura 4** se esquematiza las diferentes maneras en las que se puede dar el movimiento de electrones en la celda solar invertida. En los pasos 1 y 2 se produce una transferencia simultánea de electrones y huecos desde la perovskita hacia la ETL y HTL respectivamente. En el paso 3, los electrones se transportan hacia el electrodo y se recolectan allí. Finalmente, los pasos 4 y 5 esquematizados en la misma figura, indican la manera en la que se recombinan los electrones en la interfase con la perovskita y con la HTL respectivamente.

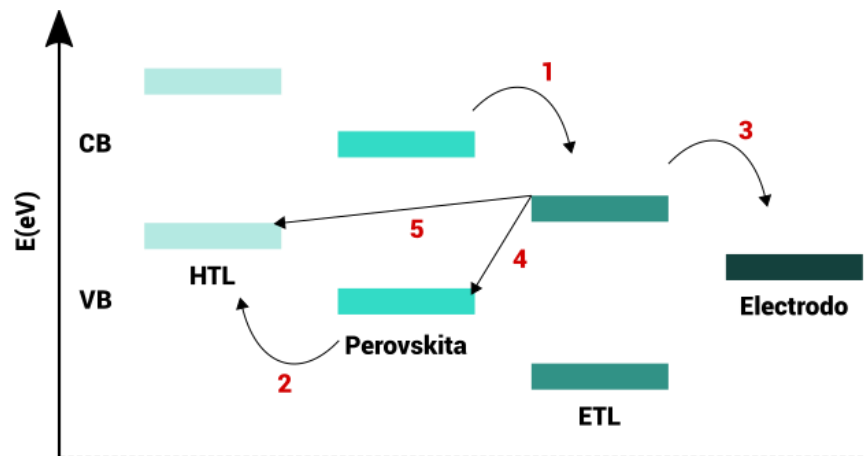


Figura 4. Representación esquemática de los mecanismos de transferencia de carga en la ETL (imagen elaborada con el programa Inkscape).

Adicionalmente, una ETL se encarga de mejorar el contacto entre la perovskita y el electrodo metálico creando un impedimento para el paso de la humedad y difusión iónica [29]. La posibilidad de que los materiales se desempeñen como ETL y el buen desempeño de la misma radica en diferentes factores o requerimientos [30]:

-
- Movilidad electrónica: es deseable una alta movilidad electrónica para que las cargas puedan ser transportadas y colectadas de manera eficiente. Esto evitaría la acumulación de cargas en la interfase PVKT-ETL.
 - Ajuste del nivel de energía: es útil para facilitar la extracción y transporte de electrones desde la capa de perovskita con el fin de aumentar la corriente de cortocircuito (J_{SC}) y el factor de forma (FF). Además, este factor es clave para optimizar el voltaje de circuito abierto (V_{OC}) del dispositivo. Normalmente este parámetro fotovoltaico está determinado por las diferencias entre los niveles de Fermi (E_F) de la ETL y de la HTL. Por otro lado, la banda de conducción mínima (CBM) del material transportador de electrones debe estar alineado con la CBM de la perovskita y con la función trabajo del electrodo metálico [31]. Al mismo tiempo, el máximo de la banda de valencia (VBM) de la ETL debe ser mucho más bajo que el de la capa de perovskita para que los agujeros que salen desde de la perovskita puedan ser bloqueados, contribuyendo a la mejora del FF [32].
 - Estados trampa e interfases: tienen influencia en la recombinación y transporte de cargas. La mejora en la interfase entre la perovskita y la ETL es ideal para optimizar la transferencia de carga y evitar la combinación.
 - Morfología: la ETL debe cubrir por completo la perovskita para evitar defectos como los huecos que permiten la fuga de cargas.
 - Propiedades ópticas: los materiales transportadores deben contar con una transmitancia favorable y deben ser insensibles a la luz ultravioleta para mantener la estabilidad del dispositivo [32].

Simultáneamente, se debe recurrir a métodos de procesamiento simples para su fabricación, la capa debe ser estable, se deben usar materiales económicos y debe existir compatibilidad con los demás constituyentes del dispositivo [31].

- Materiales comunes para ETL en celdas p-i-n: transportadores orgánicos e inorgánicos

De manera general, las celdas solares de tercera generación involucran transportadores de electrones tanto orgánicos como inorgánicos. Específicamente, para celdas solares invertidas de perovskita se han reportado fullerenos como indene-C60 bisaducto (ICBA), indene-C60 trisaducto

(ICTA), [6,6] fenil-C61-ácido butírico metil éster (PCBM), entre otros, siendo este último el más utilizado en celdas p-i-n [24]. Este tipo de materiales orgánicos fueron introducidos por primera vez en celdas solares de perovskita en el 2013 por Jeng et al. obteniendo una eficiencia del 3.9% la cual fue aumentando rápidamente [33]. Las eficiencias alcanzadas con este tipo de materiales se deben a la efectiva separación de cargas, gracias a que el material transportador se difunde a través de los límites de grano de la perovskita, lo que da lugar a la pasivación de estados trampa, disminución de la recombinación y baja resistencia en serie. Con esto es posible una reducción en la histéresis presente en el dispositivo final [34][35]. Sin embargo el elevado costo del PCBM impide su extensivo uso, aparte de otros problemas relacionados con la falta de cobertura sobre la perovskita y baja estabilidad, lo que da lugar a problemas de degradación en la celda porque hay una mayor exposición de la perovskita al ambiente y al electrodo metálico [1] [24]. Diferentes metodologías han sido adoptadas para mitigar los problemas expuestos anteriormente [36], [37], [35], [38], [39]. Aunque los costos representan un problema para la aplicación del PCBM, aún existe la posibilidad de aprovechar los beneficios que ofrecen otros fullerenos en cuanto a la extracción de carga, supresión de la recombinación y disminución en la histéresis, reflejando esto en la eficiencia final del dispositivo. Lo anterior lo demuestra Xingyue et al. [40], al hacer una comparación entre celdas invertidas fabricadas con PCBM y con C60. Las celdas que cuentan con una capa de C60 alcanzan una eficiencia del 16.72%, mientras que los dispositivos con capas de PCBM del 15.74%, lo que indica una estrategia para la obtención de celdas invertidas que involucren un balance entre el costo, producción y rendimiento. Algo semejante ocurre cuando se dispone del C60 como intercapa.

Hasta el momento las ETL inorgánicas han sido las más usadas en celdas solares de estructura regular, y constituyen una opción para sustituir al PCBM en el caso de las celdas invertidas. Estas ETL han sido clasificadas como óxidos metálicos binarios, ternarios y calcogenuros, y al mismo tiempo estas se subcategorizan en cristalinos y amorfos. Entre los materiales más representativos se encuentran TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Zn_2SnO_4 [41] que han sido adoptados ampliamente en celdas n-i-p. Miyasaka y su equipo introdujeron este tipo de ETL en 2009 por primera vez [20], y hasta ahora los dispositivos que cuentan con TiO_2 reflejan las mayores eficiencias alcanzadas en dispositivos n-i-p (23.48%) [42]. Los transportadores inorgánicos poseen ventajas como su fácil adaptación a diferentes metodologías de procesamiento, la facilidad de tunear sus propiedades ópticas y electrónicas, posibilidad de implementar en procesos a gran escala y bajo costo. En PSCs de

arquitectura regular, la introducción de estos óxidos se da de forma exitosa ya que se depositan directamente sobre el sustrato sin afectar la integridad de la perovskita. Esto se debe a que las mejores propiedades optoelectrónicas se obtienen cuanto mayor cristalinidad exista en el material, y para ello los óxidos metálicos se deben someter a temperaturas superiores a los 400°C [43]. Sin embargo, cuando se trata de celdas invertidas y dispositivos que sean flexibles esto no es viable puesto que la perovskita puede sufrir deterioro.

Si bien, ambos tipos de transportadores presentan numerosas ventajas, aún es necesario superar aspectos como movilidad insuficiente, defectos de trampas, y el mal alineamiento de bandas. En la **Tabla 1** se presentan las propiedades electrónicas como la movilidad, band gap (E_g), y valores energéticos de las bandas de conducción y valencia tanto de transportadores orgánicos como inorgánicos.

Tabla 1. Propiedades electrónicas de diferentes ETL usadas en PSCs [44].

ETL	Movilidad ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	CBM (eV)	VBM (eV)	E_g (eV)	Referencia
TiO ₂	0.1–4.0	-4.1 (anatasa)	-7.3	3.0-3.2	[45]
		-3.9 (rutilo)	-6.9		[46]
		-4.1 (brookita)	-7.4		[47]
SnO ₂	240	-4.5	-8.1	3.6-4.0	[48],[49]
ZnO	205-300	-4.2	-7.6	3.3	[50],[51]
Zn ₂ SnO ₄	10-15	-4.1	-7.8	3.8	[52]
WO _x	-	-5.3	-8.3	2.6-3.1	[53]
BaSnO ₃	≈70	-3.9	-7.1	3.1	[54],[55]
SrTiO ₃	5-8	-.39	-7.1	3.25	[56], [57]
Nb ₂ O ₅	0.2	-4.25	-	3.4	[58], [59], [60]
PCBM	6.1×10^{-2}	-4.1	-6.0	2.0	[61], [62]

C ₆₀	1.6×10^{-2}	-4.5	-6.2	1.86	[61], [63]
C ₆₀ -N	-	-3.9	-5.7	-	[64]
C ₇₀ -DPM-OE	3.3×10^{-4}	-3.86	-5.88	-	[65]
TDTP	2.7×10^{-3}	-4.03	-5.43	-	[66]

DPM: di (propilenglicol) metil éter, OE: óxido de etileno, TDTP: 10,14-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-dipyrido[3,2-a:2',3'-c][1,2,5]thiadiazolo[3,4-i]phenazine.

-Métodos de fabricación de ETL

Como se mencionaba anteriormente, los transportadores inorgánicos en celdas solares regulares no enfrentan problemas al momento de incluir dentro de su secuencia de procesamiento algún tipo de tratamiento térmico debido a que la perovskita no estará expuesta al mismo. En contraste, para el procesamiento de ETLs inorgánicas en celdas solares invertidas se deben considerar técnicas que impliquen el uso de temperaturas bajas para prevenir la posible degradación del material absorbente, y para apuntar al escalamiento. Diferentes técnicas de procesamiento escalable de estos materiales han sido reportadas tales como *blade coating*, *slot-die coating*, *spray coating*, *screen printing*, entre otras [67]. Pero hasta el momento las técnicas más reportadas para la fabricación de dispositivos que tengan la ETL encima de la perovskita son por ejemplo deposición atómica de capas mediante la cual se logra obtener películas uniformes y reproducibles únicamente manteniendo como variable del proceso la temperatura. Park [68] reporta diferentes parámetros y ejemplos de óxidos metálicos depositados por esta técnica encima y debajo de la perovskita. Una alternativa más económica para cumplir con los requisitos de fabricación es mediante deposición química en fase vapor. También se reportan técnicas como la deposición por *magnetron sputtering* y evaporación térmica [30]. Pero la técnica más reportada para depositar materiales inorgánicos sobre perovskita es spin coating, que consiste en depositar una pequeña cantidad de solución en el centro de un sustrato y luego hacerlo girar a gran velocidad. La fuerza centrífuga hará que el material se extienda hacia el borde del sustrato eliminando el exceso y dejando una película delgada en la superficie. Lo que hace llamativa a esta técnica es que es un método de procesamiento en solución reproducible con el cual al hacer modificaciones mínimas en los parámetros del proceso se logran obtener cambios notables. Adicionalmente, no se requieren tiempos largos de procesamiento y su ejecución es sencilla [69]. No obstante, esta técnica posee desventajas como el

excesivo desperdicio de material, y la limitación en cuanto a la fabricación de sustratos de área grande. Aquí se controla el espesor de las películas mediante la concentración de la solución, la velocidad y aceleración de rotación del sustrato, pero también éste será muy dependiente de la naturaleza del material teniendo en cuenta su viscosidad, tasa de secado, tensión superficial, etc [30].

3.4 TiO₂

-Generalidades

El TiO₂ ha sido el óxido metálico más utilizado en celdas solares n-i-p, y con éste se han logrado obtener eficiencias de hasta el 23.28% [42]. En comparación con capas compactas (C) de óxidos metálicos como C-In₂O₃, C-SnO₂, o C-ZnO, las de TiO₂ son preferidas por su mayor conductividad y nivel de energía más adecuado. Dentro de los beneficios que conlleva el uso de este tipo de óxido metálico se resaltan su amplio ancho de banda, facilidad en su fabricación, largos tiempos de vida de los electrones, óptimo alineamiento de bandas con la perovskita, altas tasas de inyección de electrones desde la perovskita y bajo costo. Ahora bien, este material también exhibe ciertas desventajas que se convierten en un reto para su uso en dispositivos. Dentro de estas se encuentra la baja movilidad de los electrones (lo cual conduce a altas tasas de recombinación) y la densidad relativamente alta de estados electrónicos trampa por debajo de la CB del TiO₂. Lo anterior puede influir en la eficiencia y la estabilidad (bajo iluminación UV) del dispositivo. Otro factor muy importante es que en muchos casos requiere de altas temperaturas (>450°C) para obtener capas altamente cristalinas [6], [7], [70]. Por último, se suelen evidenciar problemas de degradación gracias a su alta actividad fotocatalítica, ya que cuando el TiO₂ está bajo irradiación UV, se generan vacancias de oxígeno que actúan como trampas y que también dan paso a reacciones con los iones de yodo (I⁻) de la perovskita formando una intercapa de PbI₂ entre ambos materiales [71], [72]. Existen cuatro fases del TiO₂ que actualmente funcionan en dispositivos de perovskita. Estas fases son anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y TiO₂-B (monoclínica), dentro de las cuales la más reportada es la anatasa [31]. En la **Tabla 2** se muestran algunas referencias donde destacan las eficiencias alcanzadas con las diferentes fases del TiO₂ para celdas n-i-p. Adicionalmente en la **Tabla 1** se registran los valores de los niveles de energía para cada fase. Por otra parte, se ha reportado que el TiO₂ amorfo da lugar a altas eficiencias en dispositivos. Kogo et al. fabricaron una capa de TiO₂ amorfo de 8 nm a baja temperatura (<150 °C), con lo cual

se logra una eficiencia de 21.6% [73], lo que indica que no es necesario obtener fases cristalinas del material para tener un buen desempeño optoelectrónico. Parte de esto se explica por el hecho de que la estructura amorfa permite la conexión de los átomos dentro de los óxidos metálicos amorfos mediante enlaces iónicos para formar una estructura de red aleatoria densa, continua y sin límites de grano, que permite una autoencapsulación completa del dispositivo [43].

Tabla 2. Valores de eficiencia de dispositivos n-i-p fabricados con las diferentes fases del TiO₂.

Fase TiO ₂	PCE (%)	Referencia
Anatasa	24	[42]
Rutilo	20.9	[74]
Brookita	14.3	[47]
TiO ₂ -β	18.83	[75]

Como se ha mencionado anteriormente, muchos de los óxidos metálicos transportadores no pueden ser adoptados tan fácilmente en estructuras invertidas a menos que se fabriquen de diferente manera. Esto explica la baja cantidad de reportes que incorporen TiO₂ en celdas de perovskita invertidas. En la **Tabla 3**, se sintetizan algunos reportes que han depositado TiO₂ sobre perovskita teniendo en cuenta que este óxido metálico se puede usar de manera individual o combinada con materiales orgánicos e inorgánicos.

Tabla 3. Reportes de TiO₂ usado como ETL en celdas solares invertidas de perovskita.

Arquitectura	PCE %	Referencia
FTO/PEDOT:PSS/PVKT/PCBM/TiO _x /Al	9.8	[76]
FTO/NiO _x /PVKT/PCBM/TiO _x /Ag	20.65	[77]
ITO/PEDOT:PSS/PVKT/di-PDI + DMBI/TiO ₂ /Al	10	[78]
ITO/NiO _x /PVKT/TiO ₂ /PCBM:C ₆₀ /Ag	20.5	[6]
ITO/MoS ₂ /PVKT/TiO ₂ /Ag	20.43	[79]
FTO/NiMgLiO/PVKT/c-TiO ₂ /Bi/Ag	13.85	[80]
FTO/NiO _x /PVKT/TiO _x /Al	13.3	[79]

FTO: óxido de estaño dopado con flúor, PEDOT:PSS: poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato), PVKT: perovskita, PDI: diimida de perileno, DMBI: [4-(1,3-Dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzoimidazol-2-yl)-phenyl]-dimethyl-amine.

-Métodos de síntesis

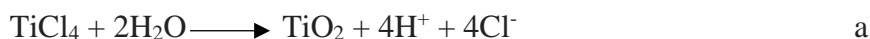
Este material se puede obtener mediante técnicas en estado sólido, con las cuales se hace una mezcla de reactivos para su posterior calcinación. También se puede optar por la síntesis en fase líquida si se requiere tener un control más preciso del tamaño de partícula, una reacción homogénea y tener la posibilidad de realizar el proceso a baja temperatura. Dentro de esta última se destacan diferentes metodologías como la hidrotermal/solvotermal, síntesis por microondas, sol-gel y co-precipitación [81]. También es posible obtener TiO_2 por técnicas a altas temperaturas como la de aerosol por llama, deposición por láser pulsado, entre otras [82]. Actualmente es de gran interés emplear alternativas para la obtención de óxidos metálicos a baja temperatura, especialmente cuando se trata de sistemas con materiales sensibles a la degradación por temperatura como ocurre con la perovskita. El método de co-precipitación es una opción viable para obtener nanomateriales aplicables a dispositivos fotovoltaicos. Este consta de cuatro pasos básicos para llevar a cabo el proceso de síntesis [83] [81] [82], los cuales comienzan una vez se obtienen los productos como especies insolubles en condiciones de sobresaturación (como en el caso de los hidróxidos):

- 1) Nucleación: es un paso fundamental para la formación de un gran número de partículas
- 2) Crecimiento: los núcleos tienden a agregarse rápidamente para formar partículas más grandes y termodinámicamente estables.
- 3) Aglomeración: este paso también es conocido como Ostwald Ripening, y aquí las partículas más pequeñas son consumidas por las más grandes durante el proceso de crecimiento. Con esto, el tamaño, la morfología y las propiedades de los productos se ven afectados drásticamente.
- 4) Tratamiento posterior: incluye la calcinación de los productos, pero en algunos casos los óxidos metálicos son obtenidos desde la reacción de precipitación directamente.

El método de co-precipitación exhibe múltiples ventajas, dentro de las que se pueden destacar el poco desperdicio de residuos, el alto rendimiento, no es indispensable el uso de solventes orgánicos, es económico. Sin embargo, este tipo de rutas sintéticas requiere de un alto cuidado en las diferentes variables del proceso como la tasa de adición y de agitación de los reactivos, o la temperatura de síntesis, concentración de los reactivos, pH y tiempo, ya que las propiedades finales

de las nanopartículas como por ejemplo, su tamaño, morfología y composición pueden verse impactadas [84]. En particular, se ha demostrado que las nano partículas sintetizadas a valores de pH entre 1 y 8 son homogéneas en forma y tamaño respecto a las que son sintetizadas a valores de pH superiores (>8). Lo contrario ocurre cuando se usan valores de pH más alcalinos debido a que la tasa de reacción de la hidrólisis aumenta cuando también lo hace la presencia de OH⁻. Esto inmediatamente provoca que las gotas de TiCl₄ tengan una mayor probabilidad de crecer porque no hay tiempo suficiente para su partición [85].

Usualmente la síntesis de óxidos metálicos parte de precursores de tipo alcóxido, o de haluros metálicos como el TiCl₄, los cuales se hidrolizan en medio acuoso y precipitan en forma de óxido. En el grupo de reacciones de la **Ecuación 1** se esquematiza la obtención de TiO₂ mediante el método de co-precipitación a partir de TiCl₄ y H₂O usando NaOH como agente de precipitación [86].



Ecuación 1. Reacciones que explican la obtención del TiO₂.

3.5 Estrategias para implementar el TiO₂ en celdas p-i-n

Es necesario implementar estrategias para mitigar los problemas que son inherentes a este tipo de materiales, lo cual impacta negativamente en el transporte de carga, en la recombinación y en la histéresis, y por ello se han planteado diferentes alternativas. En primer lugar está el dopaje, y para esta estrategia, se han introducido diferentes elementos como Li⁺, Nb⁵⁺, Al³⁺ entre otros que han demostrado reducir los estados trampa, aumentar la conductividad y optimizar el alineamiento de bandas. En segundo lugar, se propone implementar tratamientos superficiales con el fin de ajustar la dinámica de las cargas en la interfaz perovskita/portador de cargas, específicamente las dinámicas de transferencia y recombinación. Esto normalmente ocurre porque el TiO₂ suele contener estados trampa superficiales, en los cuales los electrones pueden ser fácilmente capturados y por tanto se dificulta seguir su trayectoria. Para evitar esto diferentes autores proponen recurrir al uso de TiCl₄ como agente superficial, también al uso de tratamientos de UV-ozono, o incluso el uso de capas pasivas de semiconductores de amplio ancho de banda como Al₂O₃, MgO, ZrO₂, entre otros [87], [7].

En tercer lugar está la alternativa de modificar superficialmente a las nanopartículas de óxidos metálicos con el fin de mejorar las propiedades de transporte del TiO_2 [88], o de superar los problemas de aglomeración y reducir la energía superficial de las partículas [89]. Esto último es de suma importancia a la hora de pensar en la necesidad de emplear métodos de procesamiento a bajas temperaturas para así posibilitar el uso de materiales inorgánicos sobre perovskita y de apuntar a la fabricación escalable. Esto implica tener en cuenta solventes adecuados que no remuevan ni deterioren a la perovskita. Sin embargo, la lista de solventes compatibles con perovskita es limitada [90] y excluye a solventes afines con TiO_2 , los cuales son normalmente polares próticos y disponen de grupos O-H para que sea factible la interacción con el óxido. Los solventes empleados para dispersar nanopartículas de TiO_2 deben tener baja temperatura de ebullición para evitar el daño de perovskitas como la MAPbI_3 , la cual se obtiene a $100\text{ }^\circ\text{C}$ [91]. A causa de esto, algunos autores han recurrido a solventes orgánicos anhidros como el etanol, para dispersar materiales para ETLs inorgánicas sobre perovskita sin mostrar deterioro alguno [92]. Así mismo, se debe obtener una dispersión adecuada en este tipo de solventes sin aglomeración de partículas, y es aquí donde la modificación superficial juega un papel fundamental. Este tipo de procedimiento se puede dar durante el momento de la reacción en la síntesis del material, o se puede llevar a cabo después de su obtención [89]. A su vez, la modificación puede darse de forma física por fisisorción a partir de macromoléculas o surfactantes que se adsorben en la molécula; o de forma química por enlaces covalentes con compuestos orgánicos o inorgánicos de bajo peso molecular. En la **Figura 5** se ilustra la manera en la que se puede dar la adsorción de ácidos carboxílicos en la superficie del material [93]. Se han empleado diferentes compuestos para dicha modificación superficial, en el caso de nanopartículas de TiO_2 . Entre ellos se destacan los ácidos carboxílicos, polímeros o copolímeros, silanos, y compuestos organofosforados. Para el caso del TiO_2 , es común realizar la funcionalización con ácidos carboxílicos, cuyos grupos COOH se coordinan con la superficie de los átomos de Ti. Los complejos de trifluoroacetato adsorbidos en la superficie del TiO_2 son de carácter iónico, pero pueden estar asociados a uno o dos iones Ti^{4+} superficiales. Los grupos CF_3 del ácido trifluoroacético de los complejos de trifluoroacetato adsorbidos en las superficies de las películas de TiO_2 pueden atraer a los electrones foto-generados y reducir la tasa de recombinación [94].

