



Síntesis de una dispersión coloidal de nanopartículas de SnO₂ para el procesamiento de celdas solares de perovskita en solución.

Andrés Vélez Ramírez

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

Modalidad de Práctica

Trabajo de Grado

Asesor

Daniel Estiben Ramírez Zora Doctor (PhD) en Ingeniería de Materiales

Coasesor

Edwin Alexander Ramírez Pérez, Doctor (PhD) en Ingeniería – Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2024

Cita	Vélez Ramírez [1]
Referencia	[1] A Vélez Ramírez, “Síntesis de una dispersión coloidal de nanopartículas de SnO ₂ para el procesamiento de celdas solares de perovskita en solución”, Trabajo de grado profesional, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2024.
Estilo IEEE (2020)	



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



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

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

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

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.

Dedicatoria

Este trabajo de grado está dedicado a todas las personas que me han brindado apoyo y guía a lo largo de este camino. A mi familia y seres queridos, por su amor incondicional y por creer en mí, incluso cuando las cosas no eran fáciles. A mis amigos, por ser mi sostén, regalándome risas y ánimo en los momentos difíciles. A mis profesores, por su paciencia y dedicación, por impulsarme a pensar más allá y ayudarme a crecer en cada paso.

Agradecimientos

A mis profesores, los doctores Daniel Ramírez y Edwin Ramírez 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. A Santiago Mesa por todo su apoyo en la caracterización y problemas cotidianos, a Ignacio Uribe 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.

Al Centro de Investigación Innovación y Desarrollo de Materiales, CIDEMAT y al proyecto "Desarrollo y apropiación de tecnologías convergentes para la generación del conocimiento y la infraestructura necesarios para almacenar energía solar en forma de hidrógeno verde, así como para el uso de este vector energético a nivel nacional".

Nota: Los resultados de este trabajo fueron presentados como ponencia oral con el título "Síntesis y formulación de una dispersión coloidal de nps-SnO₂ para el procesamiento en solución de celdas solares de perovskita" en el XII Congreso Internacional de Materiales, llevado a cabo en Medellín en 2024.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	11
ABSTRACT	12
1 INTRODUCCIÓN	13
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo general	14
2.2 Objetivos específicos	14
3 MARCO TERORICO	15
3.1 Energía solar fotovoltaica.....	15
3.2 Celdas solares de perosvkita.....	17
3.3 Capa transportadora de electrones.....	20
3.4 Nanopartículas de SnO ₂ como ETL	23
3.5 Electrodo	25
4 METODOLOGÍA	28
4.1 Materiales	28
4.2 Síntesis de nanopartículas de SnO ₂	28
4.3 Modificación superficial de las nanopartículas de SnO ₂	28
4.4 Obtención de una dispersión coloidal.....	29
4.5 Fabricación de celdas solares p-i-n.....	29

4.5.1 Capa NiOx	30
4.5.2 Capa de perovskita	30
4.5.3 Capa PCBM	31
4.5.4 Capa de nps SnO ₂	31
4.5.5 Capa de Rodamina	31
4.5.6 Electrodo	31
4.6 Caracterización	31
4.6.1 caracterización de las nanopartículas.....	32
4.6.1.1 microscopia electrónica de transmisión (TEM)	32
4.6.1.2 espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)....	32
4.6.1.3 dispersión dinámica de luz (DLS).....	32
4.6.2 Caracterización de películas delgadas de SnO ₂ fabricadas sobre capas de PVKT.....	32
4.6.2.1 Difracción de rayos x (DRX)	+32
4.6.2.2 microscopia de fuerza atómica (AFM)	32
4.6.3 caracterización de las propiedades optoelectrónicas.....	33
4.6.3.1 foto luminiscencia (PL).....	33
4.6.3.2 caracterización eléctrica de diferentes contactos (ETL/ electrodos)	33
4.6.4 Caracterización de Corriente – Voltaje de los dispositivos fotovoltaicos...33	

5. RESULTADOS	34
5.1 Caracterización de las nps SnO ₂	34
5.2 Caracterización de películas delgadas de SnO ₂ fabricadas sobre capas de PVKT. ..	39
5.2.1. Compatibilidad de la dispersión coloidal de nps SnO ₂ con PVKT MAPbI ₃	40
5.2.2 Análisis morfológico.....	41
5.3 Caracterización de las propiedades optoelectrónicas de las capas de SnO ₂ sobre PVKT.....	42
5.4 Desempeño del SnO ₂ en dispositivos.....	43
5.4.1 Efecto de la relación de funcionalización de las dispersiones de SnO ₂ ...	42
5.4.2 Fabricación de dispositivos con bicapas de ETL orgánicas – inorgánicas..	43
5.4.3 Implementación del electrodo de carbono.....	48
6. CONCLUSIONES	57
Referencias	59