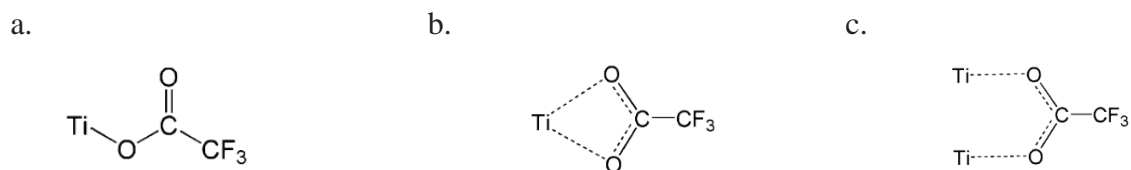


Figura 5. Esquema de la modificación superficial de TiO_2 con ácido trifluoroacético, a. coordinación monodentada, b. quelantes bidentados, c. puente bidentado [93].

Algunos reportes ejemplifican la aplicación de la funcionalización para la modificación superficial [95], [96], lo cual es de gran utilidad para aplicaciones en celdas solares invertidas de perovskita. Allí se indica igualmente la compatibilidad de los métodos de síntesis como la co-precipitación con la modificación superficial del TiO_2 con ácidos carboxílicos y también la manera de dispersarlos en solventes orgánicos comunes.

Por último, también se ha documentado que la introducción de ETLs inorgánicos entre las capas de transportadores orgánicos como el PCBM o C_{60} y el electrodo metálico es un enfoque eficaz ya que se optimiza la alineación de los niveles de energía y se previene la difusión de elementos [43]. Como se ha mencionado anteriormente, las vacancias de oxígeno generadas en la superficie de TiO_2 bajo la irradiación UV, pueden funcionar como trampas de nivel profundo para dar lugar a graves pérdidas por recombinación. Estas vacantes de oxígeno también reaccionan con los iones de yodo (I^-) de la perovskita para acelerar la formación de PbI_2 en la interfaz entre la ETL y la perovskita, lo que conduce a la degradación de la capa de perovskita. Por otra parte, se ha observado comúnmente la acumulación de electrones en la interfaz cerca de las ETL de TiO_2 , atribuida a la baja movilidad de los electrones y a la débil extracción de electrones del TiO_2 , lo que contrasta con otros materiales de ETL. Docampo y sus colaboradores diseñaron una celda invertida en sustrato flexible que comprendía una capa de PCBM y una de TiO_2 sobre perovskita, mostrando la capacidad de procesamiento a baja temperatura y bajo costo para alcanzar el 10% de eficiencia [76].

4. METODOLOGÍA

4.1 Materiales

Sustratos con ITO, yoduro de plomo (II) (99,99%, base de metales traza) de TCI, yoduro de metilamonio >99,99% de GreatCell Solar Materials, acetonitrilo, etanol, clorobenceno anhidros al 99.8% y solución de metilamina al 33 % en peso en etanol absoluto anhidro marca Sigma Aldrich. El agente de funcionalización (TFA) proviene de PanReac AppliChem y el precursor de TiCl_4 ($\geq 99,995\%$ base de metales traza) proviene de Sigma Aldrich. Se usa agua tipo III para el proceso de síntesis. El PCBM, C_{60} y la rodamina se adquieren en 1-Material Inc.

4.2 Síntesis de nanopartículas de TiO_2

Las nanopartículas de TiO_2 se sintetizan teniendo en cuenta reportes previos [96], [97]. Se recurre al método de co-precipitación en el cual se lleva a cabo una reacción de hidrólisis de TiCl_4 en agua. En detalle, se disponen de 30 mL de agua tipo II y mientras se somete el sistema a agitación magnética constante se añaden lentamente gotas de TiCl_4 para obtener una solución de 0.5 M. Posteriormente se prepara una solución de NaOH 5 M, la cual se incorpora a la solución acuosa de TiCl_4 para ajustar el pH a un rango de 6-6.5. En este punto se obtiene un precipitado blanco el cual permanece en agitación magnética constante por 12 horas. Pasado este tiempo, el precipitado se recolecta mediante centrifugación a 8000 rpm y se lava igualmente mediante centrifugación con agua tipo II las veces necesarias para obtener un material libre de iones Cl^- . Se realiza la prueba para conocer si persisten estos iones en el material obtenido con AgNO_3 . Una vez finalizados los lavados, se realiza un secado de las nps a temperatura ambiente. Las nanopartículas obtenidas se maceran y se almacenan para su posterior tratamiento y uso.

4.3 Modificación superficial de las nanopartículas de TiO_2

Se lleva a cabo el procedimiento de funcionalización de las nanopartículas de TiO_2 obtenidas por co-precipitación realizando variaciones a la ruta propuesta en [97]. Inicialmente se toma un vial para introducir el polvo de TiO_2 -nps y ácido trifluoroacético (TFA), en una relación

TFA/TiO₂=6. Este sistema se lleva a ultrasonido por 2 horas y posteriormente a un baño de aceite a 130 °C con agitación magnética constante por 2 horas. En este punto se obtiene un líquido viscoso translúcido al cual se denominará TiO₂-gel. Estos parámetros son los más exitosos, sin embargo dentro de esta etapa se estudian diferentes variaciones de las condiciones del proceso como:

-Tiempo de funcionalización: 0.5, 1 y 2 horas, manteniendo constante la temperatura de funcionalización (130 °C) y la relación TFA/TiO₂ (TFA/TiO₂=4).

-Temperatura de funcionalización: 90, 130 y 170 °C, manteniendo constante el tiempo de funcionalización (1 hora) y la relación TFA/TiO₂ (TFA/TiO₂=4).

-Relación de funcionalización TFA/TiO₂: 2, 4, 6, manteniendo constante la temperatura de funcionalización (130 °C) y el tiempo de funcionalización (1 hora).

Adicionalmente se hace una exploración de usar otros agentes de modificación como ácido acético, y también se intentan funcionalizar TiO₂-nps comerciales con TFA, debido a que éstas no dispersan en etanol anhidro, únicamente lo hacen en agua.

4.4 Obtención de una dispersión coloidal

En esta etapa es necesario obtener TiO₂-nps lo suficientemente pequeñas para lograr una dispersión coloidal estable en etanol anhidro. Para ello, se somete el TiO₂-gel obtenido en el proceso de modificación superficial a agitación en un sonicador Qsonica LLC modelo Q500 con 30% de amplitud, con pulso continuo durante 8 minutos. La dispersión de las TiO₂-nps en etanol anhidro se lleva a cabo con dos estados diferentes de material: TiO₂-gel y TiO₂-polvo. En el primer caso se toma el gel obtenido directamente después de la sonicación, y en el segundo caso se seca el TiO₂-gel a 60 °C en vacío por 14 horas para obtener el material funcionalizado en forma de polvo. Se estudian diferentes concentraciones de las TiO₂-nps en etanol (5, 10 y 20 mg/mL) y la dispersión del material con las diferentes relaciones de funcionalización (TFA/TiO₂= 2, 4, 6). Se hace seguimiento a la estabilidad de las dispersiones durante un mes.

4.5 Fabricación de celdas solares p-i-n

A continuación, se detalla la fabricación de las diferentes capas que conforman los dispositivos invertidos planares de 0.14 cm² para la evaluación de las nanopartículas de TiO₂ obtenidas.

Para ello se elaboran diferentes lotes de celdas que comprenden dispositivos de referencia cuya estructura consiste en ITO/NiO_x/MAPbI₃/PCBM/Rodamina/Ag y dispositivos de configuración ITO/NiO_x/MAPbI₃/TiO₂/Ag (**Figura 6 a y b**). Estos últimos tienen en cuenta las variaciones realizadas a la capa de TiO₂ las cuales se detallan en el apartado de la fabricación de esta ETL. A su vez, se fabrican dispositivos con bicapas de ETL orgánica/inorgánica, en donde se emplea C₆₀ como material orgánico, teniendo en cuenta que este material va acompañado de una capa de batocuproína (BCP). Se hacen variaciones en el orden de fabricación de las capas como por ejemplo TiO₂/C₆₀ o C₆₀/TiO₂ (**Figura 6 c y d**).

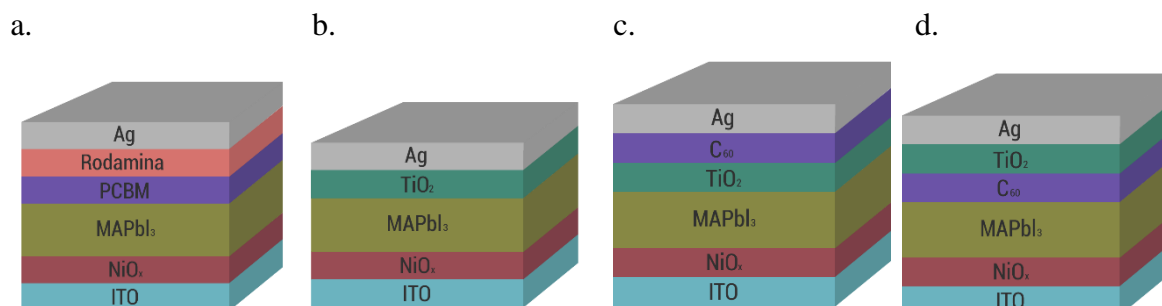


Figura 6. Configuración de los dispositivos, a. Celda solar de referencia, b. Celda solar con TiO₂ como ETL, c. Celda solar con bicapa de ETL inorgánica/orgánica, y d. Celda solar con bicapa de ETL orgánica/inorgánica. Elaboración propia.

4.5.1 Capa de NiO_x

Para empezar, se toman sustratos rígidos recubiertos de ITO y se lavan con una solución de jabón neutro y agua. Seguidamente los sustratos se sumergen en beakers con agua tipo II, acetona e isopropanol y se llevan a un baño de ultrasonido por 7 minutos en cada solvente. Se secan los sustratos con aire y se les realiza un tratamiento de UV-ozono por 10 minutos a 100°C para activar su superficie y alcanzar una mojabilidad adecuada del NiO_x. Inmediatamente después de realizar este tratamiento se procede a depositar las diferentes capas por spin coating. Para la capa transportadora de huecos se prepara una dispersión de 23 mg/mL en agua tipo II, se dispersa mediante ultrasonido por 30 minutos y se filtra con membrana de PTFE de 0.4 μm. Se depositan 40 nm de NiO_x con 60 μL de solución a 3000 rpm y 1000 rpm/min por 30 segundos en modo estático.

4.5.2 Capa de perovskita

Se prepara una solución precursora de polvos de perovskita MAPbI_3 sintetizados de forma similar a [98] al 27% en peso en una mezcla de acetonitrilo y metilamina. Esta solución se filtra y se agita mecánicamente para homogenizar el sistema. Se depositan ~ 217 nm con 40 μL de precursor por spin coating sobre la HTL a 4000 rpm de velocidad, 4000 rpm/min de aceleración por 30 segundos en modo dinámico.

4.5.3 Capa de MgCl

Se prepara una dispersión de cloruro de metilamonio de 1 mg/mL en etanol anhidro y se deposita 40 μL de dispersión por spin coating a 4000 rpm, 4000 rpm/min, por 30 segundos. A continuación, se realiza un tratamiento de recocido a 100 °C por 10 minutos.

4.5.4 Capa de TiO_2 -nps

Para la capa de TiO_2 de referencia se prepara una dispersión coloidal de 5 mg/mL en etanol anhidro de TiO_2 -nps sintetizadas y funcionalizadas como se explica en los apartados 4.2 y 4.3 respectivamente. Se deposita 60 μL de la dispersión por spin coating a 4000 rpm y 4000 rpm/min en modo dinámico con tratamiento de recocido a 80°C por 10 minutos. Las variaciones realizadas a esta capa se explican a continuación:

- Concentración del polvo de TiO_2 -nps en etanol: se fabrican dispersiones de 5, 10 y 20 mg/ML.
- Temperatura de recocido: se evalúan temperaturas de 80 y 110 °C.
- Tiempo de recocido: 10 minutos, 25 minutos y 40 minutos.
- Modo de recocido: se hace recocido a la ETL de TiO_2 de forma independiente (se denomina AS), de forma conjunta con la capa de perovskita y MgCl (denominado AJ) y sin recocido (AF).

4.5.5 Capa de PCBM

Se prepara una dispersión de 12 mg/mL de PCBM en clorobenceno anhidro y se deja en agitación magnética a 60 °C por 12 horas. Luego se realiza una dispersión en ultrasonido por 30 minutos y antes de depositar la capa se somete de nuevo el vial con la solución a 60 °C para depositarla en caliente. Dicho depósito se lleva a cabo a 2000 rpm, 2000 rpm/min por 30 segundos en modo dinámico con 60 μL de solución. Inmediatamente se retira el sustrato del

spinner, se pone en una plancha a 70 °C por 5 minutos para el tratamiento de recocido. La capa queda de 70 nm y se deposita únicamente en los dispositivos de referencia.

4.5.6 Capas de C₆₀ y BCP

Se fabrican capas de C₆₀ de 15 nm de espesor mediante evaporación térmica controlada por temperatura a 350 °C con una tasa de 20 °C/min. El BCP se deposita igualmente por evaporación térmica a 105 °C con una tasa de 10 °C/min, con lo cual se obtiene un espesor aproximadamente de 5 nm.

4.5.7 Capa de rodamina

La solución de rodamina se prepara a 0.5 mg/mL en etanol anhidro y se deposita por spin coating en modo dinámico sobre la capa de PCBM a 4000 rpm, 4000 rpm/min, por 30 segundos y con 60 uL de solución. Esta capa no requiere de ningún tratamiento térmico y su espesor final es de aproximadamente 20 nm.

4.5.8 Electrodo metálico

Se depositan 100 nm plata mediante evaporación térmica controlada por potencia con las condiciones descritas en la **Tabla 4**. Para ello se ubican los sustratos en una máscara de evaporación adecuada.

Tabla 4. Condiciones de procesamiento para la capa de Ag.

Tasa (A/s)	Potencia (%)	Presión (mbar)	Espesor (nm)
0.1	18	9×10^{-6}	0-10
0.3-0.5	20	8×10^{-6}	10-30
1.0-1.1	21.5	9×10^{-6}	30-100

4.6 Caracterización

4.6.1 Caracterización de las nanopartículas

4.6.1.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se hace la caracterización de los grupos funcionales derivados de la modificación superficial de las TiO₂ nps con diferentes relaciones de ácido trifluoroacético y TiO₂ en

polvo (TFA/TiO₂=2, TFA/TiO₂=4, y TFA/TiO₂=6), y se compara con las nanopartículas sin funcionalizar (TiO₂ NF). También se estudia la diferencia en cuanto a grupos funcionales del TiO₂ en estado de polvo (TiO₂ polvo) y gel (TiO₂ gel). Esto se lleva a cabo en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier FTIR Nicolet™ iS50™ de ThermoScientific empleando el método de ATR (reflectancia total atenuada) en un rango entre 550 cm⁻¹ y 4000 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹.

4.6.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Se ejecuta en un difractómetro de rayos X Rigaku MiniFlex 600 para detectar la naturaleza de las nanopartículas, es decir si son amorfas o cristalinas y en ese caso conocer su respectiva fase. Adicionalmente se hace uso de esta técnica para evidenciar la compatibilidad de la dispersión obtenida de TiO₂ con perovskita MAPbI₃. Para ambos casos se hace un barrido entre 2θ= 10° a 80° a un paso de 0.01 °, y una velocidad de 3° por minuto usando una radiación de Cu (λ = 1.5405 Å), con un voltaje de 40 kV y una corriente de 15 mA.

4.6.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se analiza el tamaño de partícula de las TiO₂ nps en un Microscopio Electrónico de Transmisión Tecnai F20 Super Twin TMP de FEI. A su vez mediante SAED, se estudia la naturaleza de estas. Para ello se usa una dispersión de 0.5 mg/mL en etanol anhidro y se realiza el análisis en una rejilla de cobre. La distribución de tamaños de partícula se hace mediante la medida del diámetro promedio de 22 partículas aproximadamente. Las distancias interplanares fueron obtenidas mediante la herramienta de DiffTools del programa DigitalMicrograph™ [99]. El cálculo del área superficial de las nanopartículas se deriva de la ecuación de Sauter [100], en donde S es el área superficial específica, D es el tamaño de partícula (nm), y ρ es la densidad del material sintetizado (4.23 g/cm³) [101].

$$S = \frac{6000}{D * \rho}$$

4.6.1.4 Dispersión dinámica de luz (DLS)

Se hace seguimiento a la estabilidad de las dispersiones de TiO₂ nps durante un mes llevando un control del tamaño de partícula hidrodinámico y potencial zeta en un ZetaSizer

Pro Malvern. Para este fin se emplean dispersiones de 5 mg/mL en etanol anhidro. El valor del índice de polidispersidad es brindado por el equipo.

4.7 Caracterización morfológica de las capas fabricadas

4.7.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

En un Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica MFP-3D Infinity Asylum Research con el modo tapping se mide la morfología y rugosidad de las películas de interés depositadas por spin coating sobre perovskita MAPbI₃ al 27% wt. Con esto se analizan lo siguiente:

- Influencia de la concentración de la dispersión de TiO₂ Nps con una relación TFA/TiO₂=6.
- Influencia del recocido.
- Bicapas de ETL como C₆₀/TiO₂, y TiO₂/C₆₀.

También se recurre a esta técnica para hacer un análisis de la función trabajo de la capa de nps de TiO₂ tanto individual como acompañada por C₆₀. Mediante una corrección realizada desde la punta del equipo con un blanco de oro se halla la función trabajo del TiO₂, C₆₀ y PCBM de la siguiente manera:

$$WF_{Material} = WF_{Punta} - P$$

Donde:

WF: función trabajo.

P: potencial de superficie promedio de la muestra de interés determinado mediante microscopía de fuerza de sonda Kelvin-KPFM.

4.8 Caracterización de las propiedades optoelectrónicas

4.8.1 Fotoluminiscencia (PL)

A través de un espectrofotómetro de fluorescencia marca Varian se mide la extracción de carga del material en un rango de 600 nm a 850 nm con una excitación de 500 nm y apertura de excitación y de emisión de 10 nm.

4.8.2 Espectroscopía UV-vis

Se mide absorción óptica de las películas de PCBM (para fines comparativos) y TiO₂ sobre perovskita MAPbI₃ en sustratos de vidrio sin ITO en un rango de 400-800 nm utilizando un

espectrofotómetro Cary 100 Agilent. Esta técnica también permitió la medición del ancho de banda para estos materiales.

4.9 Caracterización de dispositivos- simulador solar

La medición de las celdas solares se hace con un equipo Keithley 4200SCS y el simulador solar Oriol sol 3A, y se calibró en condiciones estándar AM1.5 utilizando una celda de referencia Oriol 91150 V.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 Modificación superficial de las nanopartículas de TiO₂

La síntesis de TiO₂ nps dispersables en solventes que sean compatibles con perovskita MAPbI₃, no fue posible sin una modificación superficial posterior al proceso de obtención del material a partir de una ruta hidrolítica. En la **Figura 7**, se tiene una referencia visual del material recién sintetizado, es decir, sin tratamientos de modificación posteriores. Se logra observar todo el material precipitado, lo cual es un indicio de su inestabilidad en etanol anhidro. La razón de esto es falta de interacciones electrostáticas entre el material y el solvente, por lo cual es necesario introducir otro tipo de elementos que las favorezcan. Esta es una de las razones por las cuales se decide funcionalizar las TiO₂ nps, y se detallará en la sección de análisis mediante FTIR.



Figura 7. TiO₂ recién sintetizado en etanol anhidro.

En primera instancia, al llevar a cabo la modificación superficial, se aprecian diferencias cualitativas entre el material recién sintetizado y el funcionalizado. En la **Figura 8** se presentan pruebas de que la funcionalización se dio exitosamente obteniendo dos presentaciones del TiO₂ modificado, una de ellas en forma de gel (**Figura 8a**), resultante directamente del proceso de

funcionalización, y la otra es en forma de polvo gracias al secado posterior realizado al gel (**Figura 8b**). De allí es claro que antes de funcionalizar, el material se caracteriza por tener un color blanco hueso, mientras que, una vez hecha la modificación, toma un aspecto traslúcido en el caso del gel. En el caso del material en polvo, la característica visual es que el color cambia de blanco a algo más amarillo.

a.



b.



Figura 8. TiO₂ nps antes y después de la modificación superficial realizada a 130 °C por 2 horas con una relación de TFA/TiO₂=6, a. en gel, b. en polvo.

Así se haya logrado comprobar que tanto el TiO₂ en gel como en polvo presentan características cualitativas que soportan el éxito de la funcionalización, fue necesario profundizar en sus diferencias y hacer la selección de una de las presentaciones. Mediante espectroscopía infrarroja, fue posible detectar diferencias en cuanto a los grupos funcionales presentes en las muestras, tal y como se indica en la **Figura 9**, en donde las muestras representadas se funcionalizan a 130 °C por 2 horas con una relación de TFA/TiO₂=6. Al mismo tiempo en la misma figura se ilustra el espectro para la muestra sin funcionalizar como referencia.