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reportes de SnO ₂ usado como ETL en celdas solares de perovskita con estructura p-i-n.	23
Tabla 2 . Diámetros hidrodinámicos e índices de polidispersidad de las nps SnO ₂ en diferentes edades.	38
Tabla 3. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares de perovskita tipo p-i-n para diferentes relaciones de funcionalización.....	42
Tabla 4. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares de perovskita tipo p-i-n para diferentes arreglos de bicapas como ETLs.....	44
Tabla 5. Valores de la pendiente y resistencia para las diferentes configuraciones.....	49
Tabla 6. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares de perovskita tipo p-i-n utilizando SnO ₂ como ETL y diferentes arreglos de bicapas de electrodos.....	50
Tabla 7. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares invertidas de perovskita utilizando SnO ₂ como ETL y diferentes espesores de la capa de Bi.	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a. Ventas de coches eléctricos, 2015-2030, b. Aumento de la capacidad solar fotovoltaica, 2015-2030. Figura adaptada de [8]	15
Figura 2. Representación esquemática del funcionamiento de una celda solar. Figura adaptada de [10].....	16
Figura 3. Clasificación de las celdas solares en función del material activo primario. Figura adaptada de [14].	17
Figura 4. Estructura ABX ₃ de la perovskita.....	18
Figura 5. Funcionamiento de una celda solar de perovskita con estructura p-i-n a. Absorción de fotones y generación del par electrón-hueco. b. Movilidad de los electrones y huecos. c. Flujo de los electrones de la capa n a la p, generando una corriente eléctrica. d. Niveles de energía respecto al vacío de los diferentes materiales que componen la celda solar de perovskita con estructura p-i-n. Figura adaptada de [19].....	19
Figura 6. Proceso de spin coating. Figura adaptada de [36].....	22
Figura 7. Configuración de los dispositivos, a. Celda solar de referencia, b. Celda solar con SnO ₂ como ETL, c. Celda solar con bicapa de ETL orgánica/inorgánica, d. Celda solar con SnO ₂ como ETL y electrodo Ag/C. e. Celda solar con SnO ₂ como ETL y electrodo Bi/C.....	29
Figura 8. a. Formación de precipitado durante la síntesis, b. nps SnO ₂	33
Figura 9. a. Análisis de TEM de las nanopartículas de SnO ₂ , b. Patrón de difracción que confirma la naturaleza de las nps SnO ₂ , c. Distribución de tamaños de partícula.	34
Figura 10. SnO ₂ recién sintetizado en etanol anhidro.	35
Figura 11. Nps SnO ₂ antes y después de la modificación superficial realizada a 120 °C por 15 minutos, con una relación HAc/SnO ₂ :6/1.....	35
Figura 12. Espectro de infrarrojo de las nanopartículas de SnO ₂ sin funcionalizar y funcionalizadas a 120 °C por 15 minutos con diferentes relaciones de HAc y SnO ₂	37
Figura 13. Dispersión dinámica de luz en diferentes tiempos de la dispersión de nps SnO ₂	38
Figura 14. a. DRX de MAPbI ₃ con y sin SnO ₂ , b. Película de MAPbI ₃ degradada.....	39
Figura 15. Imágenes de AFM de: a. MAPbI ₃ , b. MAPbI ₃ con capas de SnO ₂	40
Figura 16. Espectro de fotoluminiscencia para MAPbI ₃ independiente y con SnO ₂ con diferentes relación HAc/SnO ₂	41
Figura 17. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para diferentes relaciones de funcionalización de SnO ₂ , b. curvas I-V.....	42
Figura 18. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para diferentes arreglos de bicapas como ETL.	44
Figura 19. Estabilidad en el punto de máxima potencia.	45
Figura 20. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos normalizados para diferentes arreglos de bicapas como ETL medidas en el tiempo.	47
Figura 21. Curvas I-V en oscuridad para diferentes configuraciones.....	49
Figura 22. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para celdas con SnO ₂ como ETL y diferentes arreglos de bicapas de electrodos.	50

Figura 23. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para celdas con SnO₂ como ETL y diferentes espesores de la capa de Bi..... 51

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

ETL	Capa transportadora de electrones
FF	Factor de llenado
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
HAc	Ácido acético
Voc	Voltaje de circuito abierto
CBM	Banda máxima de conducción
IPSCs	Celdas solares invertidas de perovskita
PVKT	Perovskita

RESUMEN

El dióxido de estaño (SnO₂) ha sido aplicado como capa transportadora de electrones (ETL) en celdas solares de perovskita de arquitectura regular (n-i-p). Sin embargo, también resulta atractivo incorporar este tipo de materiales en celdas solares invertidas (p-i-n) debido a la necesidad de reemplazar materiales orgánicos convencionales que allí se usan. Hoy en día es un desafío incorporar SnO₂ en celdas p-i-n debido al compromiso entre el procesamiento de este material y la integridad de la perovskita (PVKT), que se ve afectada por las altas temperaturas necesarias para obtener una fase cristalina y electrónicamente deseable del SnO₂. En el presente trabajo se propone el uso del método de síntesis de co-precipitación y de modificación superficial con ácido acético para obtener nanopartículas de SnO₂ con grupos acetato coordinados en su superficie. Esto da lugar a dispersiones coloidales estables, permitiendo la fabricación de dispositivos a baja temperatura y tiempos de procesamiento cortos, obteniendo una ETL competitiva en comparación con las referencias actuales. Es así como luego de fabricar celdas solares con este material, se alcanzó una eficiencia de conversión de energía (PCE) máxima del 13.14%. Este resultado y los demás parámetros fotovoltaicos se logran al tener una capa delgada, uniforme y compatible con perovskita MAPbI₃ que extrae efectivamente las cargas desde el material absorbedor. Además, el uso de SnO₂ facilitó la incorporación de un electrodo de carbono mediante la inclusión de una fina capa de bismuto.

***Palabras clave* — Capa transportadora de electrones, celdas solares invertidas de perovskita, nanopartículas, SnO₂, modificación superficial.**

ABSTRACT

Tin dioxide (SnO₂) has been applied as an electron transport layer (ETL) in perovskite solar cells with regular architecture (n-i-p). However, it is also attractive to incorporate this type of material in inverted solar cells (p-i-n) due to the need to replace conventional organic materials currently used in those structures. Nowadays, incorporating SnO₂ in p-i-n cells remains a challenge due to the trade-off between the processing of this material and the integrity of the perovskite, which is affected by the high temperatures required to obtain a desirable crystalline and electronically favorable phase of SnO₂. In this work, we propose using the co-precipitation synthesis method and surface modification with acetic acid to obtain SnO₂ nanoparticles with acetate groups coordinated on their surface. This leads to stable colloidal dispersions, enabling device fabrication at low temperatures and with short processing times, achieving a competitive ETL compared to current references. Thus, after fabricating solar cells with this material, a maximum power conversion efficiency (PCE) of 13.14% was achieved. This result and the other photovoltaic parameters are obtained by having a thin, uniform layer that is compatible with MAPbI₃ perovskite, effectively extracting charges from the absorber material. Additionally, the use of SnO₂ facilitated the incorporation of a carbon electrode through the inclusion of a thin layer of bismuth.

Keyword — **Electron transport layer (ETL), Inverted perovskite solar cells (p-i-n), Nanoparticles, Tin dioxide (SnO₂), Surface modification.**

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el avance continuo de las celdas solares de perovskita (PSCs) ha marcado la ruta hacia estrategias de producción más rentables que las tecnologías actualmente disponibles en el mercado [1], lo anterior busca utilizar temperaturas más bajas en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, junto con materiales económicos y de alto desempeño. Actualmente los derivados del fullereno C₆₀ y [6,6] fenil-C61-ácido butírico metil éster (PCBM) (disueltos en clorobenceno) son usados como capa transportadora de electrones (ETL) en celdas solares invertidas de perovskita (IPSC), sin embargo, estos presentan limitaciones como su baja solubilidad, tendencia a la degradación y alto costo [2].

Una alternativa prometedora para sustituir este tipo de materiales es el uso de óxidos metálicos como el SnO₂, este material es estable químicamente a la radiación UV, su manipulación es segura, es económico y posee un buen alineamiento de bandas de energía con la estructura electrónica de la perovskita (PVKT) [3]. No obstante, hoy en día resulta desafiante depositar SnO₂ sin deteriorar la capa de perovskita MAPbI₃. Este tipo de materiales es normalmente utilizado en dispositivos de arquitectura (n-i-p), mediante el crecimiento por baño químico en medio acuoso o síntesis a altas temperatura [4][5], los cuales no son compatibles con la fabricación de dispositivos invertidos (p-i-n) ya que la PVKT se vería afectada por las altas temperaturas y los solventes utilizados.

En el presente trabajo se propone remplazar los materiales convencionales utilizados como ETL, tales como el PCBM, en dispositivos de tipo p-i-n. Para ello se investigará la obtención de nanopartículas de SnO₂ que puedan dispersarse en medios compatibles con la perovskita MAPbI₃, y a su vez que presenten propiedades adecuadas para el transporte de electrones. Además, se estudiará el tipo de transporte eléctrico en la interfaz entre la capa de SnO₂ y electrodos de Ag y carbono, para garantizar un contacto óhmico adecuado que permita el transporte de electrones desde la ETL al electrodo. Para esto, se adoptarán estrategias para modificar la interfaz a través de la funcionalización superficial o la inclusión de nanopartículas con carácter metálico. Finalmente se pretende fabricar dispositivos de estructura ITO/NiO_x/MAPbI₃/X/Ag y ITO/NiO_x/MAPbI₃/X/C, donde X puede ser SnO₂, PCBM/SnO₂, SnO₂/Ag y SnO₂/Bi.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Obtener dispersiones coloidales de nanopartículas de SnO₂ compatibles con perovskitas MAPbI₃ para su uso en celdas solares tipo p-i-n con electrodo de carbono, sustituyendo los ETLs de materiales orgánicos.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de SnO₂ dispersables en solventes compatibles con la perovskita MAPbI₃, para ser utilizada como ETL.
- Modificar la interfaz entre ETL y el electrodo de carbono para evaluar su efecto en la transferencia electrónica entre ambas capas.
- Analizar la morfología y el comportamiento electrónico de la capa de nanopartículas de SnO₂ en películas de perovskita MAPbI₃.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Energía solar fotovoltaica.

El crecimiento de la demanda energética a nivel mundial y las problemáticas ambientales que conlleva el uso de combustibles fósiles ha llevado a migrar a fuentes de energías limpias y renovables, por lo que encontrar un suministro de estas energías y que sea sostenible se ha convertido en el reto científico y técnico más importante al que se enfrenta la humanidad en el siglo XXI [6]. Por tal motivo, desde las Naciones Unidas se ha impulsado la búsqueda de una energía asequible, fiable, sostenible, por lo que se ha generado una cooperación en materia de investigación en tecnologías para la producción de éstas [7]. Las estadísticas han demostrado que la inversión en energías limpias ha aumentado un 40% desde el 2020, algunos ejemplos que ilustran este ritmo acelerado es que, de los vehículos vendidos en 2020, 1 de cada 25 eran eléctricos; en 2023, lo proporción fue de 1 de cada 5 (**Figura 1 a**). También está el caso de la energía solar fotovoltaica, donde se espera que la capacidad de generación aumente 150 GW para el 2030 (**Figura 1 b**) [8].

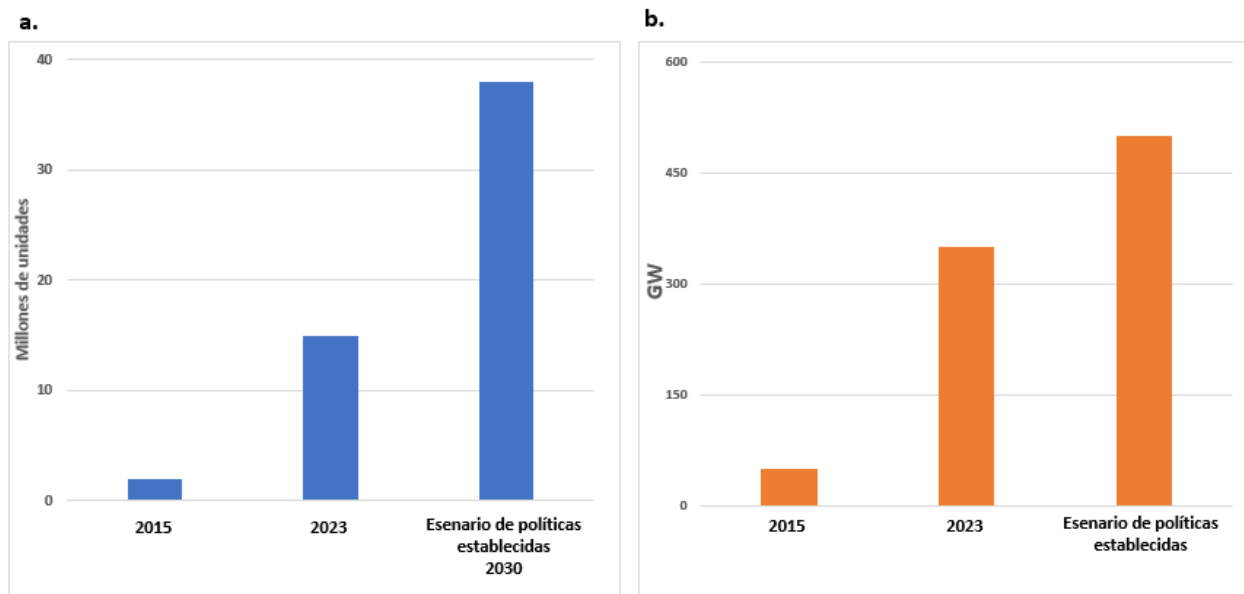


Figura 1. a. Ventas de coches eléctricos, 2015-2030, b. Aumento de la capacidad solar fotovoltaica, 2015-2030. Figura adaptada de [8]

Las diversas tecnologías solares, entre las que se incluyen los dispositivos solares fotovoltaicos (celdas solares), consisten en el proceso de conversión de luz absorbida (fotones) en electricidad mediante el efecto fotovoltaico [9]. Primero, los fotones golpean el material semiconductor en la capa n, liberando electrones y generando huecos (**Figura 2 a**). El campo eléctrico en la unión p-n separa estos electrones y huecos: los electrones fluyen hacia la capa n y los huecos hacia la capa p (**Figura 2 b**). Al conectar un circuito externo, los electrones fluyen de la capa n a la p, generando una corriente eléctrica (**Figura 2 c**) [10][11].