La primera diferencia se visualiza en el rango de los 2200 cm⁻¹ y 3760 cm⁻¹, puesto que el caso del TiO₂ en polvo no presenta bandas significativas allí, mientras que el TiO₂ en gel presenta varias bandas pequeñas en este rango. La que sobresale entre los 3300 y 3700 cm⁻¹ indica estiramientos de enlaces C-H, mientras que las que aparecen entre los 2500 cm⁻¹ y 3300 cm⁻¹ son señales típicas de los estiramientos que se dan en los enlaces -O-H [102] ligados al ácido carboxílico del agente de funcionalización. Otra de las diferencias radican en la señal a los 1780 cm⁻¹ característica de las vibraciones de los grupos carbonilo, la cual es mucho más intensa en el gel, indicando el exceso de ácido trifluoroacético en la muestra. Las señales a los 1605 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, y 904 cm⁻¹, son mucho

más intensas en el TiO_2 en polvo, lo cual puede deberse a que la presencia de los carboxilatos adsorbidos en la superficie de las nanopartículas no está opacada por el exceso de ácido como ocurre en el gel. Por otro lado, las señales a 850 , y 795 cm^{-1} presentes en el material en forma de gel representan enlaces de tipo $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$, CF_3-CCl_3 , o CH_3-CCl_3 respectivamente [103], y aquí la aparición del cloro puede asociarse a los compuestos derivados de las reacciones de síntesis que involucra la formación de HCl o incluso puede tener relación con parte del precursor (TiCl_4) que no reaccionó. Este tipo de compuestos no aparentan tener tanta intensidad en la muestra en polvo debido a que ésta tuvo que ser secada a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por más de 12 horas.

De igual manera en ambos casos, una de las señales típicas de la presencia de enlaces C-F aparece alrededor de los 1155 cm^{-1} . Sin embargo, esta señal está doblada, y en el gel uno de los hombros aparece de manera menos intensa debido a la falta de simetría en la coordinación bidentada del grupo CF con la superficie del titanio.

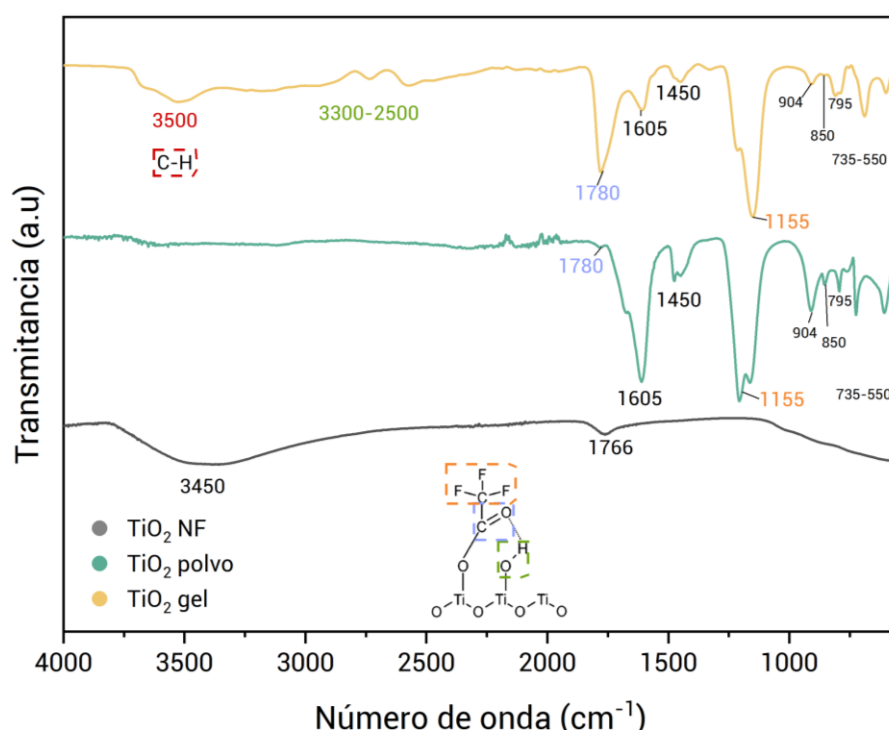


Figura 9. Espectros de infrarrojo de las nanopartículas de TiO_2 sin funcionalizar y funcionalizadas en forma de gel y de polvo.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, el exceso de ácido presente en el TiO_2 gel no es conveniente para fabricar una dispersión y depositarla sobre perovskita debido a que posiblemente puede existir un deterioro. Por esta razón, se usarán dispersiones a base de TiO_2 en polvo para los experimentos que involucren dispositivos. Adicionalmente es una ventaja emplearlos de esta

manera porque los polvos se pueden conservar almacenados de forma segura y son estables en el tiempo.

De manera análoga se hizo un análisis de las diferencias cualitativas que se presentan en el material con relaciones de $\text{TFA}/\text{TiO}_2=2, 4, \text{ y } 6$, cuya funcionalización se lleva a cabo de igual manera a 130°C por 2 horas. Esto se aprecia en la **Figura 10**, en donde a medida que aumenta la relación, se logra un gel menos viscoso y más traslúcido.

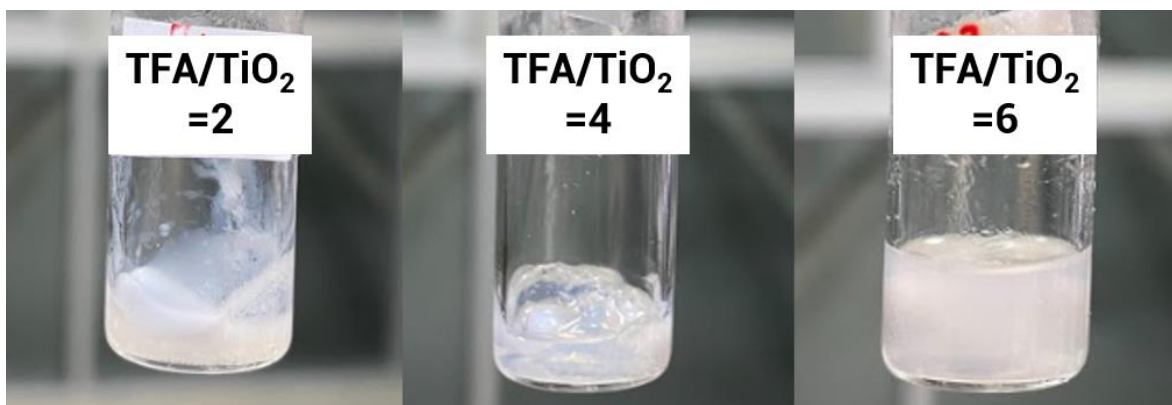


Figura 10. Características de los geles de TiO_2 nps con diferentes relaciones de TFA/TiO_2 .

De igual manera, el análisis de la influencia de la relación de TFA/TiO_2 se soporta con espectroscopía FTIR para evidenciar el cambio superficial que sufren las nanopartículas de TiO_2 al ser funcionalizadas con diferentes cantidades de ácido trifluoroacético. Para esto, se muestra de forma comparativa en la **Figura 11** los espectros del material sin funcionalizar (TiO_2 NF), y funcionalizado con diferentes relaciones de ácido trifluoroacético (TFA) y de TiO_2 : $\text{TFA}/\text{TiO}_2=2$, $\text{TFA}/\text{TiO}_2=4$, y $\text{TFA}/\text{TiO}_2=6$. Por un lado, el TiO_2 sin funcionalizar presenta dos picos notables; uno de ellos es ancho y está centrado en los 3450 cm^{-1} , y otro un poco menos intenso está centrado en 1766 cm^{-1} . El primero corresponde a las vibraciones del estiramiento de los enlaces del grupo O-H características del agua presente en el compuesto. El segundo se asocia a la señal de doblamiento de los enlaces H-O-H del agua. Esto es un indicativo de que se tiene un material que adopta una forma desordenada de TiO_2 hidratado [96], lo cual está relacionado con el historial de su obtención con un método de síntesis que implica la hidrólisis de TiCl_4 . Por otro lado, en las nanopartículas funcionalizadas con diferentes relaciones de ácido trifluoroacético y TiO_2 ($\text{TFA}/\text{TiO}_2=2, 4, 6$) se evidencia una reducción de las bandas centradas en 1766 y 3450 cm^{-1} y la aparición de señales más complejas que las del material sin funcionalizar, que de alguna forma señalan la sustitución de los grupos hidroxilo por carboxilatos. Esto es porque los hidroxilos que

normalmente están en la superficie de las nanopartículas recién sintetizadas reaccionan con los ácidos carboxílicos presentes en el TFA dando lugar a la adsorción de estos ácidos en la superficie del titanio. Adicionalmente, la adsorción se explica por la coordinación de los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato con los átomos de titanio superficiales (Figura 5) [97]. De manera general se puede destacar que las señales que se encuentran entre los 1000 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} son típicas de los estiramientos que se dan en los enlaces C-F. Por otra parte, la presencia de bandas de estiramiento simétrico de grupos carboxilato en números de onda de 1155 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} significan una coordinación bidentada tipo puente de los grupos trifluoroacetato a la superficie de las nanopartículas (Figura 5c) [102]. Las bandas de estiramiento asimétrico aparecen a partir de los 1633 cm^{-1} , en la cual además de representar el mismo tipo de coordinación, también demuestra la existencia de enlaces Ti-OH [104]. Adicionalmente se confirma la presencia del ácido trifluoroacético gracias a la aparición de una pequeña banda de estiramiento de los grupos carbonilo a los 1780 cm^{-1} [96]. La región de números de onda entre los 500 y 1000 cm^{-1} se caracteriza por tener compuestos relacionados con compuestos de tipo CF_4 , $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$, $\text{CF}_3\text{-CCl}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$, $\text{CF}_3\text{CH=CHCF}_3$ y $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ y no es de mucho interés profundizar en su identificación [103].

Las características previamente mencionadas son algo común para $\text{TFA/TiO}_2 = 2, 4, 6$, sin embargo, a medida que se aumenta la cantidad de TFA se presentan leves diferencias en cuanto a la intensidad de las bandas y a la forma de las señales en algunos casos. En primer lugar, la banda correspondiente al estiramiento asimétrico de los grupos carbonilo en 1633 cm^{-1} contiene un pequeño hombro que va disminuyendo su intensidad a medida que aumenta la cantidad de TFA, indicando que se va perdiendo la condición de coordinación bidentada, igualmente ocurre con el hombro a los 1155 cm^{-1} . De forma similar, en la señal a los 1450 cm^{-1} aparece un hombro que es más definido en la condición de $\text{TFA/TiO}_2 = 6$, lo cual está relacionado con que la coordinación de tipo bidentada de los grupos trifluoroacetato con los átomos superficiales de titanio incrementa su grado de simetría [97]. Por último, es de resaltar la disminución de la banda característica de los grupos -OH presente a los 3174 cm^{-1} a medida que aumenta la relación TFA/TiO_2 , debido a la clara sustitución de estos grupos por los carboxilatos asociados al ácido trifluoroacético como se explicó previamente.

Mediante esta técnica de caracterización fue posible demostrar el éxito de la modificación superficial de las nanopartículas de TiO_2 mediante el uso de ácido trifluoroacético. Además, se

logró identificar características adicionales referentes a la manera en la que se presenta el material, que en este caso es una forma hidratada desordenada de TiO_2 .

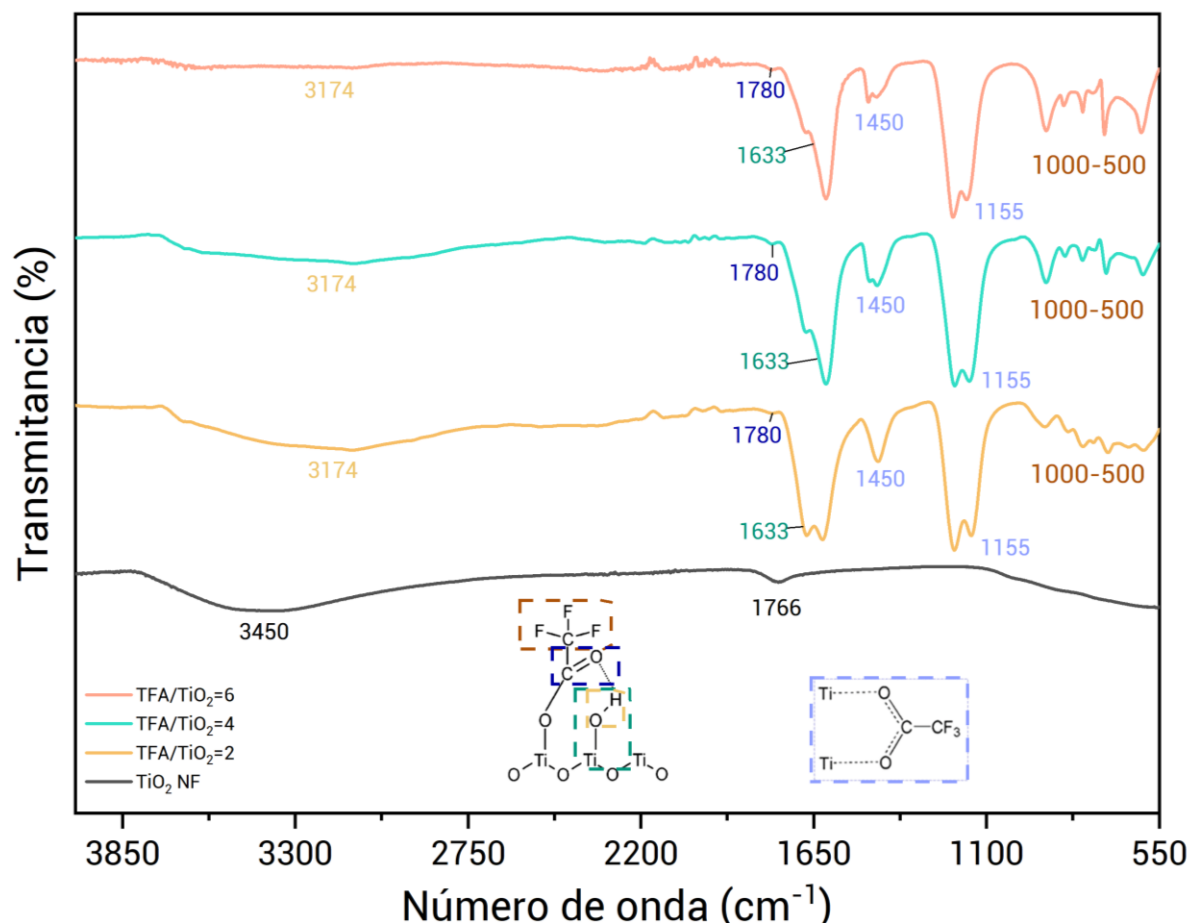


Figura 11. Espectro de infrarrojo de las nanopartículas de TiO_2 sin funcionalizar y funcionalizadas a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas con diferentes relaciones de TFA y TiO_2 .

Finalmente, para tomar una decisión acerca de los parámetros experimentales que se seguirán teniendo en cuenta para la modificación superficial, se hicieron variaciones en la temperatura y tiempo de funcionalización. De acuerdo con esto, evaluaron temperaturas de $90\text{ }^\circ\text{C}$, $130\text{ }^\circ\text{C}$ y $170\text{ }^\circ\text{C}$, y tiempos de 0.5 horas, 1 hora y 2 horas. Esto se puede observar en las **Figura 12a** y **12b** respectivamente. Para el caso de la temperatura, se presenta un mejor resultado a los $130\text{ }^\circ\text{C}$, ya que el gel es traslúcido, pero tampoco alcanza una viscosidad tan elevada como el de $170\text{ }^\circ\text{C}$. A $90\text{ }^\circ\text{C}$ se observa que el material no alcanza a completar la modificación superficial porque no queda traslúcido. En el caso del tiempo de funcionalización, se destaca que es beneficioso llevar a cabo el proceso durante 2 horas, puesto que este es el punto mínimo en el que el material logra funcionalizarse por completo. De acuerdo con esto, se determina que en los análisis presentados a

continuación se usan muestras funcionalizadas a 130 °C por 2 horas y con una relación TFA/TiO₂=6.

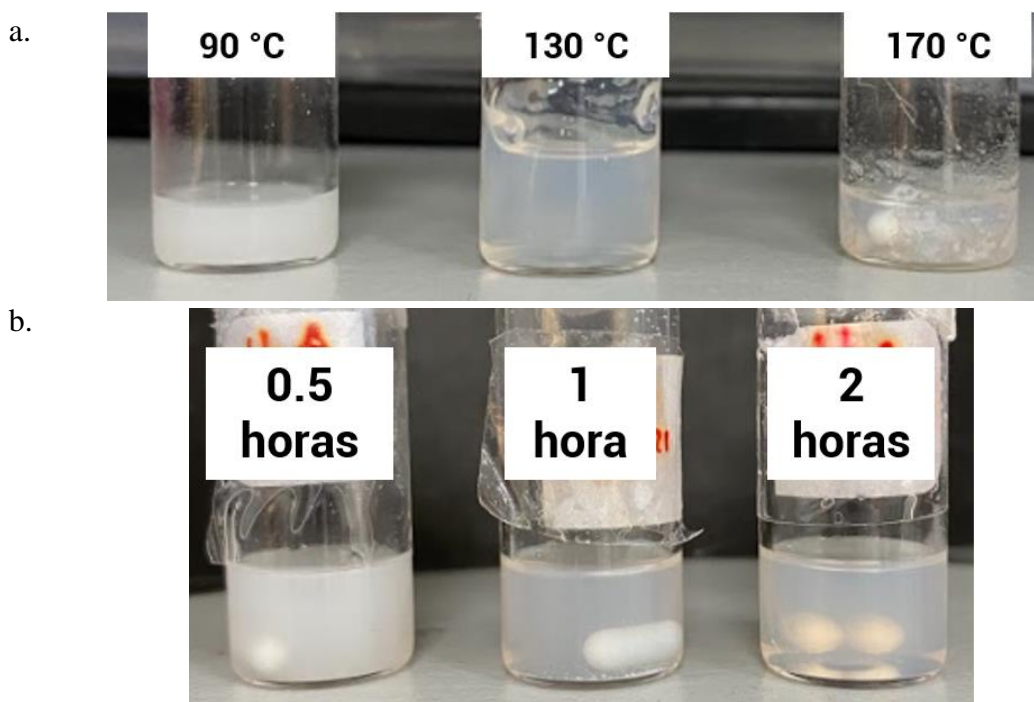
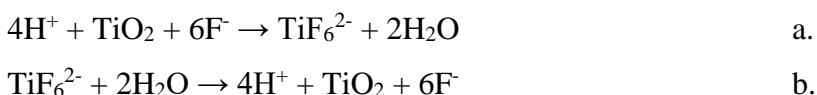


Figura 12. Variaciones en los parámetros del proceso de modificación superficial con, a. diferentes temperaturas y tiempo fijo de 2 horas, b. diferentes tiempos y temperatura fija de 130 °C.

5.2 Naturaleza de las TiO₂ nps

Las naturaleza y tamaño de las TiO₂ nps fueron estudiadas a partir de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. En la **Figura 13** se representan los patrones de difracción de las nanopartículas de TiO₂ sin funcionalizar (TiO₂ NF), del mismo material funcionalizado con una relación de TFA/TiO₂=6, y también el patrón de referencia de la fase anatasa de este material. En primer lugar, cabe resaltar el cambio en la cristalinidad del material al someterlo a un proceso de modificación superficial. Las bandas correspondientes al material sin funcionalizar no están identificadas pero se asocian a una forma hidratada desordenada del TiO₂ [96], la cual se deriva de la ruta de síntesis hidrolítica a baja temperatura usada para obtener este material. El proceso de síntesis se desarrolló a temperatura ambiente y sin aditivos, lo cual impide la formación de una estructura completamente cristalina. De forma contraria, al funcionalizar el material se obtiene una estructura cristalina que coincide con la fase anatasa del TiO₂ (tetragonal), en donde claramente se pueden asociar a los picos obtenidos los planos (101), (004), (200), (105), y (213), los cuales son

característicos de esta fase, al igual que sus respectivas intensidades tal como se aprecia en la **Figura 13**. La intensidad del pico correspondiente a la dirección (101) es mayor respecto a los demás debido a que hay una mayor periodicidad del arreglo de átomos en esta dirección preferencial. Normalmente la obtención de la fase anatasa del TiO_2 depende en gran medida del uso de altas temperaturas (cercasas a los $500\text{ }^\circ\text{C}$), elevados tiempos de reacción y de agentes químicos especializados [105], [96]. Sin embargo, para este caso la existencia de TiO_2 anatasa es una señal clara de los efectos del proceso de funcionalización del material sin necesidad de recurrir a parámetros de proceso incompatibles con las metodologías viables para el escalamiento. Esto se confirma con el reporte de Y. Li y sus colaboradores [106], en donde demuestran que la transformación de TiO_2 amorfo a fase anatasa es posible a bajas temperaturas o a temperatura ambiente en presencia de un medio que contenga H^+ . Lo anterior se evidencia en las reacciones de la **Ecuación 2**, las cuales describen el proceso de modificación superficial con este tipo de ácidos orgánicos [107]. A partir de estas ecuaciones algunos autores dan otra explicación a la formación de la fase anatasa desde el material amorfo, y es que los iones F^- adheridos a la superficie de los átomos de titanio promueven un proceso de disolución y recristalización [108].



Ecuación 2. Reacciones de a. Disolución, b. Recristalización.

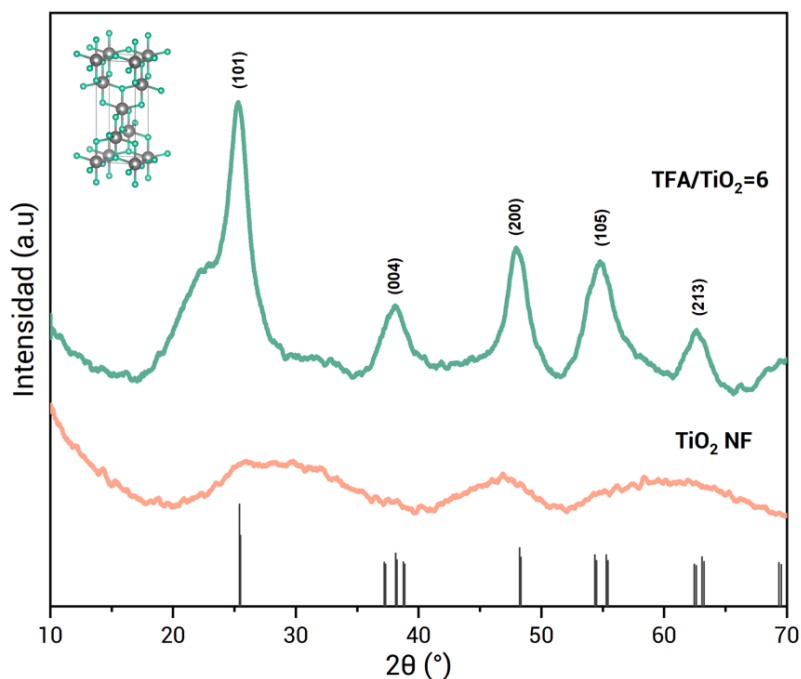


Figura 13. Patrones de DRX de TiO_2 nps funcionalizadas y sin funcionalizar.