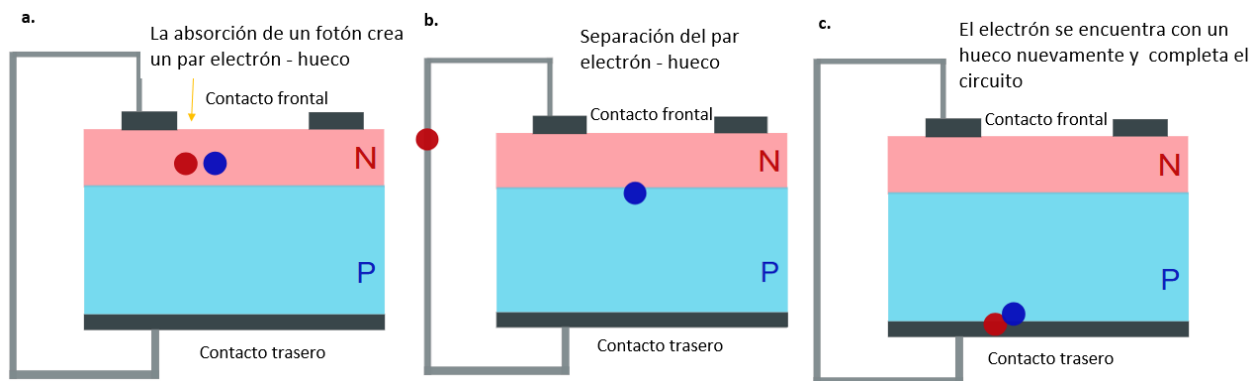


Figura 2. Representación esquemática del funcionamiento de una celda solar. Figura adaptada de [10]

Con el paso del tiempo, las celdas solares han ido avanzando en su desarrollo en búsqueda del mejor desempeño, facilidad de procesamiento y menores costos. De acuerdo con esto, las diferentes tecnologías fotovoltaicas se clasifican en tres generaciones diferentes (**Figura 3**) [12]: las de primera generación son tecnologías costosas de producir y su procesamiento es complejo, dentro de esta se incluyen las celdas de silicio monocristalino, policristalino y las de arseniuro de galio. Las celdas de segunda generación, por su parte, comprenden las de silicio microcristalino y amorfo, así como las de seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS) y las de telurio de cadmio/sulfuro de cadmio (CdTe/CdS). La tercera generación se basa en nuevos compuestos que prometen mayores eficiencias. Aunque aún no son comerciales, han mostrado importantes avances en un corto tiempo en comparación con el desarrollo de las celdas de silicio. Esta categoría incluye celdas de quantum dots (moléculas pequeñas), orgánicas, sensibilizadas por tinta (DSSC) y celdas solares de perovskita (PSCs) [13].

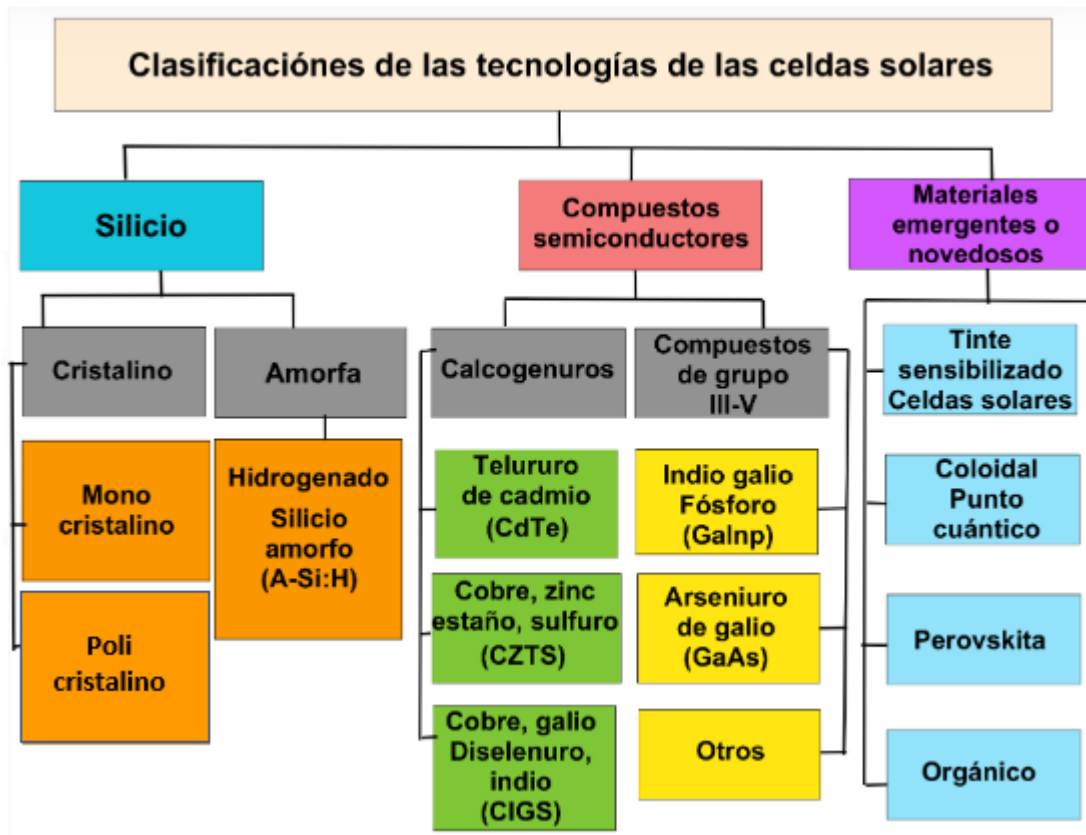


Figura 3. Clasificación de las celdas solares en función del material activo primario. Figura adaptada de [14].

3.2 Celdas solares de perovskita.

Debido a las limitaciones de las tecnologías solares existentes hasta la segunda generación, han surgido alternativas potencialmente más económicas y fáciles de fabricar. Un ejemplo son las celdas solares de perovskita, las cuales se introdujeron en 2009 [15]. En tan solo 15 años, la eficiencia de este tipo de celdas paso de 3.8% a 26.1% [16]. Este avance se debe en gran parte a las propiedades de la perovskita (PVKT), como sus bajas densidades de trampas, largas longitudes de difusión de las cargas y un alto coeficiente de absorción [2]. Además, la estructura de la PVKT también es un factor clave. Esta tiene una configuración molecular ABX₃, donde A representa los vértices de una red cubica centrada en las caras y es un catión (metilamonio, CH₃NH₃, MA⁺ o formamidinio, FA⁺); B es un catión metálico (Pb²⁺, Sn²⁺, etc); y X es un anión de uno o más halógenos (Cl⁻, Br⁻ o I⁻)(**Figura 4**) [17]. Esta estructura se organiza en capas octaédricas dentro de una celda cubica, lo que le otorga propiedades únicas en términos ópticos, electromagnéticos y térmicos.