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), fue posible estudiar el efecto de la funcionalización en la cristalinidad de las partículas tal como lo confirma la caracterización por difracción de rayos X. También se logra resaltar desde otra perspectiva la importancia de esta modificación en la mitigación de la aglomeración de las nanopartículas, lo cual influye en su estabilidad al momento de preparar una dispersión coloidal.

En la **Figura 14 a** se observa la imagen para las nanopartículas recién sintetizadas o sin funcionalizar, en la cual se aprecian aglomerados significativos, lo cual se debe a la baja afinidad de este material con el solvente. Esto sirve como justificación para lo observado en la **Figura 7**, en donde el material se observa precipitado. Así mismo, en la misma imagen no se aprecian zonas con planos cristalinos que ratifiquen la cristalinidad del material a comparación de la muestra funcionalizada tal como se observa en las **Figura 13** y **Figura 14b**. Esta última imagen corresponde a la del material sin funcionalizar y se logra apreciar que las partículas toman una forma esférica, poseen planos cristalinos definidos y están inmersas en una red amorfa interconectada. Al aplicar la herramienta de Fast Fourier Transform en el software DigitalMicrograph™, fue posible determinar que parte de las distancias interplanares (d_{hkl}) se aproximan en promedio a los 3.723 Å que corresponde al plano <101> de la fase anatasa del TiO₂. Lo anterior coincide con lo visto en el patrón de difracción de rayos X, en donde se aprecia claramente la existencia únicamente de fase anatasa para el material modificado superficialmente. En la **Figura 14c**, se sigue confirmando la presencia de una red amorfa rodeando a las partículas gracias a que predominan diferentes anillos difusos en el patrón de difracción. Dicha red puede originarse gracias a los subproductos implicados en el proceso de síntesis del material, ya que como lo muestra la Ecuación 1, la adición de NaOH para la regulación del pH de síntesis hace que, junto al HCl remanente, se formen sales como NaCl, de las cuales, a pesar de que se hagan numerosos lavados para su eliminación, quedan restos mínimos. La red amorfa puede eliminarse al realizar tratamientos térmicos a temperaturas elevadas, sin embargo, esto impediría la estabilidad de la dispersión de las TiO₂ nps en solventes como el etanol. Adicionalmente, mediante esta técnica de caracterización se determinó que el rango de tamaños de las nanopartículas está entre 2 y 7 nm, en donde la moda se encuentra alrededor de los 4.696 ± 0.922 nm, como se observa en la **Figura 14d**. Esto es positivo para la aplicación en dispositivos fotovoltaicos, ya que se requiere formar una capa lo más compacta posible, y esto es factible si se tienen partículas lo suficientemente pequeñas.

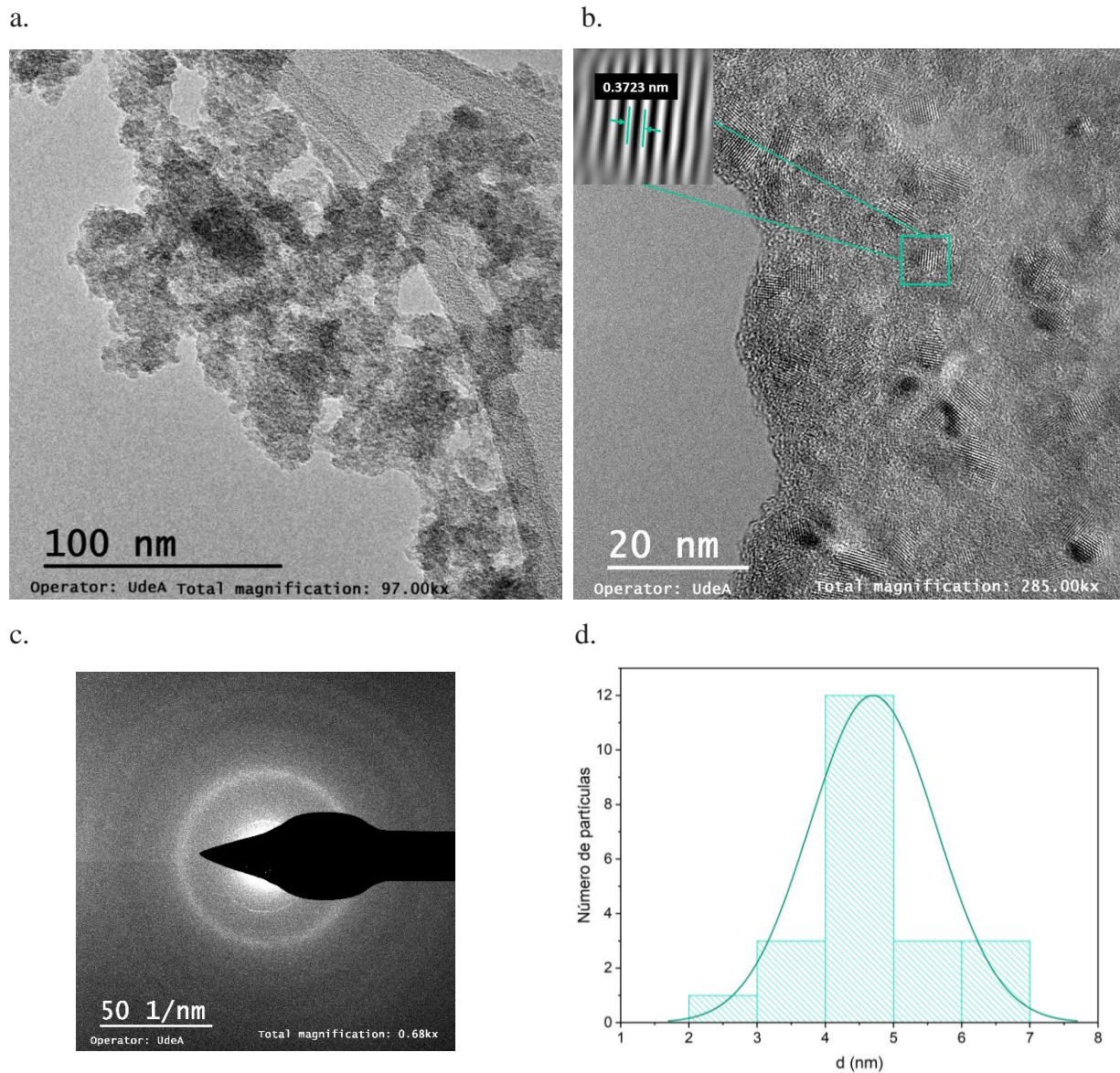


Figura 14. Análisis de TEM de a. las nanopartículas sin funcionalizar b. las nanopartículas funcionalizadas con una relación TFA/TiO₂=6 a 130 °C por 2 horas, d. patrón de difracción que confirma la naturaleza de las TiO₂ nps, d. distribución de tamaños de partícula.

En la **Tabla 5** se reportan los tamaños de 22 partículas con su respectivo volumen y área superficial (SA), con lo cual se puede construir un gráfico de la relación entre área superficial y tamaño de partícula versus el diámetro de partícula (**Figura 15**). El área superficial determinada con el modelo de Sauter tiene un ajuste adecuado a un polinomio de grado 6.

Tabla 5. Cálculos para determinar el área superficial de las nanopartículas.

d (nm)	Volumen (nm³)	SA (nm²)	SA/Volumen (nm⁻¹)
2,934	13,231	483,367	36,532
3,707	26,667	382,667	14,350
3,707	26,667	382,667	14,350
3,977	32,935	356,664	10,829
4,093	35,890	346,594	9,657
4,170	37,963	340,165	8,960
4,170	37,963	340,165	8,960
4,170	37,963	340,165	8,960
4,324	42,338	328,021	7,748
4,479	47,036	316,714	6,733
4,479	47,036	316,714	6,733
4,479	47,036	316,714	6,733
4,479	47,036	316,714	6,733
4,556	49,515	311,337	6,288
4,788	57,462	296,268	5,156
4,942	63,202	287,013	4,541
5,368	80,990	264,241	3,263
5,869	105,833	241,697	2,284
5,869	105,833	241,697	2,284
6,023	114,406	235,502	2,058
6,178	123,450	229,604	1,860
6,564	148,052	216,109	1,460

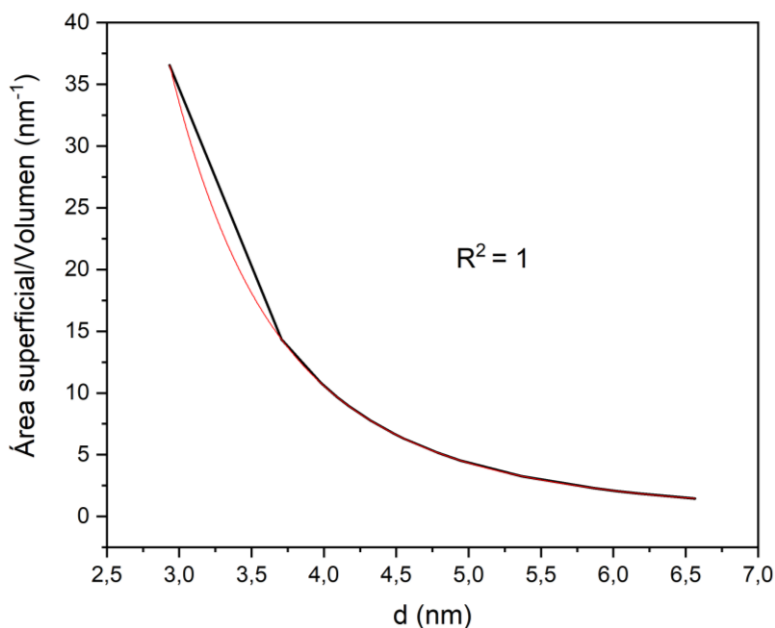


Figura 15. Gráfico de la relación entre el área superficial y tamaño de partícula contra el diámetro de partícula.

Se puede observar un crecimiento ajustado a función polinómica de la relación SA/Volumen a medida que el tamaño de partícula disminuye. Cuando las partículas poseen un menor tamaño, tendrán una mayor superficie expuesta al medio en el que estarán dispersas y existirá un mayor poder de solvatación.

5.3 Obtención de dispersiones coloidales estables en el tiempo

Como se mencionó en análisis previos, es necesario emplear material modificado superficialmente para obtener dispersiones coloidales. Por esta razón se dispersó en etanol anhidro el material en polvo funcionalizado con relaciones de TFA/TiO₂=2, 4, y 6. A partir de estas dispersiones se logra complementar el análisis hecho mediante FTIR (**Figura 11**), ya que a medida que aumenta la relación de funcionalización, aumenta la homogeneidad y estabilidad de la tinta (**Figura 16**). La razón de esto es precisamente la existencia de grupos trifluoroacetato coordinados de forma bidentada a la superficie de las nanopartículas. La coordinación es mucho más efectiva al tener una relación de TFA/TiO₂=6, por lo que se toma la decisión de hacer uso preferencial de dispersiones con polvos de TiO₂ con esta relación para la fabricación de dispositivos.

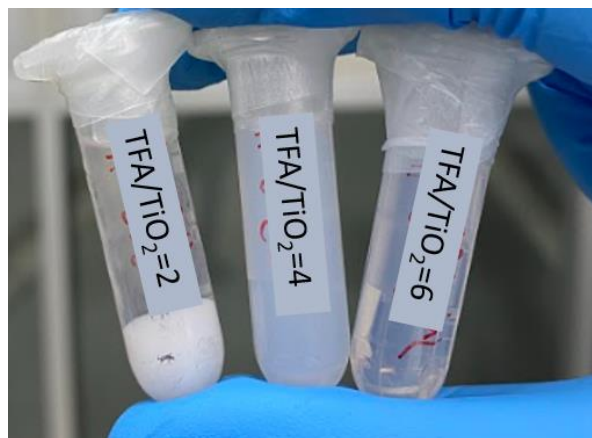


Figura 16. Aspecto de las dispersiones con diferentes relaciones de TFA/TiO₂ etanol anhidro.

En la **Figura 17**, se muestran imágenes de una dispersión de TiO₂ nps de 5 mg/mL en etanol anhidro, la cual obtuvo el mejor desempeño en dispositivos como se mostrará en secciones posteriores. Allí se tiene la misma dispersión registrada en periodos de tiempo de 1, 7 y 30 días (**Figura 17 a, b, c**), y se logra evidenciar la estabilidad que ésta posee en el tiempo ya que no se presentan precipitados visibles. De igual manera en la (**Figura 17d**), se confirma el carácter dispersión coloidal de la tinta gracias a que se aprecia el efecto Tyndall por la dispersión del haz de luz dirigido al vial.

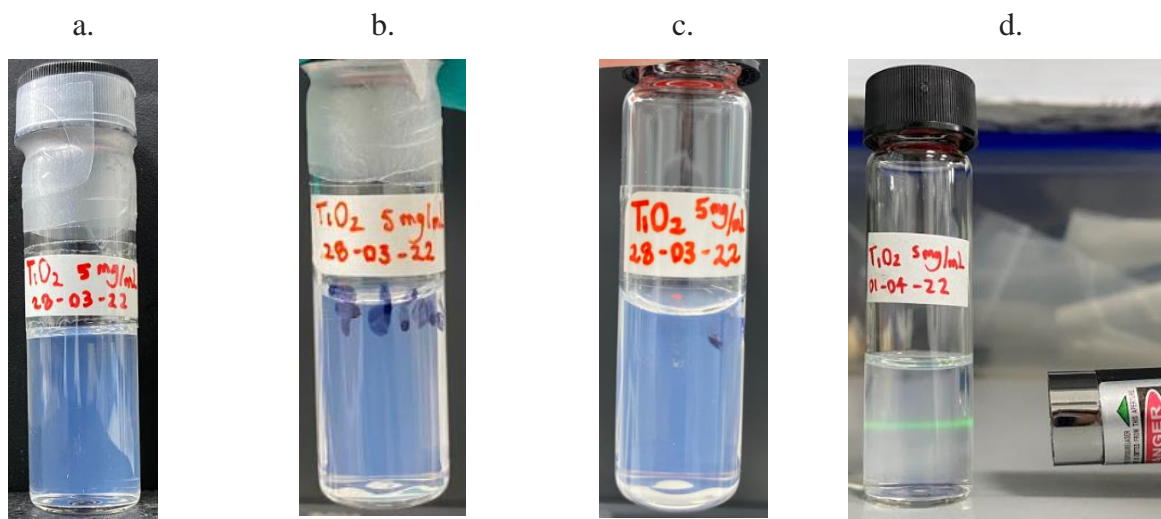


Figura 17. Dispersiones coloidales de TiO₂ nps 5mg/mL preparadas después de, a. 1 día, b. 7 días, c. 30 días, d. Efecto Tyndall en la tinta.

A pesar de que de forma cualitativa se perciba la estabilidad de las dispersiones, mediante la técnica de dispersión dinámica de luz fue posible comprender el cambio en el radio hidrodinámico de las

TiO₂ nps en el tiempo. En la **Tabla 6** se reporta los valores de diámetro hidrodinámico e índice de polidispersidad para las tintas de TiO₂ nps preparadas después de 1, 7 y 30 días. Con la información registrada en esta tabla se observa el incremento de radio hidrodinámico con el paso de tiempo, es decir que aumenta el tamaño de los posibles aglomerados que se pueden estar formando, aclarando que entre las diferentes edades estos valores no difieren significativamente. Los valores del índice de polidispersidad (PDI) son una señal de la heterogeneidad de la muestra en base al tamaño de partícula [109]. De acuerdo con la norma ISO 22412:2017, los valores de PDI superiores a 0.7 demuestran que existe una distribución amplia de tamaños. Para este caso, el PDI es inferior a este valor y la muestra cuenta con una distribución prácticamente monomodal. En la **Figura 18a** se muestran las distribuciones de tamaños para las diferentes edades. No obstante, esta medida no es un indicativo fiel del tamaño de partícula real del material, ya que aquí se tiene en cuenta la capa dipolar adherida a la superficie de las partículas en el momento en que se dispersan en un solvente, y también, como se mencionaba anteriormente, el tamaño de los agregados presentes en la tinta. Por esta razón el tamaño de partícula del TiO₂ es el obtenido mediante análisis TEM (Figura 14c) en donde únicamente se mide el núcleo inorgánico. A pesar de esto, las medidas del diámetro hidrodinámico obtenidas por DLS son de utilidad para tener una noción de la conformación y tamaño de aglomerados en la dispersión a lo largo del tiempo, por lo que se recomienda hacer uso de este tipo de dispersiones en dispositivos inmediatamente después de ser fabricadas. Esto es porque es necesario seguir contando con la formación de una capa compacta y delgada.

Tabla 6. Diámetros hidrodinámicos e índices de polidispersidad de las TiO₂ nps en diferentes edades.

Edad (días)	Diámetro hidrodinámico (nm)	PDI
1	78.650	0.284
7	96.500	0.243
30	103.100	0.228

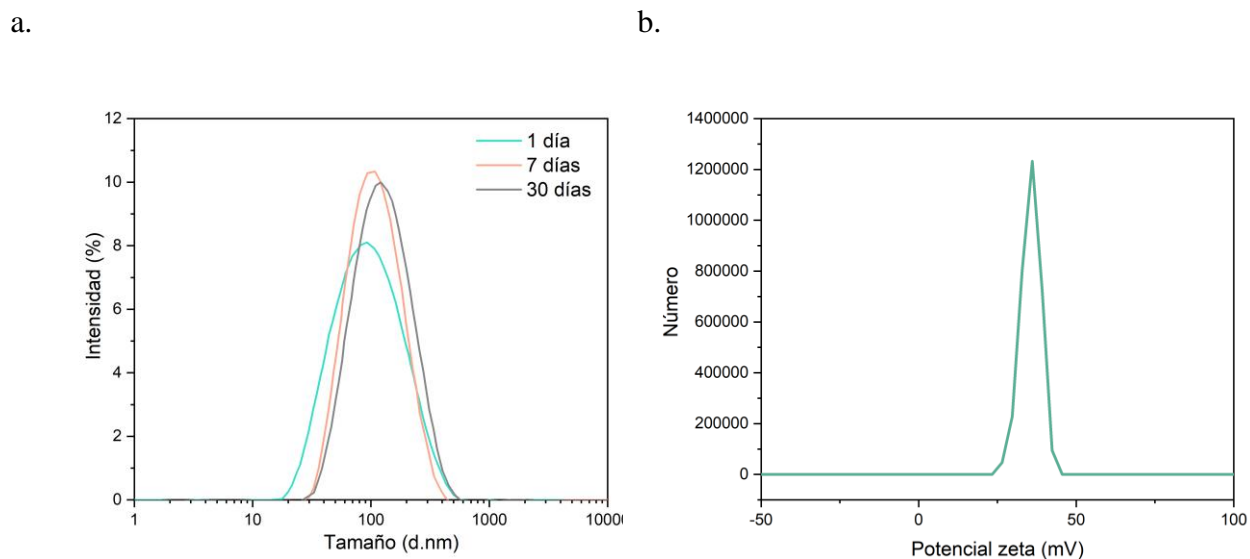


Figura 18. Análisis mediante dispersión dinámica de luz, a. dispersión electroforética de luz en diferentes edades de la dispersión de TiO_2 nps, b. potencial z de las TiO_2 nps.

Por otro lado, es posible tener una noción de la estabilidad de esta tinta con la medida de la carga eléctrica efectiva en la superficie de las TiO_2 nps dispersas en etanol anhidro y agua. Estas nanopartículas se encuentran rodeadas de cargas positivas de +35.54 mV a un valor de pH de 6.5. La estabilidad de la dispersión sugerida anteriormente se explica por la presencia de iones H^+ y de aniones F^- , que a pesar de que convivan en un mismo entorno, puede que no se alcance una completa neutralidad que dé lugar a la aparición de precipitados. Esto es posible porque el flúor es un elemento poco polarizable [110] debido a su pequeño tamaño y a lo compactos que se encuentran sus electrones, por lo que los cationes simplemente se encargan de cargar positivamente a la superficie de las nanopartículas [111]. El valor de potencial z obtenido para este caso es un indicativo de la estabilidad de la dispersión, puesto que se obtuvo un resultado de potencial que supera a los valores típicos para dispersiones con poca tendencia a precipitarse (valores menores a -30 y mayores que +30) [112]. Gracias a esto se puede establecer una relación con la caracterización cualitativa de la estabilidad de las dispersiones durante un mes y adicionalmente se logra predecir la estabilidad de la dispersión por mucho más tiempo sin la aparición de precipitados en la tinta.

5.4 Aplicación de las dispersiones de TiO₂ nps en dispositivos

Una vez se tiene una dispersión coloidal estable de TiO₂ nps, se procede a evaluarlas para la posterior aplicación en celdas solares invertidas de perovskita MAPbI₃. Con este propósito, se comienza con la fabricación de capas por spin coating sobre perovskita para su caracterización morfológica, de compatibilidad y de propiedades ópticas. La información adquirida con esas medidas será de gran utilidad para respaldar los resultados obtenidos en las celdas solares fabricadas, tal como se mostrará al final de esta sección.

5.4.1 Análisis morfológico

A partir de medidas por microscopía de fuerza atómica (AFM), se determina la morfología y rugosidad. Para ello se fabricaron capas por spin coating en modo dinámico, a 4000 rpm, 4000 rpm/min por 30 segundos con 40 uL para las capas de MAPbI₃ 27% wt y 60 uL para las capas de TiO₂ y PCBM. Se realizaron variaciones en las capas de ETL teniendo en cuenta la influencia de la concentración de la tinta de TiO₂ nps, en donde se miden capas fabricadas con dispersiones de 5, 10 y 20 mg/mL. Al mismo tiempo se estudia la influencia del tratamiento térmico aplicado, para lo cual se fabrican capas con recocido independiente, en conjunto y sin recocido. En el caso del recocido independiente, a la perovskita se le hace un proceso de recocido a 110 °C por 10 minutos y luego a la capa de TiO₂ se le hace otro proceso de recocido a 80°C por 10 minutos. El recocido en conjunto implica que se depositen las capas de perovskita y TiO₂ e inmediatamente a ambas se les realice un recocido a 110 °C por 10 minutos. Adicionalmente se tiene en cuenta el estudio de la morfología y rugosidad de MAPbI₃ + PCBM con fines comparativos.

Por último, se estudian los mismos parámetros, junto con la función de trabajo para diferentes arreglos de ETLs en diferente orden como se explica a continuación:

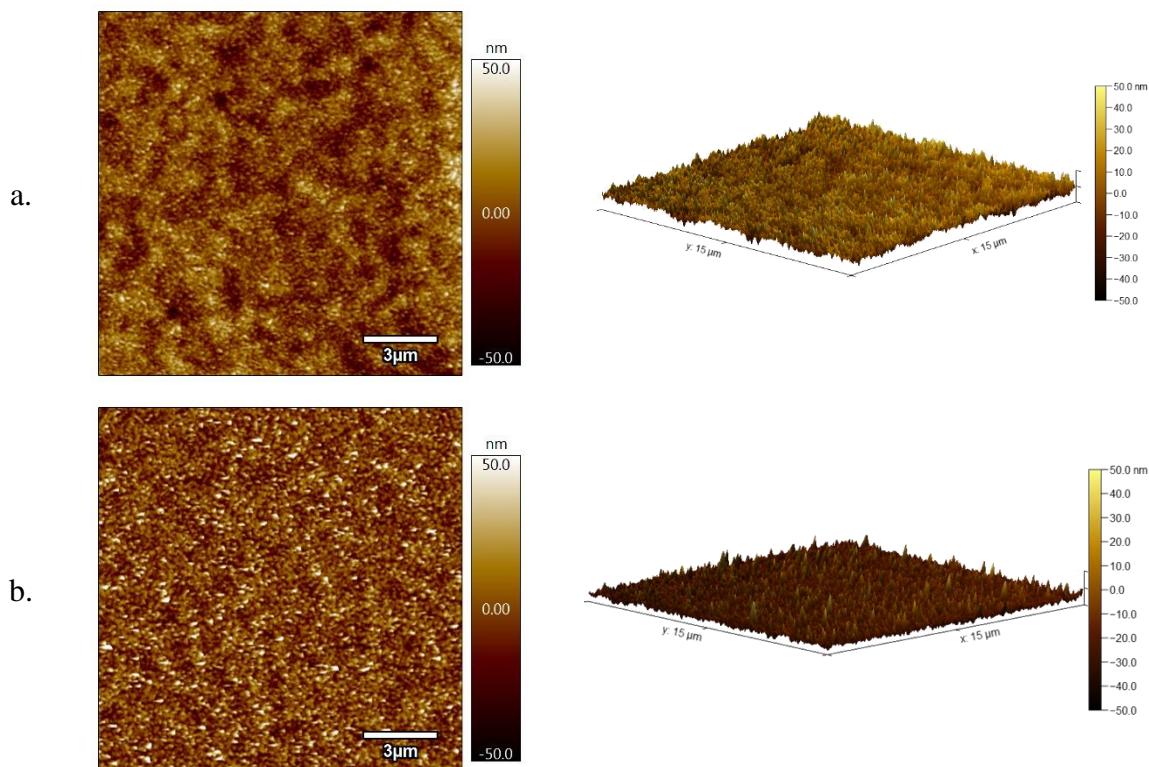
-MAPbI₃/C₆₀/TiO₂

-MAPbI₃/TiO₂/C₆₀

Las condiciones para la fabricación de las capas de PCBM y C₆₀ se detallan en la sección de metodología.

En la **Figura 19**, se ilustran las imágenes de AFM que evidencian las diferencias topográficas de las películas de TiO₂ fabricadas con dispersiones de diferentes concentraciones y con tratamiento térmico independiente, cuyos espesores varían entre los 80 y 90 nm. Las rugosidades medias cuadráticas de estas películas son 11.47, 8.673, 8,108, y 5.148 nm para las películas de MAPbI₃,

TiO₂ 5 mg/mL, TiO₂ 10 mg/mL, y TiO₂ 20 mg/mL respectivamente. Es de resaltar en primer lugar la diferencia que se presenta entre la capa de perovskita y las de TiO₂ en todas las concentraciones, evidenciando que existe una cobertura efectiva de la ETL. Esta capa logra cubrir en gran medida los huecos que tiene la perovskita, los cuales son de aproximadamente 30 nm de profundidad. Una evidencia de ello es que el valor de rugosidad de la perovskita supera en gran medida a los de las ETLs en todas sus concentraciones. Esto es una ventaja, ya que se minimizaría la posibilidad de que se dé una migración iónica desde el electrodo de plata hacia la perovskita provocando una reacción indeseada que conduzca a la degradación del dispositivo [29]. Análogamente, las **Figura 19 b, c y d** revelan leves diferencias morfológicas entre sí, pero se logra apreciar en sus imágenes en 3D correspondientes la transición hacia un aspecto más suave. Esto se confirma con las rugosidades mencionadas anteriormente, ya que a medida que aumenta la concentración de la dispersión de TiO₂ usada, disminuye este valor. Esto se asocia al hecho de que la mayor cobertura se alcance con la tinta de mayor concentración generando una capa un poco más gruesa sobre la perovskita que no alcanza a copiar en gran medida su morfología “rugosa”, como en el caso de la dispersión de 5 mg/mL. Tener películas de baja rugosidad es lo ideal, ya que se aseguraría un crecimiento adecuado del electrodo de plata subsecuente.



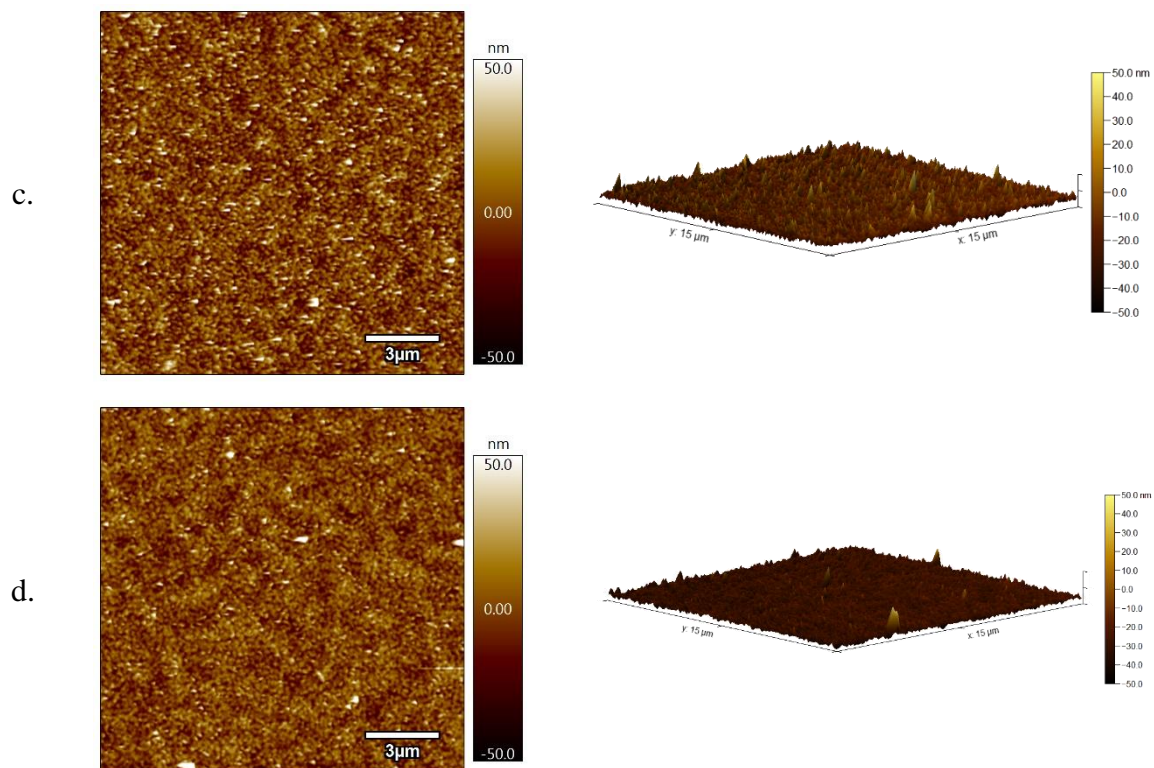
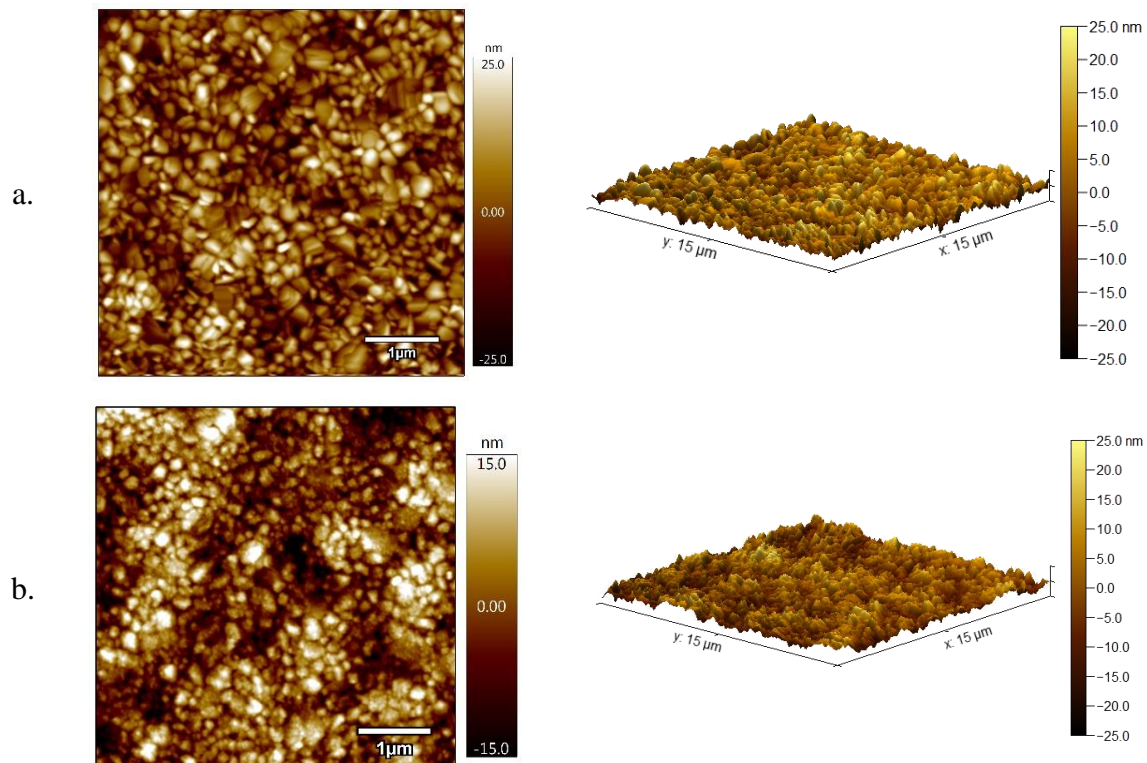


Figura 19. Imágenes de AFM de: a. MAPbI_3 , b. $\text{MAPbI}_3/\text{TiO}_2$ 5 mg/mL, c. $\text{MAPbI}_3/\text{TiO}_2$ 10 mg/mL, d. $\text{MAPbI}_3/\text{TiO}_2$ 20 mg/mL.

En otro orden de ideas, en la **Figura 20** se observan las imágenes de AFM de las capas fabricadas a partir de una dispersión de 5 mg/mL con diferentes variaciones en el tratamiento de recocido como se explicaba anteriormente. Las rugosidades de las capas son de 6.335, 6.277, 5.705, y 4.960 para las películas de MAPbI_3 , y MAPbI_3 con recocido independiente, en conjunto y sin recocido respectivamente. Es clara la influencia del tratamiento térmico dependiendo del modo en el que se realiza. En primera instancia, es común que todas las capas de la ETL no sean del todo uniformes debido a la presencia de huecos de más o menos 15 a 25 nm de profundidad, lo cual es perjudicial para el desempeño optoelectrónico al momento de construir un dispositivo completo. Sin embargo, es de gran importancia tener el conocimiento de la condición de procesamiento de capa más conveniente a la hora de depositar capas para la fabricación de celdas solares. En este sentido, es indudable que la capa sin recocido (**Figura 20d**) posee una morfología más homogénea y suave que las demás, y esto representaría una gran ventaja en cuanto ahorro de tiempo, energía y costos de procesamiento haciendo mucho más sencilla la fabricación del dispositivo. Por otra parte, las capa de TiO_2 con recocido independiente (**Figura 20b**) muestra una copia más fiel de la morfología

de la perovskita, y se observan además partes de mayor espesor que cubren una mayor área que en el resto de las variaciones. A esta característica se le suma que los granos se ven mucho más grandes que en el resto. En la Figura 20c se visualizan granos un poco más pequeños y se forman islas continuas en una mayor proporción del área medida, pero hay una distribución más homogénea de estas en la capa. La explicación a este tipo de formación de capas radica en que la temperatura hace que los granos de la perovskita aumentan su tamaño, entonces para el caso de la película de TiO_2 a la que se le hace un recocido posterior al de la perovskita (**Figura 20b**) se tendrá una apariencia más similar a esta de acuerdo a lo visto en la parte de la influencia de la concentración de las tintas de TiO_2 (Figura 19). De manera contraria, el efecto del recocido en conjunto demuestra que con el depósito de la ETL sin previo recocido a la perovskita inhibe el crecimiento de grano de ésta. Lo mismo ocurre con la perovskita de la **Figura 20d**.



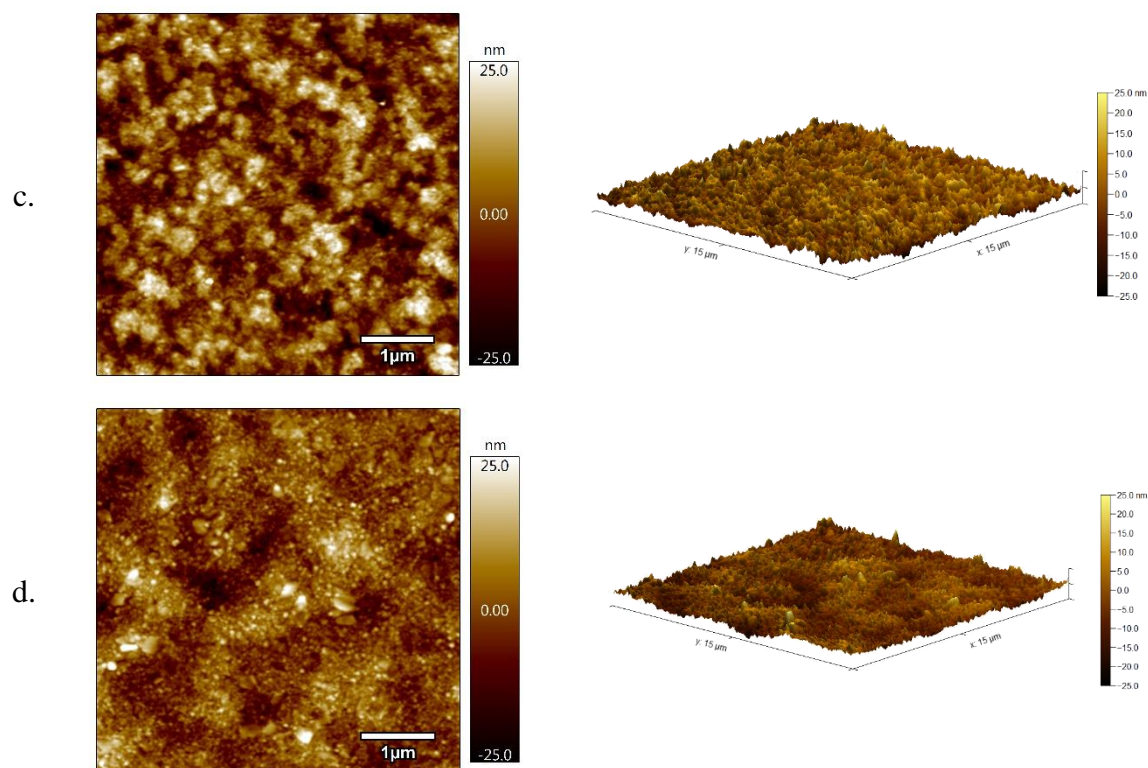


Figura 20. Imágenes de AFM de: a. MAPbI₃, y MAPbI₃ con capas de TiO₂ con tratamiento térmico b. independiente, c. conjunto, d. sin tratamiento térmico.

Las características morfológicas de las ETL constituidas a modo de bicapas sobre perovskita se observan en la **Figura 21**. Las rugosidades de estas capas son de 14.10, 12.65 y 15.17 nm para C₆₀, C₆₀/TiO₂ y TiO₂/C₆₀ respectivamente. De forma general se destaca que, respecto a las capas independientes, las bicapas poseen una menor rugosidad. Por otro lado, el C₆₀ se caracteriza por tener partículas redondas separadas que sobresalen alrededor de 50 nm, a diferencia de la bicapa de C₆₀/TiO₂ en la cual existe una mayor continuidad. Lo anterior tiene que ver con que el C₆₀ se deposita mediante evaporación térmica, lo cual permite constituir una capa sin defectos como los huecos. Adicionalmente, las morfologías de la capa orgánica sobre TiO₂ no tiene mucha variación en cuanto a la ETL orgánica individual como se ve en la **Figura 21 c**, lo cual se puede relacionar con la copia morfológica a la perovskita que se da por parte del TiO₂, logrando hacer que el crecimiento sea similar a cuando se deposita directamente sobre MAPbI₃.

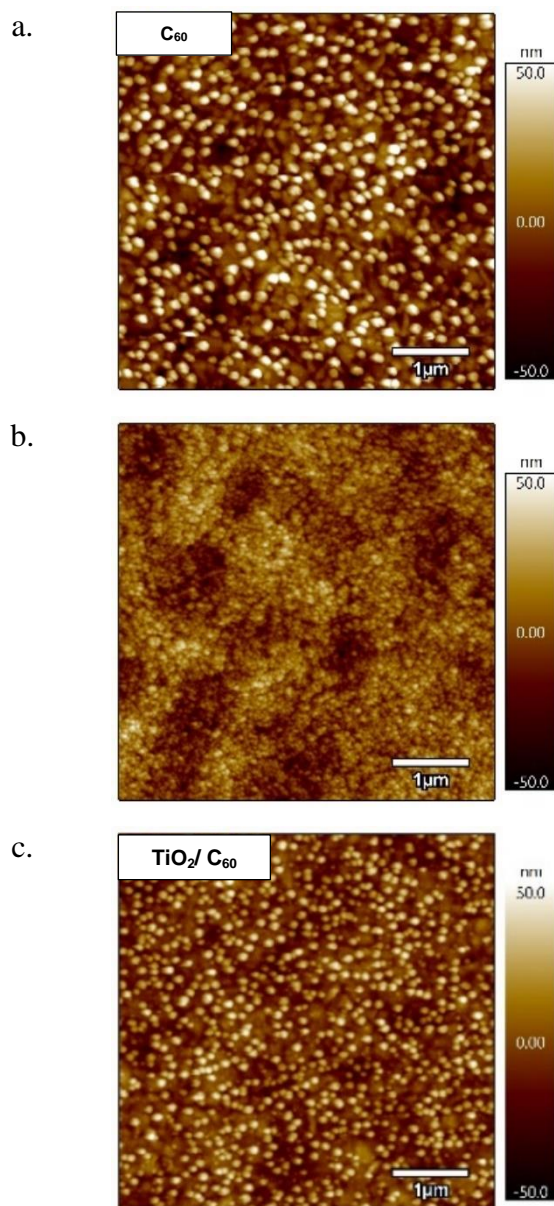


Figura 21. Imágenes de AFM de las diferentes bicapas de ETL.

En la **Figura A1** del anexo, se ilustran las imágenes de la distribución del potencial de superficie de las diferentes bicapas, y en la **Tabla 7** se registra información adicional obtenida mediante AFM respecto a la función trabajo de las capas independientes y en bicapa. De aquí se destaca que los valores de función trabajo aumentan en la bicapa de C₆₀/TiO₂ respecto a la capa de material orgánico de forma independiente. El caso contrario ocurre cuando se tienen arreglos de tipo TiO₂/material orgánico, ya que la WF es menor en comparación con el arreglo invertido y con las capas independientes.

Tabla 7. Valores experimentales de la función trabajo de los diferentes arreglos de ETLs.

Capa/ bicapa	WF (eV)
MAPbI ₃	5.3758
TiO ₂	5.4841
C ₆₀	5.0733
C ₆₀ / TiO ₂	5.5250
TiO ₂ / C ₆₀	5.0173

5.4.2 Compatibilidad de la dispersión con MAPbI₃

La compatibilidad de la dispersión de TiO₂ con perovskita MAPbI₃ se estudia mediante difracción de rayos X, en donde se busca que con la ETL no se modifique la red cristalina de la perovskita y que esta no se degrade. En el primer caso, la perovskita MAPbI₃ presenta orientaciones preferenciales a los 14.08°, 28.44°, 31.85°, 10.58°, y 43.19° cuyos planos son (110), (220), (310), (224), y (330) respectivamente [113]. Como se observa en la **Figura 22 a**, la red original de la perovskita no se ve alterada al depositar la ETL sobre ella, ya que conserva sus picos característicos previamente mencionados. Sin embargo, se alcanza a observar en la perovskita con y sin ETL un pequeño pico a los 12.68° correspondiente a la difracción del plano (001) del PbI₂. Se evidencia un leve aumento en la intensidad de este pico cuando se deposita la ETL, lo cual es un indicio de que el TiO₂ impacta negativamente la estabilidad del material absorbedor. La característica visual que presenta una perovskita degradada es la coloración amarilla (**Figura 22b**), la cual no se observa cuando se deposita TiO₂ sobre ella. Para este caso el único cambio en apariencia observado es una leve tonalidad verde amarilla (**Figura 22a**).

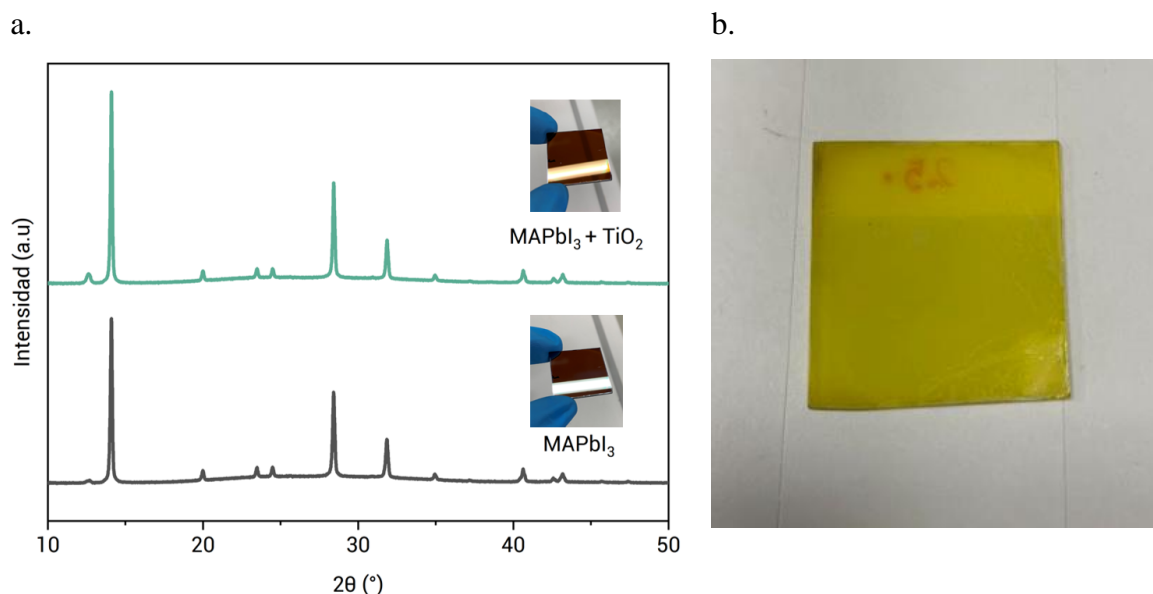


Figura 22. a. DRX de MAPbI₃ con y sin TiO₂, b. Película de MAPbI₃ degradada.