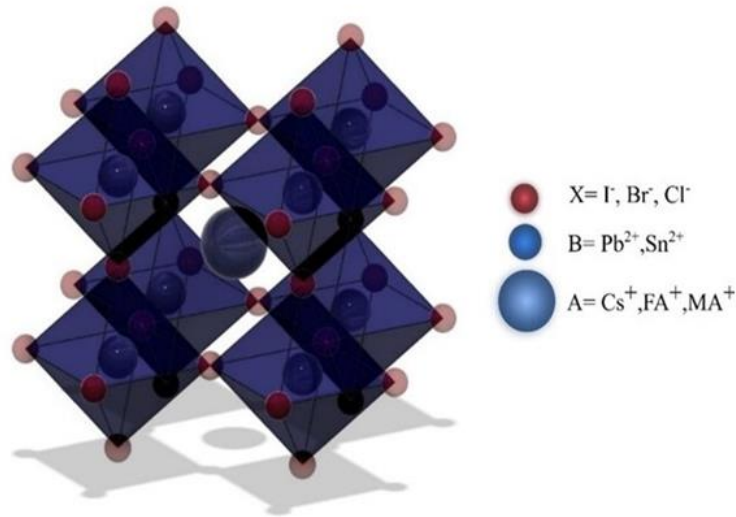


Figura 4. Estructura ABX₃ de la perovskita

Las PSCs tiene como ventaja que pueden ser procesadas a bajas temperaturas y por métodos en solución, lo que subraya su potencial para ser escalables en un futuro muy cercano. Entre las diferentes configuraciones posibles, se incluye, en primer lugar, un electrodo transparente, que suele estar hecho de óxido de estaño dopado con indio (ITO) o de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Posteriormente se fabrica un material transportador, que varía según la configuración: una capa transportadora de electrones (ETL) en las celdas n-i-p, o una capa transportadora de huecos (HTL) en las celdas p-i-n **Figura 5 a-c** [18].

La HTL se encarga de recolectar y transportar los huecos generados en la perovskita, mientras que la ETL se encarga de extraer los electrones y conducirlos hacia un electrodo. Entre estas dos capas transportadoras se encuentran la perovskita, que absorbe la radiación solar y genera un par electrón - hueco. Finalmente, el dispositivo cuenta con un electrodo metálico, los cuales suelen ser de oro y plata [18].

Los niveles de energía corresponden a las posiciones de las bandas de conducción y valencia de cada material, que determinan cómo se mueven los electrones y huecos. La **Figura 5 d** muestra los niveles de energía respecto al vacío de los materiales comúnmente usados en una configuración p-i-n. En esta, el nivel de la banda de valencia de la HTL está alineado para facilitar la extracción de huecos, mientras que el nivel de la banda de conducción del ETL está diseñado para extraer electrones eficientemente, minimizando pérdidas por recombinación [18].

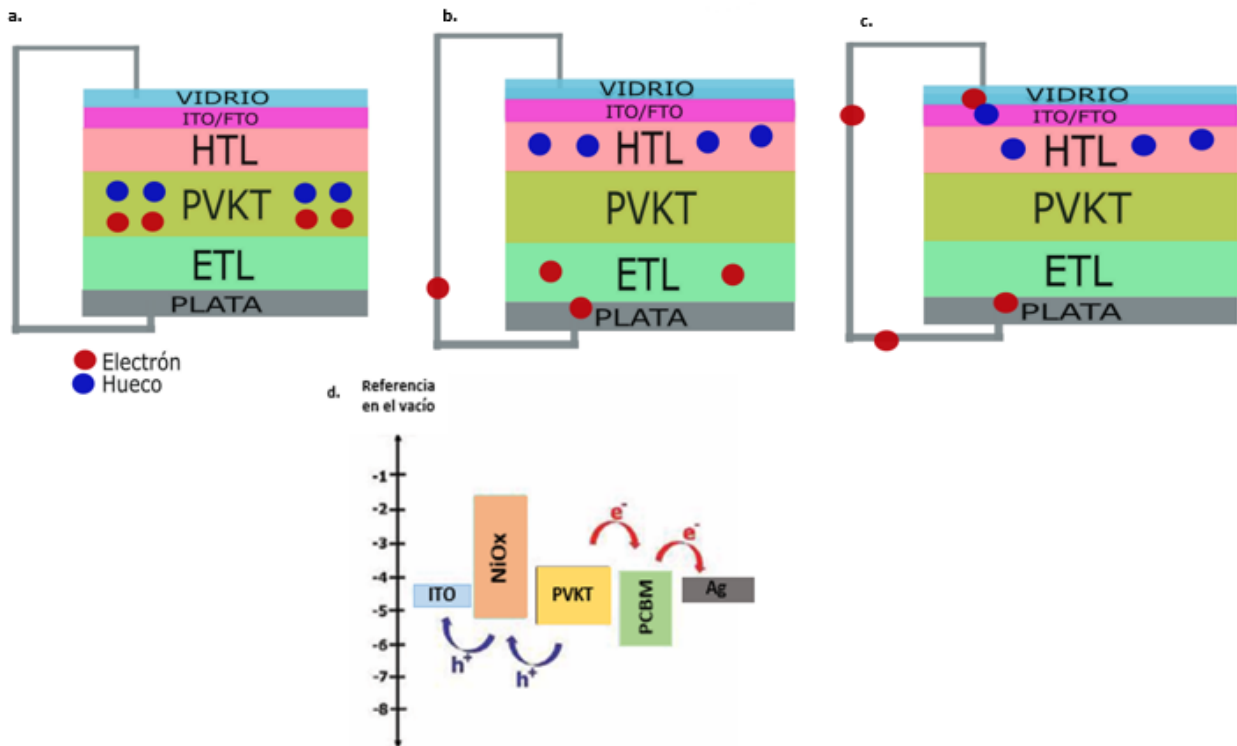


Figura 5. Funcionamiento de una celda solar de perovskita con estructura p-i-n a. Absorción de fotones y generación del par electrón-hueco. b. Movilidad de los electrones y huecos. c. Flujo de los electrones de la capa ETL a la HTL, generando una corriente eléctrica. d. Niveles de energía respecto al vacío de los diferentes materiales que componen la celda solar de perovskita con estructura p-i-n. Figura adaptada de [19]

La estructura p-i-n, implementada por primera vez en 2013 [20], resulta atractiva hoy en día debido a su estabilidad por más de 1000 horas bajo iluminación [21][22] las elevadas eficiencias que se pueden alcanzar con este tipo de configuraciones (23.7%) [23]. Esto se logra mediante la aplicación de estrategias que abordan la mitigación de los problemas comunes, como lo es la baja extracción de corriente, la cual limita tanto el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) del dispositivo como el factor de llenado (FF) [23] [24].

Aunque cada capa del dispositivo contribuye al rendimiento general, Para superar este problema, es crucial la optimización de la ETL, ya que esta es esencial para minimizar las recombinaciones. Por esta razón, en lo que sigue nos enfocaremos en la ETL, ya que su diseño y selección de materiales tienen un impacto directo y significativo en el desempeño de las celdas solares p-i-n.