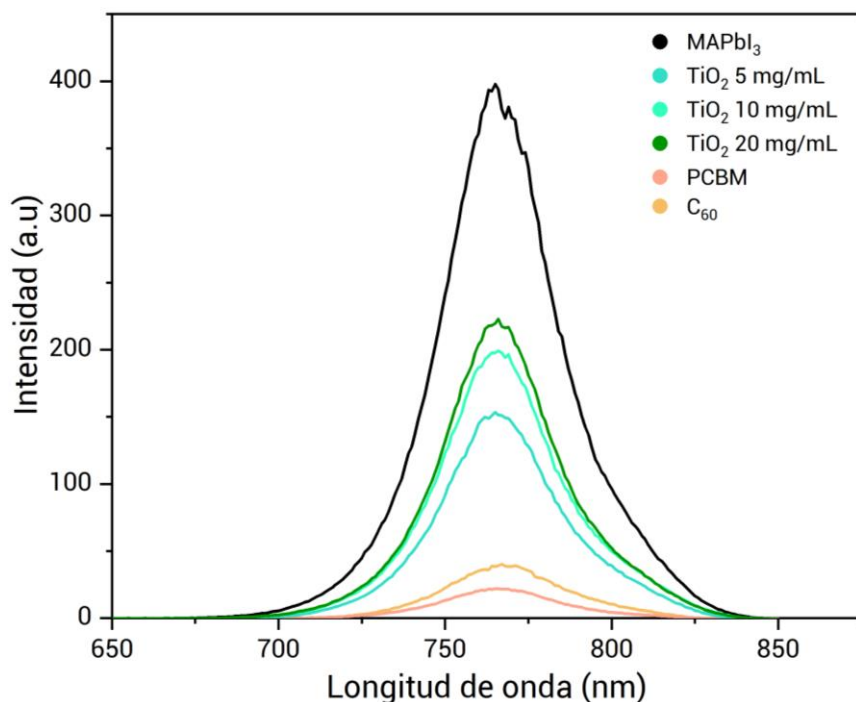
5.4.3 Caracterización optoelectrónica

Resulta de gran interés para este caso conocer las propiedades optoelectrónicas que van a explicar en gran medida el desempeño del material en un dispositivo completo. En primer lugar, en la **Figura 23a** se muestra el gráfico de fotoluminiscencia en estado estable para las capas de TiO₂ nps, PCBM y C₆₀ y a su vez, estos mismo materiales configurados en bicapas todos ellos depositados sobre una capa de perovskita. Para todos los casos se observa un pico de emisión por parte de la perovskita a ~776 nm. Allí se observa la dinámica de extracción de electrones, en donde se certifica la ocurrencia del fenómeno de *quenching* de la perovskita en presencia de las diferentes ETLs. Esto indica una caída en la densidad de portadores de cargas y por ende una capacidad de extracción de electrones desde el material absorbente, en donde mientras más baja sea la intensidad de la banda, mayor efecto de *quenching* se tendrá o, en otras palabras, ocurrirá una mayor tasa de recombinación no radiativa. En este sentido, se aprecia la capacidad superior de extracción del PCBM y del C₆₀, sin embargo, es de resaltar que hasta el momento la capa inorgánica que está en desarrollo ha logrado tener un nivel de extracción de carga significativo. Específicamente, la capa de TiO₂ en diferentes concentraciones exhibe una tendencia clara en donde a medida que esta disminuye, es más notable el *quenching*. La razón de este comportamiento es que la capa fabricada con la dispersión de mayor concentración no conforma una película tan compacta como se logra con la dispersión de 5 mg/mL. Esto además se correlaciona con los resultados de AFM expuestos

previamente en donde para la dispersión de 5 mg/mL, se logra una copia morfológica con una rugosidad superior a la de las demás concentraciones indicando una capa más delgada y compacta. Esta es una de las razones por las que se recomienda usar esta concentración a la hora de fabricar celdas solares, como se verá más adelante.

La **Figura 23b** muestra el espectro UV-vis de absorción de la película de MAPbI₃ sin y con ETLs de PCBM y TiO₂. Las intensidades de absorción aumentaron levemente cuando la perovskita está recubierta tanto con la ETL orgánica como con la inorgánica, siendo mayor para el TiO₂. Esto significa que las ETLs exhiben una capacidad de absorción adicional a la de la perovskita independiente. Sin embargo, la información brindada por esta misma técnica respecto a los valores de bandgap de los diferentes materiales da a entender que no se altera este valor de manera significativa en la perovskita. La diferencia mínima que se presenta entre estos valores está relacionada con la precisión de la medición en el equipo.

a.



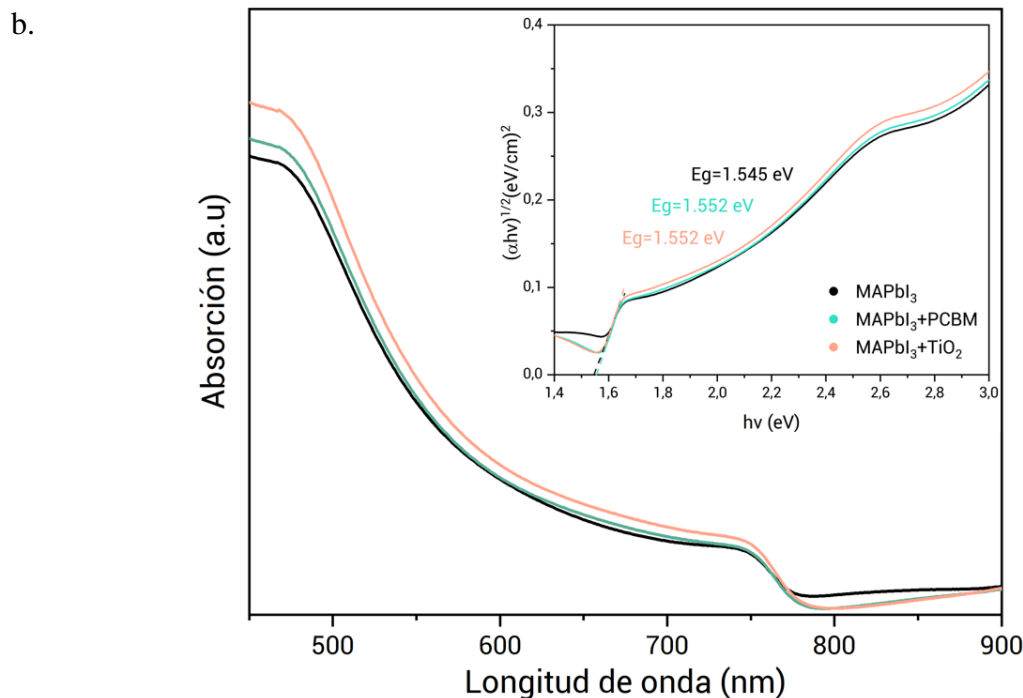


Figura 23. Caracterización de las propiedades ópticas, a. Espectro de fotoluminiscencia para MAPbI₃ independiente y con diferentes ETLs, b. Espectro de absorción UV-vis de la perovskita con y sin PCBM y TiO₂.

5.4.4 Desempeño del TiO₂ en dispositivos

Se fabrican celdas solares invertidas de perovskita con las dispersiones de TiO₂ obtenidas de acuerdo con lo descrito en la sección de metodología, para evaluar sus propiedades optoelectrónicas como corriente de corto circuito (J_{SC}), voltaje de circuito abierto (V_{OC}), factor de forma (FF) y eficiencia de conversión de potencia (PCE). Dentro de su evaluación se incluye el estudio de la influencia de diferentes parámetros de proceso en las propiedades optoelectrónicas para poder definir cuáles son las condiciones óptimas de fabricación de dispositivos con TiO₂ como capa transportadora de electrones. Por esto se decide estudiar el efecto de la concentración de las dispersiones TiO₂, del tiempo y temperatura de recocido y de la forma en llevar a cabo este tratamiento térmico. Finalmente se fabrican dispositivos con bicapas de TiO₂ y material orgánico como C₆₀.

De manera general, la conversión de energía solar en electricidad parte desde la transferencia de electrones fotogenerados en la interfaz perovskita/ETL. Inicialmente en la perovskita los electrones que son excitados con la radiación incidente son promovidos desde su estado basal a uno excitado

y son inyectados a la CB del TiO₂. Según el diagrama de bandas de la **Figura 24**, la banda mínima de conducción de la perovskita está por encima de la del TiO₂ y por ende las cargas pueden ser transferidas de forma efectiva [114]. Desde otra perspectiva, el alineamiento de bandas del TiO₂ y la perovskita hace que se genere un bloqueo efectivo de los huecos. Así mismo, se puede explicar el funcionamiento del TiO₂ como material transportador de electrones en celdas invertidas desde el punto de vista de su naturaleza cuando está acoplado con grupos trifluoroacetato. El acople de estos grupos mediante el mecanismo de adsorción química implica que la presencia de los átomos de flúor en la superficie de las nanopartículas reduzcan la concentración de vacancias de oxígeno en el TiO₂ que son inducidas al estar bajo iluminación UV [115], [72]. En detalle, cuando el TiO₂ está bajo radiación UV se forma un par electrón-hueco dejando un electrón libre en su banda de conducción y un espacio vacío con carga positiva que corresponde a la vacancia de oxígeno en la superficie del material. Se cree que el amplio carácter electronegativo del flúor ejerce una atracción sobre la densidad electrónica en los átomos de carbono y por esta razón, los CF₃ de los complejos de trifluoroacetato adsorbidos en la superficie del TiO₂ atraen a los electrones fotogenerados y se optimiza el transporte de carga [94].

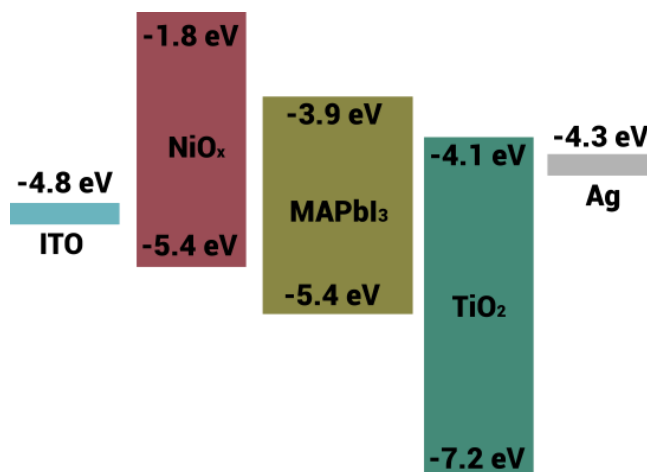


Figura 24. Diagrama de bandas energético de celdas solares p-i-n. Elaboración propia.

-Efecto de la concentración de las dispersiones de TiO₂ nps

Se fabrican celdas solares invertidas con dispersiones de TiO₂ nps de 5, 10 y 20 mg/mL en etanol anhidro para seleccionar la mejor concentración en términos del desempeño del dispositivo y compararla con la celda de referencia cuya ETL es PCBM. La **Figura 25a** muestra los diagramas de cajas para visualizar las estadísticas de los valores de los diferentes parámetros fotovoltaicos, de igual manera en la **Figura 25b** se visualizan las curvas I-V de los dispositivos, y en la **Tabla 8**

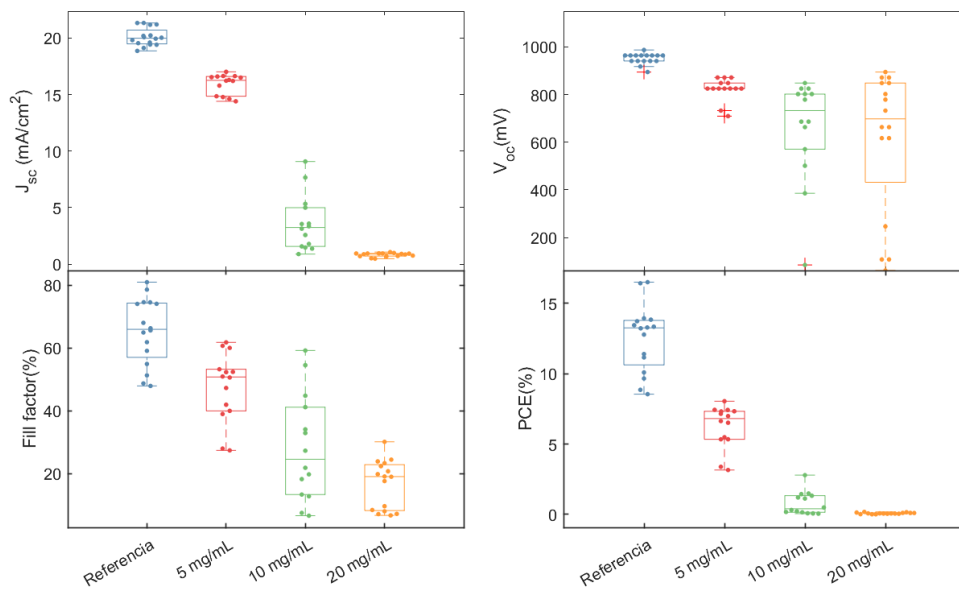
se reportan los valores específicos para los parámetros fotovoltaicos en la cual los valores entre paréntesis indican el mejor resultado. En general, es notable que existe un efecto de la concentración en el rendimiento de los dispositivos. Al aumentar la concentración de la dispersión de TiO₂ empleada para la ETL, disminuyen todos los parámetros fotovoltaicos, a excepción del voltaje que alcanza un valor comparable al obtenido con la concentración de 5 mg/mL. Sin embargo, la variabilidad de este parámetro para 20 mg/mL es muy elevada, por lo que únicamente se puede tener en cuenta para pocos dispositivos, en los cuales de acuerdo con los resultados expuestos en el análisis de AFM para las diferentes concentraciones, esto puede estar relacionado con que la capa conformada con una tinta de 20 mg/mL es un poco más gruesa. No obstante, el valor de V_{oc} máximo para la menor concentración es el mismo que para la concentración de 20 mg/mL y presenta menor variabilidad, lo cual es atribuible a la calidad de la cobertura al tener una capa más compacta y homogeneidad de la película. Esto último también explica la gran brecha que hay para los valores de J_{SC} , junto con el hecho de que los resultados de fotoluminiscencia explican la capacidad superior de extracción de carga por parte de la capa de la dispersión 5 mg/mL al presentar mayor quenching (**Figura 23a**). La diferencia en fill factor entre las tres concentraciones también se asocia a la calidad de la capa transportadora de electrones. Por otro lado, de acuerdo con las curvas I-V de la **Figura 25b**, hay una clara diferencia en la resistencia en serie (R_s) de los dispositivos, lo cual también afecta directamente el FF principalmente para los dispositivos con capas de 10 y 20 mg/mL, donde la R_s es mayor.

Si bien las celdas solares con TiO₂ de 5 mg/mL alcanzaron el mejor desempeño fotovoltaico, aún no se logra alcanzar valores cercanos a los de los dispositivos de referencia los cuales se caracterizan por presentar una histéresis casi nula, lo cual es muy característico de las celdas con PCBM como ETL [116]. Aún es necesario dilucidar lo referente a otros de los aspectos que influyen en la existencia de histéresis y en la obtención de parámetros fotovoltaicos competitivos. Entre estos se incluye el tema de las interfases perovskita/TiO₂ y migración iónica tanto en la perovskita como con el electrodo metálico y también la exploración de diferentes parámetros de escaneo al momento de hacer la medición [117].

Por último, cabe resaltar que la baja concentración da lugar a una menor variabilidad en los diferentes parámetros fotovoltaicos, lo cual es un indicativo de la reproducibilidad en el proceso de fabricación. Por esta y por las razones mencionadas se entiende que lo más adecuado es trabajar con la concentración de 5 mg/mL, y a partir de las capas que se fabriquen con dispersiones de esta

concentración serán el punto de partida para el estudio de otras variables del proceso como se verá a continuación.

a.



b.

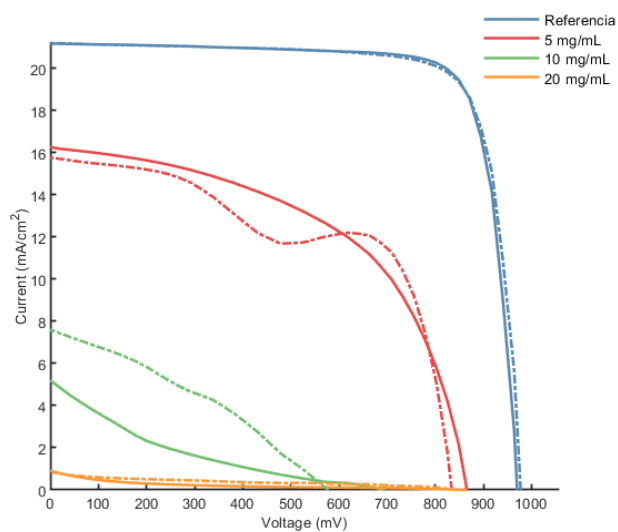


Figura 25. a. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para diferentes concentraciones de TiO₂, b. Curvas I-V.

Tabla 8. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares invertidas de perovskita para diferentes concentraciones de ETL.

Experimento	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Referencia	20.01±0.79 (21.17)	952.47±23.94 (964.04)	65.92±10.41 (80.91)	13.04±2.35 (16.52)
TiO ₂ - 5 mg/mL	16.29±0.89 (16.29)	848.38±23.13 (871.51)	50.60±6.24 (52.32)	6.52±0.94 (7.43)
TiO ₂ - 10 mg/mL	1.79±1.60 (5.33)	686.46±281.22 (686.46)	13.40±7.28 (13.40)	0.15±0.16 (0.49)
TiO ₂ - 20 mg/mL	0.72±0.27 (0.95)	778.99±386.62 (871.51)	8.51±95.09 (8.51)	0.05±0.02 (0.07)

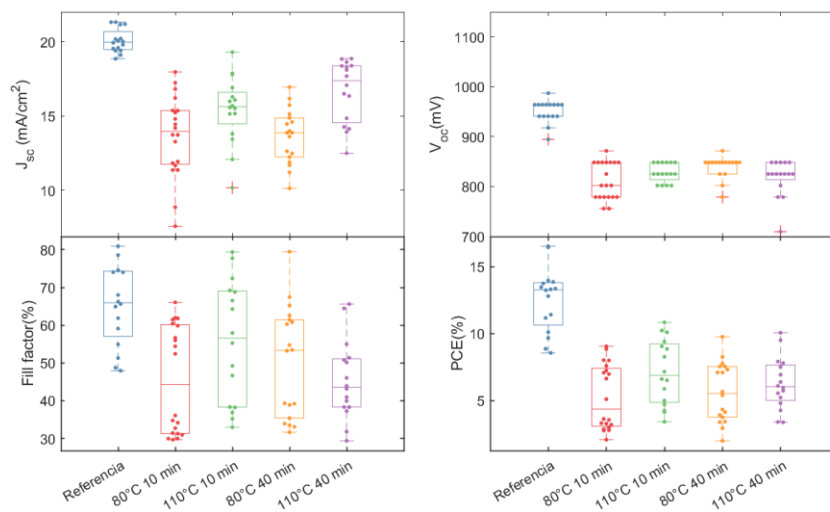
-Efecto de los parámetros del proceso: temperatura, tiempo y modo de recocido

Una vez seleccionada la concentración óptima de la dispersión de TiO₂ nps (5 mg/mL), se procede a fabricar dispositivos para estudiar la influencia de la temperatura y tiempo de recocido. Para ello se propone llevar a cabo el tratamiento de recocido a 80°C y 110°C, y a su vez tiempos de este tratamiento por 10 y 40 minutos. La **Figura 26a** y la **Tabla 9** exhiben las estadísticas para los diferentes parámetros fotovoltaicos, y la **Figura 26b** las curvas I-V respectivas. A partir de los resultados obtenidos se puede establecer que la temperatura de 80 °C por un tiempo de 10 minutos genera los parámetros optoelectrónicos más promisorios respecto a las demás condiciones evaluadas (**Tabla 9**). Esto es una gran ventaja puesto que es fundamental usar temperaturas de recocido del TiO₂ por debajo de las que se usan con MAPbI₃. Además, se logra dar un paso hacia protocolos de escalamientos más adecuados que implique ahorro de energía, tiempo y costo.

En cuanto a las curvas I-V obtenidas se puede destacar la notable histéresis en todas las celdas solares en comparación a los dispositivos de referencia. La causa de este fenómeno puede ligarse a la existencia de estados trampa por los defectos que se presentan en la capa de TiO₂, que de acuerdo a las imágenes de AFM expuestas previamente (**Figura 20**), a pesar de que se tenga una completa cobertura sobre la perovskita, aún persiste la aparición de zonas más oscuras producto de la copia de defectos como huecos presentes en la perovskita. También puede relacionarse con la recombinación de cargas en las interfases [88]. Por otra parte, las curvas I-V en la dirección de reverse (líneas punteadas) representativas para el TiO₂ presentan un formato inusual comparado con las curvas de celdas con PCBM, en el cual a determinados valores de voltaje disminuye el paso

de corriente en el dispositivo, dando a entender que hay una fuerte dependencia de la extracción de carga y el voltaje. Este efecto también cambia con las variaciones hechas en el tratamiento térmico, ya que por ejemplo al aumentar la temperatura de *annealing*, este formato de curva se normaliza en gran medida.

a.



b.

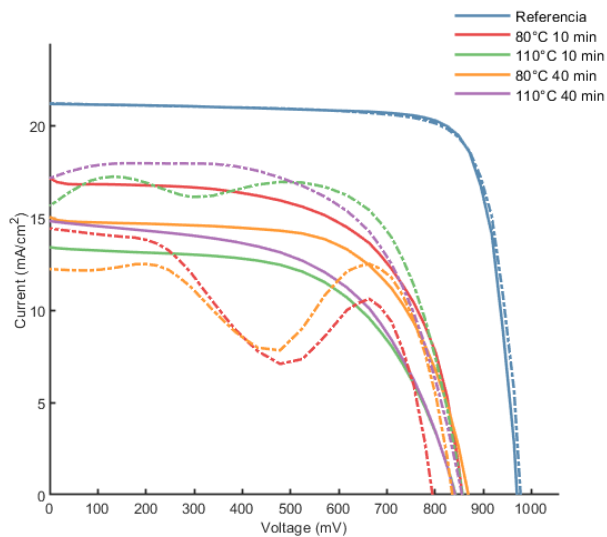


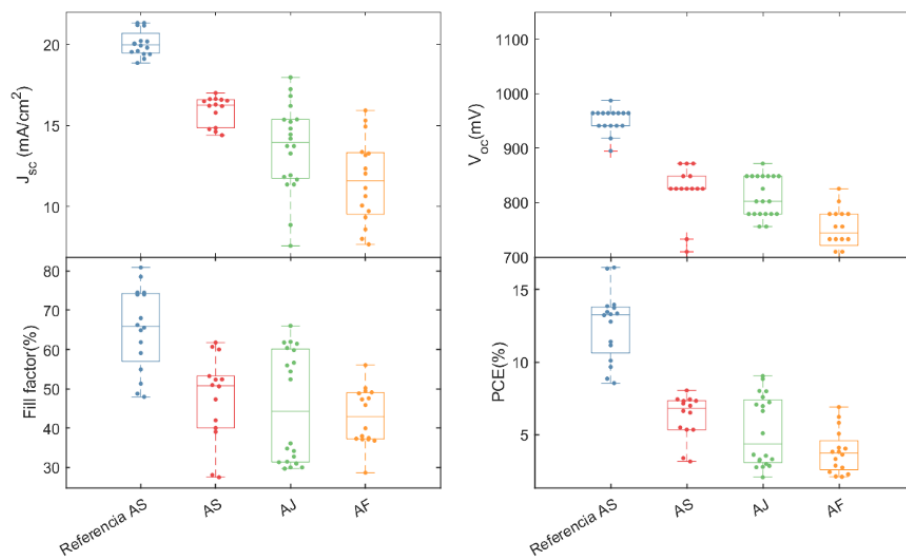
Figura 26. a. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para diferentes temperaturas y tiempos de recocido del TiO_2 , b. Curvas I-V.

Tabla 9. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares invertidas de perovskita para diferentes temperaturas y tiempos de recocido de ETL.

Experimento	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Referencia	20.01±0.79 (21.17)	952.47±23.94 (964.04)	65.92±10.41 (80.91)	13.04±2.35 (16.52)
110 °C-40 min	16.48±2.49 (14.85)	825.25±44.58 (848.38)	39.09±8.04 (54.97)	5.47±1.31 (6.92)
110°C-10 min	15.05±3.11 (13.43)	813.68±17.21 (848.38)	38.26±8.53 (57.91)	4.85±1.17 (6.60)
80 °C-40 min	14.60±1.80 (15.12)	848.38±28.59 (871.51)	53.44±11.31 (62.57)	7.09±1.77 (8.25)
80 °C-10 min	15.30±2.56 (17.25)	848.38±18.25 (848.38)	60.11±4.14 (61.79)	7.41±1.14 (9.04)

En las **Figura 27 a y b** se representan los resultados de las estadísticas de los parámetros fotovoltaicos y curvas I-V respectivamente, para las celdas con variación en la manera de llevar a cabo el tratamiento térmico, es decir, haciéndolo de manera independiente para la capa de perovskita y para la ETL, de manera conjunta, o sin recocido. Este tratamiento se lleva a cabo a 80 °C por 10 minutos para el caso del annealing en conjunto ya que fue la condición óptima. De igual manera en la **Tabla 10** se reportan los resultados de los diferentes parámetros fotovoltaicos en donde hay una relación directa con lo observado en las imágenes de AFM de la **Figura 20**. En este caso los mejores resultados se observan cuando el annealing de la capa de TiO₂ se hace de manera conjunta con la capa de perovskita probablemente por el tipo de morfología que se obtiene. Aparte de que el crecimiento del tamaño de grano de la perovskita se ve inhibido por el TiO₂, al usar la misma temperatura para recocer ambas capas posiblemente haya una homogeneidad en la tasa de crecimiento y del tamaño de grano de ambos materiales, lo cual beneficia el transporte de carga del dispositivo. Al igual que en el análisis del efecto de la temperatura y tiempos de recocido, las curvas I-V para estas variaciones también presentan un formato irregular, pero se normaliza cuando se da una mayor exposición de la ETL a la temperatura como en el caso de AS.

a.



b.

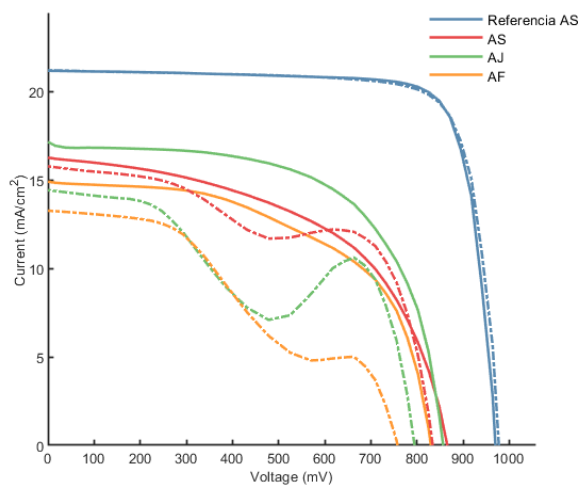


Figura 27. a. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para diferentes modalidades de recocido, b. Curvas I-V.

Tabla 10. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares invertidas de perovskita para para diferentes modalidades de recocido.

Experimento	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Referencia	20.01±0.79 (21.17)	952.47±23.94 (964.04)	65.92±10.41 (80.91)	13.04±2.35 (16.52)
AS	16.29±0.89 (16.29)	848.38±23.13 (871.51)	50.60±6.24 (52.32)	6.52±0.94 (7.43)
AJ	15.30±2.56 (17.25)	848.38±18.25 (848.38)	60.11±4.14 (61.79)	7.41±1.14 (9.04)
AF	12.60±2.34 (14.93)	778.99±27.65 (825.25)	48.96±3.06 (56.03)	4.59±1.21 (6.90)

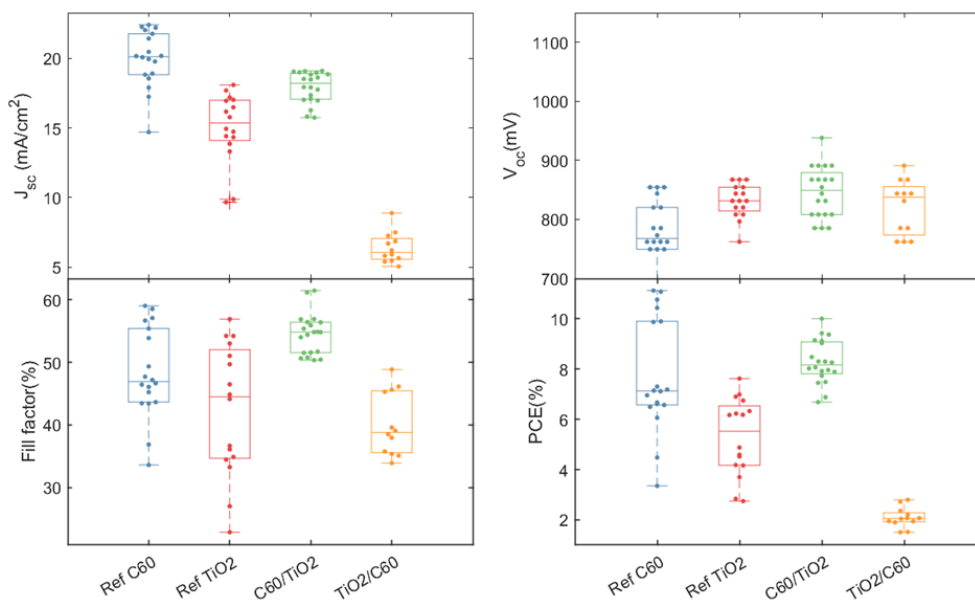
Según lo demostrado por los resultados referentes a los parámetros del proceso se definió que el proceso debe comprender una etapa de recocido en conjunto de la perovskita y del TiO₂ a una temperatura de 80°C por 10 minutos. Con estas condiciones se fabrican bicapas de ETLs orgánicas e inorgánicas.

-Fabricación de dispositivos con bicapas de ETL orgánica-inorgánica

El uso de bicapas en celdas solares invertidas de perovskita es otra de las apuestas útiles para lograr de cierto modo la reducción de costos en la fabricación de dispositivos. Un ejemplo de ello es la incorporación parcial de un material orgánico como el C₆₀ que acompañe a la capa de TiO₂, lo cual promete mejorar el desempeño de la celda debido a la mejora en la interface y por ende en la transferencia de carga y supresión de la recombinación [118]. En la **Figura 28** y en la **Tabla 11** se observan los resultados estadísticos de los parámetros fotovoltaicos para arreglos TiO₂/C₆₀, y C₆₀/TiO₂ y de los dispositivos de referencia con sus respectivas curvas I-V. Desde una perspectiva amplia se evidencia que se da una respuesta superior por parte de los dispositivos de referencia, en donde todas las ETL se encuentran de forma independiente. Las características morfológicas y los resultados de fotoluminiscencia de todos los tipos de ETL evaluadas al parecer son los más influyentes en el FF, V_{oc} y J_{sc} . Uno de los factores más determinantes para explicar esto es que de acuerdo con los resultados de PL de la **Figura 23a**, la capacidad de extracción de carga por parte del C₆₀ es superior en comparación con la del TiO₂. Adicionalmente, la imagen de AFM

correspondiente a la capa de MAPbI₃/TiO₂ de la **Figura 21 a** demuestra que algunas partes de la capa de TiO₂ aparentan ser gruesas lo cual puede afectar la J_{SC}, lo mismo ocurre con la capa de C₆₀, ya que su espesor se logra controlar adecuadamente mediante la técnica de evaporación térmica, y ronda los 15 nm, lo cual da lugar a el máximo valor de corriente obtenido (22.42 mA/cm²). Este espesor es inferior a los aproximados del PCBM y del TiO₂ que superan los 70 nm. Además, los parámetros fotovoltaicos se ven afectados en gran medida por otros factores como las pérdidas por recombinación de cargas, el aumento de la resistencia en serie, defectos en la interfase perovskita/ETL en donde puede ocurrir acumulación indeseada de carga. Las curvas IV de la **Figura 28 b** muestran además que la resistencia shunt de la celda tiende a ser más baja y la resistencia en serie más alta para los dispositivos con C₆₀ y TiO₂/C₆₀, lo cual influye en la obtención de un menor FF. Otros aspectos que pueden influir en el desempeño de las celdas tienen que ver con las características intrínsecas del material como su movilidad electrónica la cual es baja para el TiO₂.

a.



b.

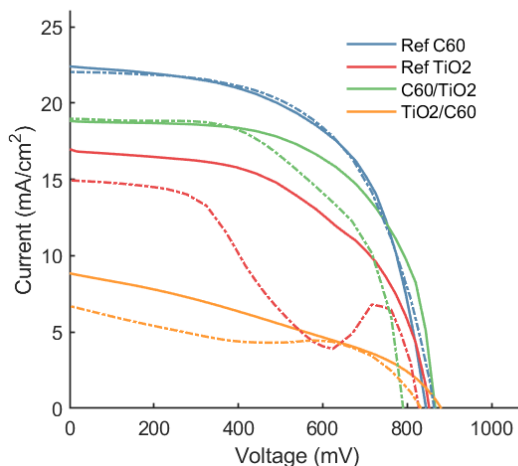


Figura 28. a. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para diferentes arreglos de ETL, b. Curvas I-V para los arreglos que incluyen PCBM, c. Curvas I-V para los arreglos que incluyen C_{60} .

Tabla 11. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares invertidas de perovskita para para diferentes arreglos de ETL.

Experimento	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Ref PCBM	21.11±1.27 (21.61)	820.28±49.50 (867.48)	76.44±4.00 (78.05)	12.92±1.34 (14.63)
Ref C_{60}	20.09±2.44 (22.42)	749.49±59.12 (843.88)	43.65±8.83 (58.54)	6.62±2.65 (11.08)
Ref TiO_2	16.41±2.68 (17.03)	843.88±26.57 (843.88)	50.37±4.61 (53.02)	6.54±0.81 (7.62)
C_{60}/TiO_2	18.21±1.23 (18.85)	879.28±25.37 (867.48)	55.65±3.25 (61.18)	9.08±0.88 (10.00)
TiO_2/C_{60}	7.06±1.06 (8.88)	855.68±19.27 (891.08)	36.86±2.05 (35.37)	2.14±0.31 (2.80)

Una vez se analiza el desempeño de las diferentes ETL de forma independiente, se procede a detallar el comportamiento de estos materiales constituidos en bicapas. En primer lugar, los valores de los parámetros fotovoltaicos son superiores para los dispositivos cuya estructura consiste en capa orgánica/ TiO_2 en comparación a los que contienen este arreglo invertido. Una excepción a esto es el valor del V_{oc} , ya que para las bicapas que contienen al TiO_2 directamente sobre la perovskita este valor es levemente mayor. Esto está relacionado con el alineamiento de bandas entre la perovskita y la ETL, tal como se esquematiza en la **Figura 29**, en donde se observa que la

transferencia de electrones desde la perovskita es más directa hacia el TiO_2 al tener un CBM levemente menor que el de la perovskita. Los valores de CBM para estos materiales requieren de una mínima diferencia para disminuir la distancia de la difusión de cargas y evitar la recombinación, tal como puede ocurrir con el C_{60} directamente sobre perovskita.

Desde el punto de vista morfológico se puede establecer una relación con los parámetros fotovoltaicos obtenidos para las diferentes bicapas, por ejemplo, con el hecho de que las bicapas que contienen la capa orgánica directamente sobre la perovskita tienen una cobertura sobre perovskita mucho más uniforme que con el arreglo de bicapa $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$, tal como se observa en la **Figura 21**. La existencia de grandes puntos en la capa de C_{60} sobre TiO_2 hace que se reduzca enormemente la eficiencia del dispositivo a tal punto que es la menor en comparación con las demás celdas del experimento.

En definitiva, la configuración de bicapa que vale la pena seguir explorando es la de $\text{C}_{60}/\text{TiO}_2$, lo cual es un buen punto de partida para reemplazar al PCBM puesto que a pesar de que el C_{60} es un material orgánico, es más económico el convencionalmente usado y puede traer beneficios que complementen el desempeño del TiO_2 .

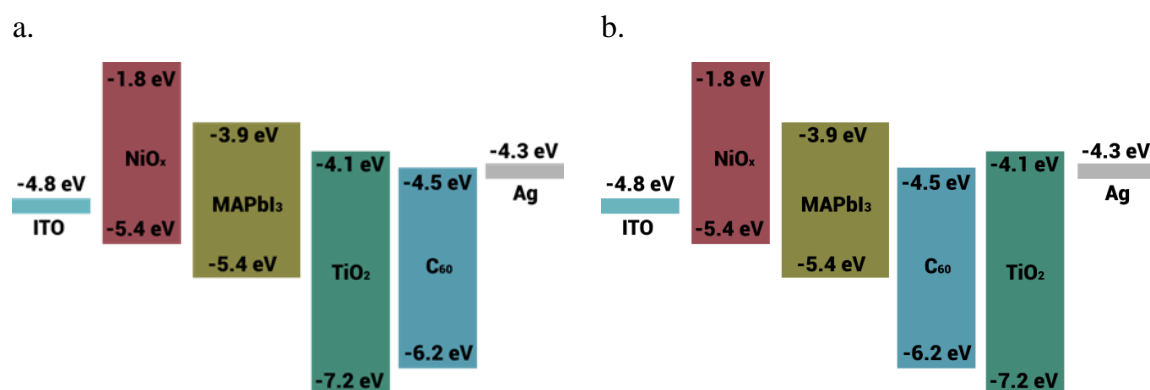


Figura 29. Diagramas de bandas para las diferentes bicapas en los arreglos: a. $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$, b. $\text{C}_{60}/\text{TiO}_2$.

6. CONCLUSIONES

Con el desarrollo del trabajo fue posible obtener dispersiones coloidales de nanopartículas de TiO_2 compatibles con perovskita MAPbI_3 y funcionales en celdas solares invertidas de perovskita. La modificación superficial de las nanopartículas de TiO_2 fue fundamental para fabricar dispersiones coloidales estables en etanol y para optimizar las propiedades electrónicas del material con el fin de demostrar el potencial que tiene para ser empelado en dispositivos y apuntar a reemplazar total o parcialmente a los transportadores orgánicos convencionales. Los resultados obtenidos para llevar el cumplimiento de cada uno de los objetivos de este trabajo permiten concluir lo siguiente:

1. Se logró sintetizar nanopartículas de TiO_2 mediante la ruta de co-precipitación, en la cual es posible obtener el material a temperatura ambiente, a bajo costo y con una distribución de tamaños homogénea teniendo en cuenta el control de parámetros como el pH y concentración del precursor.
2. La obtención de las dispersiones coloidales de TiO_2 estables en el tiempo se da gracias a la modificación superficial de las nanopartículas con ácido trifluoroacético. Se encuentra que los parámetros óptimos de este proceso comprenden una temperatura de $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, y una relación $\text{TFA}/\text{TiO}_2=6$ con lo cual se forma un gel traslúcido que posteriormente se seca para obtener el material en polvo. El producto de este procedimiento son nanopartículas de TiO_2 con grupos CF_3 acoplados en su superficie por medio de una coordinación bidentada tipo puente de los grupos trifluoroacetato a la superficie de las nanopartículas.
3. Las nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas con ácido trifluoroacético tienen un tamaño promedio de 4.696 nm y una gran área superficial, lo cual permite la formación de una capa compacta sobre perovskita. A partir de una forma hidratada y desordenada del TiO_2 se logra obtener una fase cristalina del material mediante la modificación superficial con el ácido orgánico.
4. La estabilidad de las dispersiones coloidales se logra explicar desde el punto de vista del potencial Z de la tinta, el cual toma un valor de 35.54 mV y se sitúa dentro de un rango común para dispersiones estables en el tiempo.

5. Mediante la evaluación de condiciones experimentales como la concentración de la dispersión coloidal, la temperatura y tiempo de recocido, y el modo de llevarlo a cabo fue posible dilucidar las condiciones óptimas para lograr una eficiencia máxima del 9.04 %, una J_{sc} máxima de 17.25 mA/cm^2 , un V_{oc} máximo de 848.30 mV, y un FF de 61.79. Dichos parámetros fotovoltaicos se obtienen con una capa fabricada a partir de una dispersión de 5 mg/mL, y un tratamiento térmico de recocido a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos. Con esto se evidencia el potencial de aplicación de este material en dispositivos ya que alcanza el 54.72% de la eficiencia de una celda con ETL convencional.
6. La respuesta fotovoltaica por parte del TiO_2 parte de los resultados obtenidos de la morfología, con lo cual se confirma el crecimiento de una capa compacta, delgada, poco rugosa y que recubre por completo a la perovskita. Además, con la concentración más prometedora se logra extraer carga efectivamente desde la perovskita en comparación con las concentraciones de 5 y 10 mg/mL.
7. La sustitución parcial de las ETL convencionales apunta al uso de bicapas de tipo $\text{C}_{60}/\text{TiO}_2$ con las cuales se obtienen eficiencias de conversión entre del 10%.

7. RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos con este trabajo de investigación se recomienda profundizar en el estudio de la naturaleza de las curvas I-V en la dirección de reverse de los dispositivos con TiO₂. Esto puede relacionarse con un fenómeno derivado de las propiedades catalíticas del material en cuestión.

De acuerdo con lo expuesto en la sección de bicapas de material orgánico e inorgánico, es recomendable continuar la exploración de las condiciones óptimas de concentración y espesores para el C₆₀ al momento de conformar una bicapa con TiO₂.

También se recomienda escalar el método de síntesis y funcionalización y el método de depósito del material en sustratos de área grande, lo cual apunta a la aplicación de capas y obtención de dispositivos promisorios para la industria.

Finalmente es necesario darle profundidad al tema relacionado con la estabilidad a largo plazo, y ver la influencia del electrodo metálico de Ag en la posible migración iónica hacia la perovskita. De igual manera, se puede continuar explorando alternativas que remuevan la mayor cantidad de TFA remanente en el material pulverizado ya que esto también puede afectar la estabilidad de la capa de perovskita.

REFERENCIAS

- [1] J. You *et al.*, “Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 1, pp. 75–81, 2016.
- [2] C. Xu, Z. Liu, and E. C. Lee, “High-performance inverted planar perovskite solar cells using a pristine fullerene mixture as an electron-transport layer,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 23, pp. 6956–6963, 2019.
- [3] L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, and P. H. Holloway, “Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures,” *Nat. Photonics*, vol. 5, no. 9, pp. 543–548, 2011.
- [4] D. Yang *et al.*, “Stable Efficiency Exceeding 20.6% for Inverted Perovskite Solar Cells through Polymer-Optimized PCBM Electron-Transport Layers,” *Nano Lett.*, vol. 19, no. 5, pp. 3313–3320, 2019.
- [5] J. Duan, Y. Zhang, D. Yu, F. Wang, and J. Dai, “High Performance Inverted Planar MAPbI₃ Perovskite Solar Cells with a Simple Annealing Process,” *ChemNanoMat*, vol. 5, no. 6, pp. 715–722, 2019.
- [6] Y. Zhao *et al.*, “Thick TiO₂-Based Top Electron Transport Layer on Perovskite for Highly Efficient and Stable Solar Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 12, pp. 2891–2898, 2018.
- [7] W. Q. Wu, D. Chen, R. A. Caruso, and Y. B. Cheng, “Recent progress in hybrid perovskite solar cells based on n-type materials,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 21, pp. 10092–10109, 2017.
- [8] M. Saliba *et al.*, “How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 13, pp. 4193–4201, 2018.
- [9] G. Tumen-Ulzii *et al.*, “Hysteresis-less and stable perovskite solar cells with a self-assembled monolayer,” *Commun. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–7, 2020.
- [10] W. Hu *et al.*, “Low-Temperature In Situ Amino Functionalization of TiO₂ Nanoparticles Sharpens Electron Management Achieving over 21% Efficient Planar Perovskite Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 8, pp. 1–12, 2019.
- [11] N. S. Lewis and D. G. Nocera, “Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization (Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America (2006) 103, 43, (15729-15735) DOI:10.1073/pnas.0603395103),” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.*

-
- S. A., vol. 104, no. 50, p. 20142, 2007.
- [12] “Energy - United Nations Sustainable Development.” [Online]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/energy/>. [Accessed: 16-Apr-2022].
- [13] “Renewables – Global Energy Review 2021 – Analysis - IEA.” [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/renewables>. [Accessed: 16-Apr-2022].
- [14] IEA, “Renewables 2021,” *Int. Energy Agency Publ. Int.*, p. 167, 2021.
- [15] “Renewables 2021 Data Explorer – Analysis - IEA.” [Online]. Available: <https://www.iea.org/articles/renewables-2021-data-explorer?mode=market®ion=World&publication=2021&product=PV>. [Accessed: 16-Apr-2022].
- [16] “Solar Photovoltaic Technology Basics | NREL.” [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/research/re-photovoltaics.html>. [Accessed: 16-Apr-2022].
- [17] “How a Solar Cell Works - American Chemical Society.” [Online]. Available: <https://www.acs.org/content/acs/en/education/resources/highschool/chemmatters/past-issues/archive-2013-2014/how-a-solar-cell-works.html>. [Accessed: 16-Apr-2022].
- [18] B. P. Singh, S. K. Goyal, and P. Kumar, “Solar pv cell materials and technologies: Analyzing the recent developments,” *Mater. Today Proc.*, vol. 43, pp. 2843–2849, 2021.
- [19] T. D. Lee and A. U. Ebong, “A review of thin film solar cell technologies and challenges,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 70, no. December, pp. 1286–1297, 2017.
- [20] A. ; Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. ; Miyasaka, “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–1, 2009.
- [21] “Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL.” [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. [Accessed: 16-Apr-2022].
- [22] D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu, and Y. Tu, “Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives,” *J. Nanomater.*, vol. 2018, 2018.
- [23] L. Meng, J. You, T. F. Guo, and Y. Yang, “Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 1, pp. 155–165, 2016.
- [24] T. Liu, K. Chen, Q. Hu, R. Zhu, and Q. Gong, “Inverted Perovskite Solar Cells: Progresses and Perspectives,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 17, 2016.