3.3. Capa transportadora de electrones.

La capa ETL facilita la extracción de electrones desde la perovskita, actúa como una barrera energética para impedir el paso de huecos, como se muestra en el esquema de la estructura de bandas **Figura 5 d**, y puede servir para la protección de la capa de PVKT como obstáculo para la humedad y la difusión iónica de especies derivadas de la degradación [25]. El éxito de los materiales utilizados como ETL depende de varios factores y requisitos clave [26]:

- **Propiedades ópticas:** Los materiales transportadores deben tener una alta transmitancia y ser resistentes a la degradación de la luz ultravioleta para asegurar la estabilidad del dispositivo [27].
- **Morfología:** Es crucial que la ETL cubra completamente la perovskita para evitar la formación de defectos, que permiten la recombinación de electrones y huecos en la superficie, además este factor es crucial para garantizar un buen acople mecánico entre la PVKT y la ETL.
- **Disminución de los estados trampa:** La presencia de estados trampa en la ETL o en la interfase con la perovskita puede aumentar las pérdidas por recombinación, afectando directamente la eficiencia del dispositivo. Por tal motivo, la interfase entre la perovskita y la ETL debe estar libre de estos defectos.
- **Movilidad electrónica:** Se requiere una alta movilidad electrónica ($15\text{-}20\text{ cm}^2/\text{Vs}$) [28], para garantizar un transporte y recolección eficientes de las cargas, evitando así la acumulación de cargas en la interfase PVKT-ETL.
- **Alineamiento de los niveles de energía:** Este aspecto es vital para facilitar la extracción y el transporte de electrones desde la capa de perovskita, lo que incrementa la corriente de cortocircuito (J_{sc}) y el factor de llenado (FF). Además, el ajuste del nivel de energía es crucial para optimizar el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) del dispositivo. Normalmente, este parámetro fotovoltaico está determinado por la diferencia entre los niveles de Fermi (E_F) de la ETL y la HTL. La banda de conducción mínima (CBM) del material transportador de electrones debe estar alineada con la CBM de la perovskita y la función de trabajo del electrodo metálico [29]. Asimismo, el máximo de la banda de valencia (VBM) de la ETL debe ser considerablemente más bajo que el de la capa

de perovskita para bloquear los agujeros que salen de la perovskita, mejorando así el FF, como se observa en la **Figura 5 d** [27].

Algunos materiales que cumplen con estos requisitos claves son el indene-C60 bisaducto (ICBA), indene-C60 trisaducto (ICTA) y [6,6] fenil-C61-ácido butírico metil éster (PCBM), siendo este último el más común en celdas p-i-n [20]. Las altas eficiencias obtenidas con estos materiales se deben a su capacidad para separar cargas de manera efectiva, ya que el material transportador se difunde a través de los límites de grano de la perovskita, lo que pasiva los estados trampa, reduce la recombinación y disminuye la resistencia en serie, lo que a su vez reduce la histéresis en el dispositivo final [30].

El alto costo del PCBM limita su uso generalizado, además de presentar problemas como la cobertura incompleta sobre la perovskita y su baja estabilidad, lo que lleva a la degradación de la celda al aumentar la exposición de la perovskita al ambiente y al electrodo metálico [1]. Ante esta situación, las ETLs inorgánicas, que han sido las más utilizadas en celdas solares de estructura n-i-p surgen como una alternativa viable para sustituir al PCBM en celdas p-i-n. Estas ETLs se clasifican en óxidos metálicos binarios y ternarios y se subdividen en materiales cristalinos y amorfos, destacando entre los más representativos el TiO₂, ZnO y SnO₂ [31].

En las celdas n-i-p, estos óxidos han sido introducidos con éxito, ya que pueden ser depositados directamente sobre el sustrato y no afectan la integridad de la perovskita que se fabrica posteriormente. Esto se debe a que las mejores propiedades optoelectrónicas se obtienen cuando el material tiene una alta cristalinidad, lo cual requiere que los óxidos metálicos se sometan a temperaturas superiores a los 400°C [32]. No obstante, en celdas p-i-n y dispositivos flexibles, este enfoque no es factible, ya que la perovskita se degrada a estas temperaturas.

Por tal motivo, para el procesamiento de ETLs inorgánicas en celdas solares tipo p-i-n se deben considerar métodos de síntesis a temperaturas < 100°C para prevenir la degradación del material absorbente y permitir la compatibilidad con métodos de impresión escalables. Se han reportado varias técnicas escalables para procesar estos materiales, como balde coating, slot-die coating, spray coating y screen printing, entre otras [33]. Sin embargo, las técnicas comúnmente mencionadas para fabricar dispositivos con la ETL sobre la perovskita son la deposición de capas atómicas,

evaporación térmica, deposición química en fase vapor y spin coating [26] [34], esta última es la más utilizada para depositar materiales inorgánicos sobre la perovskita, la cual consiste en aplicar una pequeña cantidad de solución en el centro de un sustrato el cual gira a alta velocidad. La fuerza centrífuga distribuye el material hacia los bordes, eliminando el exceso y formando una película delgada (**Figura 6**). Esta técnica es popular por ser un método reproducible basado en solución, donde pequeños ajustes en los parámetros del proceso pueden generar cambios significativos. Además, no requiere de largos tiempos de procesamiento y es de fácil ejecución [35]. Sin embargo, esta técnica presenta inconvenientes, como el desperdicio considerable de material y la dificultad para el procesamiento en gran área. [26].



Figura 6. Proceso de spin coating. Figura adaptada de [36].

La elección adecuada del material para la ETL es fundamental para optimizar el rendimiento del dispositivo. En este contexto, el uso de óxidos metálicos como el SnO₂ ha mostrado avances significativos, abriendo nuevas posibilidades en la eficiencia y estabilidad de las celdas solares de perovskita.

3.4. Nanopartículas de SnO₂ como ETL.

Si bien el TiO₂ ha sido el óxido metálico más utilizado como ETL en celdas solares de perovskita, el SnO₂ ha surgido como una alternativa prometedora, especialmente para estructuras de heterounión plana. El SnO₂ presenta varias ventajas clave sobre el TiO₂: posee una banda de conducción más profunda y una banda prohibida más ancha (3.6-4.1 eV) [37], lo que facilita el

transporte de electrones y mejora el contacto óhmico. Además, ofrece una mejor alineación de bandas con los absorbentes de perovskita y una mayor movilidad electrónica[38] . En 2015, Ke et al [39]introdujeron un método innovador de deposición de SnO₂ mediante procesamiento en solución a baja temperatura utilizando la técnica sol-gel, la cual ha ganado popularidad desde entonces [39]. Estudios posteriores han demostrado que las nanopartículas de SnO₂, procesadas en solución, pueden alcanzar eficiencias superiores al 20% en celdas n-i-p, posicionándolo como una ETL muy prometedora en celdas solares de perovskita [40].

Sin embargo, las dificultades mencionadas anteriormente para implementar óxidos metálicos en celdas p-i-n explican la escasez de estudios que incorporan SnO₂ en este tipo de celdas. En la **Tabla 1**, se presentan algunos estudios que han logrado depositar SnO₂ sobre perovskita en combinación con otros materiales orgánicos.

Tabla 1. Reportes de SnO₂ usado como ETL en celdas solares de perovskita con estructura p-i-n.

Arquitectura	PEC %	Referencia
FTO/NiO _x /MAPbI ₃ /C60/SnO ₂ -HClO ₄ /Ag	16.36	[41]
ITO/P3CTK/MAPbI ₃ /PC61BM:SnO ₂ /Al	19.7	[42]
FTO/NiO/MAPbI ₃ /C60/SnO ₂ NCs/Ag.	18.8	[43]

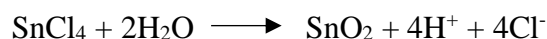
Actualmente, es crucial explorar alternativas para la síntesis de óxidos metálicos a bajas temperaturas, especialmente cuando se trabajan con materiales que son sensibles a la degradación térmica, como la perovskita. Un método prometedor para obtener nanomateriales adecuados para dispositivos fotovoltaicos es la co-precipitación, que sigue un proceso de cuatro pasos fundamentales[44] [45] . El procedimiento comienza con la formación de productos insolubles bajo condiciones de sobresaturación (como los hidróxidos), y comprende:

- Nucleación: Este es el primer paso esencial donde se forman numerosas partículas iniciales.
- Crecimiento: En esta etapa, los núcleos formados se agrupan para generar partículas más grandes y estables desde el punto de vista termodinámico.

- Aglomeración: También conocida como maduración de Ostwald, en esta fase las partículas más pequeñas se disuelven y se incorporan a las más grandes, afectando considerablemente el tamaño, la morfología y las propiedades del producto final.
- Tratamiento posterior: Este paso incluye la calcinación de los productos, aunque en algunos casos los óxidos metálicos pueden formarse directamente a partir de la reacción de precipitación.

El método de co-precipitación ofrece varias ventajas, como la generación mínima de residuos, alta eficiencia, la no necesidad de solventes orgánicos y su costo reducido. No obstante, requiere un control riguroso de las variables del proceso, como la tasa de adición y agitación de los reactivos, la temperatura de síntesis, la concentración de reactivos, el pH y el tiempo, ya que estos factores pueden influir significativamente en las propiedades finales de las nanopartículas, como su tamaño, forma y composición [46].

Usualmente la síntesis de óxidos metálicos parte de precursores de tipo alcóxido, o de haluros metálicos como el SnCl₄, 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 SnO₂ mediante el método de co-precipitación a partir de SnCl₄ y H₂O usando NaOH como agente de precipitación [47].



Ecuación 1. Reacciones que explican la obtención del SnO₂.

Los solventes empleados para dispersar nanopartículas de SnO₂ deben tener baja temperatura de ebullición para evitar el daño de perovskitas como la MAPbI₃, la cual se obtiene a 100 °C [48]. 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 [49]. 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 [47]. En el caso de las nanopartículas de SnO₂, se ha demostrado que la modificación superficial con diferentes compuestos mejora su dispersión. Un ejemplo destacado es el ácido acético, cuyos grupos carboxilo (COOH) se coordinan de manera monodentada con los átomos de Sn en la superficie de las nanopartículas. Este enlace monodentado se forma cuando uno de los átomos de oxígeno del grupo carboxilo se coordina con los átomos de estaño, lo que permite la creación de una red de enlaces de hidrógeno entre los grupos acetato, el ácido acético y el solvente, como el etanol. Esta red estabiliza la superficie de las nanopartículas, evitando su aglomeración y facilitando su dispersión homogénea en solventes de bajo punto de ebullición [47].

Si bien la ETL es fundamental para el rendimiento de las celdas solares de perovskita, es igualmente crucial que esta se alinee adecuadamente con los electrodos. Por lo tanto, tanto la calidad de la ETL como su compatibilidad con los electrodos son esenciales para optimizar el rendimiento global de la celda solar.

3.5. Electrodo.

En las celdas solares de perovskita, el electrodo juega un papel crucial en el transporte y recolección de cargas. Los electrodos deben formar un contacto eficiente con la capa de transporte de electrones o de huecos, facilitando la extracción de portadores de carga (electrones o huecos) generados en la PVKT. Un buen electrodo debe minimizar la resistencia de contacto, lo que implica formar un contacto óhmico en lugar de un contacto tipo Schottky. Este último introduce una barrera de potencial que dificulta el flujo de electrones, disminuyendo la eficiencia de la celda [50]. Por lo tanto, seleccionar y diseñar los materiales del electrodo es esencial para optimizar el rendimiento de las celdas solares.

La plata (Ag) ha sido uno de los materiales más utilizados como electrodo en las celdas solares de perovskita debido a su excelente conductividad eléctrica y su capacidad para formar contactos eficientes [51]. La implementación de Ag en las celdas de perovskita, particularmente en configuraciones con SnO₂ como ETL, ha mostrado buenos resultados en términos de baja resistencia de contacto, lo que mejora la recolección de electrones y, por tanto, la eficiencia del dispositivo. Además, al formar un contacto óhmico, la plata facilita un flujo de corriente sin obstáculos significativos, lo que aumenta el factor de llenado (FF) y la eficiencia general [49].

Para analizar el comportamiento eléctrico de los dispositivos, se emplean curvas I-V. A partir de la pendiente de la curva en la región lineal, se puede calcular la resistencia de los dispositivos usando la **Ecuación 2**:

$$R = \frac{dV}{dI}$$

Ecuación 2. Relación diferencial de resistencia.

Donde:

- R es la resistencia en ohmios (Ω),
- dv es el diferencial de voltaje (V),
- dI es el diferencial de corriente (A).

Sin embargo, el uso de plata presenta varios desafíos. Uno de los principales problemas es su interacción química con la PVKT, especialmente en la MAPbI₃, donde la plata puede reaccionar con el yoduro para formar AgI. Este compuesto es producto de la degradación del material activo [25]. Además, la plata es costosa y no es fácilmente escalable para la producción masiva de celdas solares, lo que limita su viabilidad en la fabricación de dispositivos de bajo costo.

Por otro lado, los electrodos de carbono se han considerado una alternativa prometedora para reemplazar la plata en celdas solares de perovskita. El carbono, al ser abundante, económico y químicamente inerte, no reacciona con la perovskita ni forma complejos que deterioren el dispositivo. Esta característica no solo aumenta la estabilidad de las celdas, sino que también facilita la escalabilidad en la fabricación [52]. Aunque el carbono tiende a formar un contacto de tipo Schottky cuando se usa directamente con la ETL, la implementación de intercapas metálicas ha demostrado superar esta barrera y mejorar la conductancia del dispositivo [53]. De esta manera, el carbono no solo brinda estabilidad a largo plazo, sino que también abre la posibilidad de fabricar celdas solares de bajo costo y escalables.