-
- [25] W. Chen *et al.*, “Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers,” *Science* (80-.), vol. 350, no. 6263, pp. 944–948, 2015.
- [26] X. Lin *et al.*, “Efficiency progress of inverted perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 11, pp. 3823–3847, 2020.
- [27] M. Degani *et al.*, “23.7% Efficient inverted perovskite solar cells by dual interfacial modification,” *Sci. Adv.*, vol. 7, no. 49, pp. 1–10, 2021.
- [28] X. Sun *et al.*, “Efficient Inverted Perovskite Solar Cells with Low Voltage Loss Achieved by a Pyridine-Based Dopant-Free Polymer Semiconductor,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 60, no. 13, pp. 7227–7233, 2021.
- [29] Y. Kato, L. K. Ono, M. V. Lee, S. Wang, S. R. Raga, and Y. Qi, “Silver Iodide Formation in Methyl Ammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Silver Top Electrodes,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 13, pp. 2–7, 2015.
- [30] B. Yang, S. Peng, and W. C. H. Choy, “Inorganic top electron transport layer for high performance inverted perovskite solar cells,” *EcoMat*, no. June, pp. 1–24, 2021.
- [31] L. Lin *et al.*, “Inorganic Electron Transport Materials in Perovskite Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 5, pp. 1–24, 2021.
- [32] Y. Zhou, X. Li, and H. Lin, “To Be Higher and Stronger—Metal Oxide Electron Transport Materials for Perovskite Solar Cells,” *Small*, vol. 16, no. 15, pp. 1–21, 2020.
- [33] J. Y. Jeng *et al.*, “CH₃NH₃PbI₃ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 27, pp. 3727–3732, 2013.
- [34] Y. Fang, C. Bi, D. Wang, and J. Huang, “The Functions of Fullerenes in Hybrid Perovskite Solar Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 4, pp. 782–794, 2017.
- [35] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, and J. Huang, “Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–7, 2014.
- [36] Y. Bai *et al.*, “High performance inverted structure perovskite solar cells based on a PCBM: Polystyrene blend electron transport layer,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9098–9102, 2015.
- [37] C. Y. Chang, W. K. Huang, Y. C. Chang, K. T. Lee, and C. T. Chen, “A solution-processed n-doped fullerene cathode interfacial layer for efficient and stable large-area perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 2, pp. 640–648, 2015.

-
- [38] Q. Wang, Y. Shao, Q. Dong, Z. Xiao, Y. Yuan, and J. Huang, "Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 7, pp. 2359–2365, 2014.
- [39] K. Wang, C. Liu, P. Du, J. Zheng, and X. Gong, "Bulk heterojunction perovskite hybrid solar cells with large fill factor," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1245–1255, 2015.
- [40] X. Liu *et al.*, "Novel efficient C60-based inverted perovskite solar cells with negligible hysteresis," *Electrochim. Acta*, vol. 288, pp. 115–125, 2018.
- [41] M. A. Haque, A. D. Sheikh, X. Guan, and T. Wu, "Metal Oxides as Efficient Charge Transporters in Perovskite Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 20, pp. 1–23, 2017.
- [42] M. Kim *et al.*, "Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perovskite Solar Cells," *Joule*, vol. 3, no. 9, pp. 2179–2192, 2019.
- [43] K. Wang *et al.*, "Novel inorganic electron transport layers for planar perovskite solar cells: Progress and prospective," *Nano Energy*, vol. 68, p. 104289, 2020.
- [44] J. Lian, B. Lu, F. Niu, P. Zeng, and X. Zhan, "Electron-Transport Materials in Perovskite Solar Cells," *Small Methods*, vol. 2, no. 10, pp. 1–27, 2018.
- [45] W. S. Yang *et al.*, "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange," *Science (80-.)*, vol. 348, no. 6240, pp. 1234–1237, 2015.
- [46] D. O. Scanlon *et al.*, "Band alignment of rutile and anatase TiO₂," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 9, pp. 798–801, 2013.
- [47] A. Kogo, Y. Sanhira, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Brookite TiO₂ as a low-temperature solution-processed mesoporous layer for hybrid perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 42, pp. 20952–20957, 2015.
- [48] H. J. Snaith and C. Ducati, "SnO₂-Based dye-sensitized hybrid solar cells exhibiting near unity absorbed photon-to-electron conversion efficiency," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1259–1265, 2010.
- [49] Z. Zhu *et al.*, "Mesoporous SnO₂ single crystals as an effective electron collector for perovskite solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 28, pp. 18265–18268, 2015.
- [50] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, 2005.
- [51] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and C. Cao, "ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 41, pp. 4087–4108, 2009.

-
- [52] Y. Nishihara *et al.*, “Zirconocene-mediated highly regio- and stereoselective synthesis of multisubstituted olefins starting from 1-alkynylboronates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 42, pp. 12634–12635, 2007.
- [53] K. Mahmood, B. S. Swain, A. R. Kirmani, and A. Amassian, “Highly efficient perovskite solar cells based on a nanostructured WO₃-TiO₂ core-shell electron transporting material,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9051–9057, 2015.
- [54] L. Zhu, Z. Shao, J. Ye, X. Zhang, X. Pan, and S. Dai, “Mesoporous BaSnO₃ layer based perovskite solar cells,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 5, pp. 970–973, 2016.
- [55] B. Hadjarab, A. Bouguelia, and M. Trari, “Optical and transport properties of lanthanum-doped stannate BaSnO₃,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 19, pp. 5833–5839, 2007.
- [56] A. Bera, K. Wu, A. Sheikh, E. Alarousu, O. F. Mohammed, and T. Wu, “Perovskite oxide SrTiO₃ as an efficient electron transporter for hybrid perovskite solar cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 49, pp. 28494–28501, 2014.
- [57] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, “A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface,” *Nature*, vol. 427, no. 6973, pp. 423–426, 2004.
- [58] A. Kogo, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka, “Nb₂O₅ blocking layer for high open-circuit voltage perovskite solar cells,” *Chem. Lett.*, vol. 44, no. 6, pp. 829–830, 2015.
- [59] N. Özer, D. G. Chen, and C. M. Lampert, “Preparation and properties of spin-coated Nb₂O₅ films by the sol-gel process for electrochromic applications,” *Thin Solid Films*, vol. 277, no. 1–2, pp. 162–168, 1996.
- [60] D. Rosenfeld, P. E. Schmid, V. Demarne, and A. Grisel, “Electrical transport properties of thin-film metal-oxide-metal Nb₂O₅ oxygen sensors,” vol. 37, no. 1996, pp. 83–89, 2000.
- [61] P. W. Liang, C. C. Chueh, S. T. Williams, and A. K. Y. Jen, “Roles of fullerene-based interlayers in enhancing the performance of organometal perovskite thin-film solar cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 10, pp. 1–7, 2015.
- [62] K. Kutlu *et al.*, “Energy-band diagram of PCDTBT, PCBM and blend by cyclic voltammetry and UV-visible measurements,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1569, no. 2103, pp. 283–287, 2013.
- [63] T. Rabenau, A. Simon, R. K. Kremer, and E. Sohmen, “The energy gaps of fullerene C₆₀ and C₇₀ determined from the temperature dependent microwave conductivity,” *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter*, vol. 90, no. 1, pp. 69–72, 1993.
- [64] Y. Li *et al.*, “High performance planar-heterojunction perovskite solar cells using amino-

-
- based fulleropyrrolidine as the electron transporting material,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 26, pp. 10130–10134, 2016.
- [65] Z. Bin, J. Li, L. Wang, and L. Duan, “Efficient n-type dopants with extremely low doping ratios for high performance inverted perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 11, pp. 3424–3428, 2016.
- [66] P. Y. Gu *et al.*, “Pushing up the efficiency of planar perovskite solar cells to 18.2% with organic small molecules as the electron transport layer,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 16, pp. 7339–7344, 2017.
- [67] Z. Li *et al.*, “Scalable fabrication of perovskite solar cells,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 3, pp. 1–20, 2018.
- [68] H. H. Park, “Inorganic materials by atomic layer deposition for perovskite solar cells,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 1, pp. 1–21, 2021.
- [69] M. D. Tyona, “A theoretical study on spin coating technique,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 195–208, 2013.
- [70] G. Yang, H. Tao, P. Qin, W. Ke, and G. Fang, “Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 11, pp. 3970–3990, 2016.
- [71] G. Abdelmageed *et al.*, “Mechanisms for light induced degradation in MAPbI₃ perovskite thin films and solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 23, 2016.
- [72] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, and H. J. Snaith, “Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal trihalide perovskite solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–8, 2013.
- [73] A. Kogo, Y. Sanehira, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka, “Amorphous Metal Oxide Blocking Layers for Highly Efficient Low-Temperature Brookite TiO₂-Based Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 3, pp. 2224–2229, 2018.
- [74] Y. Wang, J. Wan, J. Ding, J. S. Hu, and D. Wang, “A Rutile TiO₂ Electron Transport Layer for the Enhancement of Charge Collection for Efficient Perovskite Solar Cells,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 58, no. 28, pp. 9414–9418, 2019.
- [75] F. Xie, J. Zhu, Y. Li, D. Shen, A. Abate, and M. Wei, “TiO₂-B as an electron transporting material for highly efficient perovskite solar cells,” *J. Power Sources*, vol. 415, no. January, pp. 8–14, 2019.
- [76] P. Docampo, J. M. Ball, M. Darwich, G. E. Eperon, and H. J. Snaith, “Efficient organometal

-
- trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates,” *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–6, 2013.
- [77] F. Xie *et al.*, “Vertical recrystallization for highly efficient and stable formamidinium-based inverted-structure perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 9, pp. 1942–1949, 2017.
- [78] S. S. Kim, S. Bae, and W. H. Jo, “A perylene diimide-based non-fullerene acceptor as an electron transporting material for inverted perovskite solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 24, pp. 19923–19927, 2016.
- [79] S. Kohnehpoushi, P. Nazari, and B. A. Nejad, “MoS₂: a two-dimensional hole-transporting material for high-efficiency, low-cost perovskite solar cells,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 20, pp. 201–205, 2018.
- [80] W. Chen *et al.*, “A general strategy to prepare high-quality inorganic charge-transporting layers for efficient and stable all-layer-inorganic perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 31, pp. 18603–18611, 2019.
- [81] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O’Connor, “Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 9, pp. 3893–3946, 2004.
- [82] D. Ouyang, Z. Huang, and W. C. H. Choy, “Solution-Processed Metal Oxide Nanocrystals as Carrier Transport Layers in Organic and Perovskite Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 1–18, 2019.
- [83] T. Athar, *Smart precursors for smart nanoparticles*, Second Edi. Elsevier Inc., 2014.
- [84] M. Nawaz *et al.*, *Magnetic and pH-responsive magnetic nanocarriers*. Elsevier Ltd., 2018.
- [85] H. Bao, H. Zhang, G. Liu, Y. Li, and W. Cai, “Nanoscaled Amorphous TiO₂ Hollow Spheres: TiCl₄ Liquid Droplet-Based Hydrolysis Fabrication and Strong Hollow Structure-Enhanced Surface-Enhanced Raman Scattering Effects,” *Langmuir*, vol. 33, no. 22, pp. 5430–5438, 2017.
- [86] R. T. Rasheed, “Preparation and Characterization of TiO₂ Nanostructure by TiCl₄ Hydrolysis with Additive NaOH,” *Al-Mustansiriyah J. Sci.*, vol. 28, no. 2, p. 100, 2018.
- [87] C. Zhen, T. Wu, R. Chen, L. Wang, G. Liu, and H. M. Cheng, “Strategies for Modifying TiO₂ Based Electron Transport Layers to Boost Perovskite Solar Cells,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 5, pp. 4586–4618, 2019.

-
- [88] W. Hu, S. Yang, and S. Yang, "Surface Modification of TiO₂ for Perovskite Solar Cells," *Trends Chem.*, vol. 2, no. 2, pp. 148–162, 2020.
- [89] S. Mallakpour and M. Madani, "A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles," *Prog. Org. Coatings*, vol. 86, pp. 194–207, 2015.
- [90] A. J. Doolin *et al.*, "Sustainable solvent selection for the manufacture of methylammonium lead triiodide (MAPbI₃) perovskite solar cells," *Green Chem.*, vol. 23, no. 6, pp. 2471–2486, 2021.
- [91] N. K. Noel *et al.*, "A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 1, pp. 145–152, 2017.
- [92] C. A. G. Sashil Chapagain, 1 Pakanati S. Chandrasekhar, Deborah L. McGott, Rosemary C. Bramante, Maikel F. A. M. van Hest, Matthew O. Reese, Thad Druffel, "Direct Deposition of Non-Aqueous SnO₂ Dispersion by Blade Coating on Perovskite for the Scalable Fabrication of p-i-n Perovskite Solar Cells," pp. 1–4, 2021.
- [93] X. Meng *et al.*, "Facile synthesis of direct sunlight-driven anatase TiO₂ nanoparticles by in situ modification with trifluoroacetic acid," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 10, 2012.
- [94] J. C. Yu, W. Ho, J. Yu, S. K. Hark, and K. Iu, "Effects of trifluoroacetic acid modification on the surface microstructures and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin films," *Langmuir*, vol. 19, no. 9, pp. 3889–3896, 2003.
- [95] N. Nakayama and T. Hayashi, "Preparation of TiO₂ nanoparticles surface-modified by both carboxylic acid and amine: Dispersibility and stabilization in organic solvents," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 317, no. 1–3, pp. 543–550, 2008.
- [96] J. S. McManus, P. D. Cunningham, L. B. Regan, and P. W. Dunne, "The synthesis of organo-soluble anatase nanocrystals from amorphous titania," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 60, pp. 7453–7455, 2012.
- [97] J. S. McManus, P. D. Cunningham, L. B. Regan, A. Smith, D. W. McGrath, and P. W. Dunne, "Highly soluble ligand stabilized tin oxide nanocrystals: Gel formation and thin film production," *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, no. 9, pp. 4819–4826, 2014.
- [98] M. Vásquez-Montoya, J. F. Montoya, D. Ramirez, and F. Jaramillo, "Understanding the precursor chemistry for one-step deposition of mixed cation perovskite solar cells by methylamine route," *J. Energy Chem.*, vol. 57, pp. 386–391, 2021.

-
- [99] D. R. G. Mitchell, "DiffTools: Electron diffraction software tools for DigitalMicrograph™," *Microsc. Res. Tech.*, vol. 71, no. 8, pp. 588–593, 2008.
- [100] B. Nath and T. F. Barbhuiya, "Studies on the density and surface area of nanoparticles from *Camellia sinensis*, A natural source," *Available online www.jocpr.com J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 6, no. 11, pp. 608–610, 2014.
- [101] M. L. Williams, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," *Occup. Environ. Med.*, vol. 53, no. 7, pp. 504–504, 1996.
- [102] "IR Spectrum Table." [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>. [Accessed: 15-Apr-2022].
- [103] H. A. Szymanski and R. E. Erickson, *Infrared Band Handbook*, Second edi. Springer Science+Business Media, 1970.
- [104] V. M. Arivunithi *et al.*, "Enhanced efficiency and reduced hysteresis by TiO₂ modification in high-performance perovskite solar cells," *Org. Electron.*, vol. 86, no. August, p. 105922, 2020.
- [105] T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, "Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method: 3. Formation process and size control," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 259, no. 1, pp. 43–52, 2003.
- [106] Y. Li, N. H. Lee, D. S. Hwang, J. S. Song, E. G. Lee, and S. J. Kim, "Synthesis and characterization of nano titania powder with high photoactivity for gas-phase photo-oxidation of benzene from TiOCl₂ aqueous solution at low temperatures," *Langmuir*, vol. 20, no. 25, pp. 10838–10844, 2004.
- [107] J. Yu, Q. Xiang, J. Ran, and S. Mann, "One-step hydrothermal fabrication and photocatalytic activity of surface-fluorinated TiO₂ hollow microspheres and tabular anatase single micro-crystals with high-energy facets," *CrystEngComm*, vol. 12, no. 3, pp. 872–879, 2010.
- [108] E. M. Samsudin, S. B. A. Hamid, J. C. Juan, W. J. Basirun, A. E. Kandjani, and S. K. Bhargava, "Effective role of trifluoroacetic acid (TFA) to enhance the photocatalytic activity of F-doped TiO₂ prepared by modified sol-gel method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 365, pp. 57–68, 2016.
- [109] T. Mudalige, H. Qu, D. Van Haute, S. M. Ansar, A. Paredes, and T. Ingle, *Characterization of Nanomaterials: Tools and Challenges*. Elsevier Inc., 2018.

-
- [110] M. T. M. and B. B, “Atomic and molecular polarizabilities-a review of recent advances,” *Adv. At. Mol. Phys.*, vol. 13, pp. 1–55, 1978.
- [111] K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann, and G. Sextl, “Synthesis and stabilisation of superparamagnetic iron oxide nanoparticle dispersions,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 390, no. 1–3, pp. 173–178, 2011.
- [112] D. Sun, S. Kang, C. Liu, Q. Lu, L. Cui, and B. Hu, “Effect of zeta potential and particle size on the stability of SiO₂ nanospheres as carrier for ultrasound imaging contrast agents,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 8520–8529, 2016.
- [113] P. Fan *et al.*, “High-performance perovskite CH₃ NH₃ PbI₃ thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. March, pp. 1–9, 2016.
- [114] R. Long, W. H. Fang, and O. V. Prezhdo, “Strong Interaction at the Perovskite/TiO₂ Interface Facilitates Ultrafast Photoinduced Charge Separation: A Nonadiabatic Molecular Dynamics Study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 7, pp. 3797–3806, 2017.
- [115] X. Zhang, Y. Wu, Y. Huang, Z. Zhou, and S. Shen, “Reduction of oxygen vacancy and enhanced efficiency of perovskite solar cell by doping fluorine into TiO₂,” *J. Alloys Compd.*, vol. 681, pp. 191–196, 2016.
- [116] C. Cui, Y. Li, and Y. Li, “Fullerene Derivatives for the Applications as Acceptor and Cathode Buffer Layer Materials for Organic and Perovskite Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 10, 2017.
- [117] J. Ren and Z. Kan, *Chapter 1: Origin of Hysteresis in Perovskite Solar Cells*, vol. 060903. AIP Publishing LLC, 2020.
- [118] Y. Q. Zhou *et al.*, “Interfacing Pristine C₆₀ onto TiO₂ for Viable Flexibility in Perovskite Solar Cells by a Low-Temperature All-Solution Process,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 20, pp. 1–9, 2018.

ANEXOS

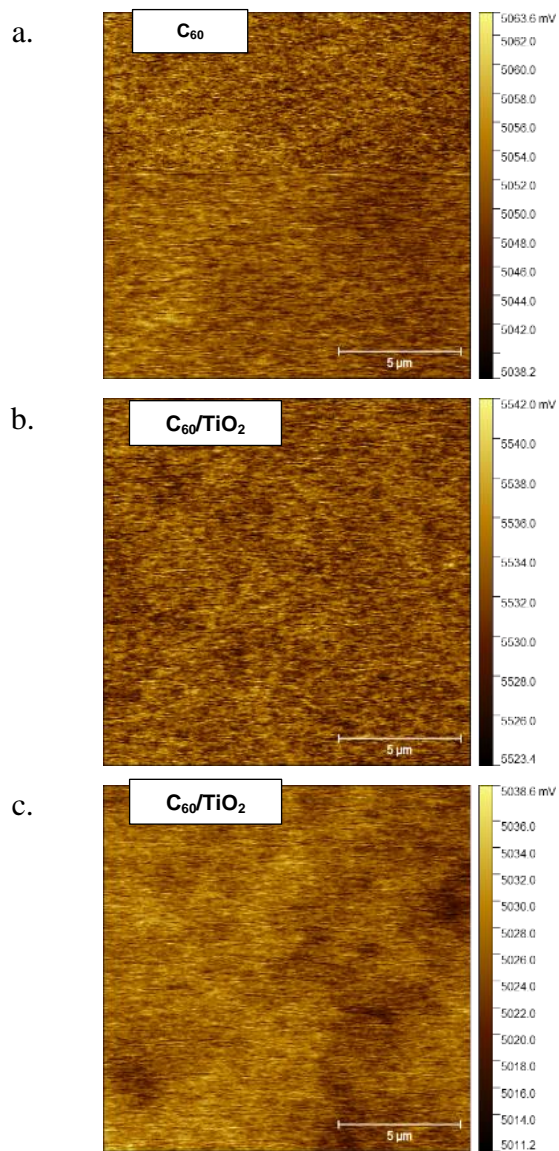


Figura A1. Imágenes de AFM de la distribución de la función de trabajo de las capas a. C₆₀, b. C₆₀/TiO₂, c. TiO₂/ C₆₀.