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 (HAc) proviene de PanReac AppliChem y el precursor de SnCl₄ ($\geq 99,995\%$ base de metales traza) proviene de Sigma Aldrich. Se usa agua tipo III para el proceso de síntesis. El PCBM y la rodamina se adquieren en 1-Material Inc.

4.2. Síntesis de nanopartículas de SnO₂.

Las nanopartículas de SnO₂ se sintetizaron teniendo en cuenta un reporte previo [47]. Se recurre al método de co-precipitación en el cual se lleva a cabo una reacción de hidrolisis de SnCl₄ en 40 ml de agua tipo II y en agitación magnética para obtener una solución de 0.5 M. Posteriormente se prepara una solución de NaOH 5 M, la cual se incorpora lentamente a la solución acuosa de SnCl₄ 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 15 horas. Pasado este tiempo, el precipitado se recolecta mediante centrifugación a 8500 rpm y se lava 20 veces con agua tipo II para obtener un material libre de iones Cl⁻. Para garantizar la remoción de estos iones se realiza una prueba con AgNO₃ [54]. Una vez finalizados los lavados, se realiza un secado de las nps a temperatura ambiente. Las nanopartículas obtenidas se almacenan para su posterior tratamiento y uso.

4.3. Modificación superficial de las nanopartículas de SnO₂.

Se lleva a cabo el procedimiento de funcionalización de las nps SnO₂ obtenidas por co-precipitación realizando variaciones a la ruta propuesta en [47]. Se agrego ácido acético a las nps SnO₂ en polvo con relaciones HAc/SnO₂= 2/1, 4/1 y 6/1 y se llevaron a ultrasonido por 30 minutos

y posteriormente a un baño de aceite a 120 °C con agitación magnética constante por 15 minutos. En este punto se obtiene un líquido transparente al cual se denominará SnO₂-A.

4.4. Obtención de una dispersión coloidal.

Se evaluó la fabricación de dispersiones coloidales, para esto se tomaron alícuotas de SnO₂-A para ser agregadas a etanol anhidro. Se estudia la dispersión del material con las diferentes relaciones de funcionalización (HAc/SnO₂= 2/1, 4/1 y 6/1). Utilizando etanol anhidro a una concentración de 20 mg/mL.

4.5. Fabricación de celdas solares p-i-n.

A continuación, se detalla la fabricación de las diferentes capas que conforman los dispositivos tipo p-i-n para la evaluación de las nanopartículas de SnO₂ obtenidas.

Para ello se elaboraron 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/SnO₂/Ag (**Figura 7 a, b**). A su vez se fabricaron dispositivos con bicapas de ETL orgánicas/inorgánicas, en donde se emplea PCBM como material orgánico a diferentes concentraciones y con variaciones en el recocido de las capas de SnO₂ (**Figura 7 c**) y dispositivos con bicapas de electrodos Ag/C y Bi/C (**Figura 7 d, e**).

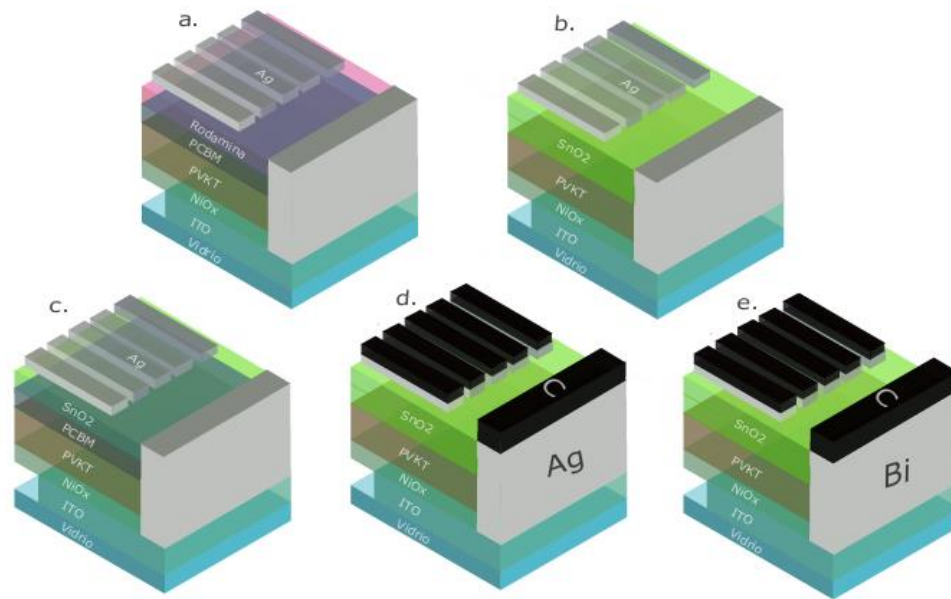


Figura 7. Configuración de los dispositivos, a. Celda solar de referencia, b. Celda solar con SnO₂ como ETL, c. Celda solar con bicapa de ETL orgánica/inorgánica, d. Celda solar con SnO₂ como ETL y electrodo Ag/C. e. Celda solar con SnO₂ como ETL y electrodo Bi/C.

4.5.1. Capa NiO_x.

Para la HTL se preparó una dispersión de 23mg/mL de NiO_x en agua tipo II, se dispersa mediante ultrasonido por 30 minutos y se filtran con membrana de PTFE de 0.40 μm. Se depositan 80 uL de solución a 3000 rpm y 1000 rpm/min por 30 segundos en modo estático.

4.5.2. Capa de perovskita.

Se preparó una solución precursora de polvos de PVKT MAPbI₃ sintetizados similar a[55] al 27% en peso en una mezcla de acetonitrilo y metilamina. Esta solución se filtra y se agita mecánicamente para homogenizar el sistema. Se depositaron 50 uL de precursor por spin coating sobre la HTL a 4000 rpm de velocidad, 4000 rpm/min de aceleración por 30 segundos en modo dinámico. Inmediatamente se retira el sustrato del spinner, se pone en una plancha a 100 °C por 10 minutos para el tratamiento de recocido.

4.5.3. Capa PCBM.

Se prepararon dispersiones de 16mg/ml y 8 mg/ml de PCBM en clorobenceno anhidro y se deja en agitación magnética a 40 °C por 1 hora, luego se depositó a 2000 rpm, 2000 rpm/min por 30 segundos en modo dinámico con 50 uL de solución. A continuación, se realizó un tratamiento de recocido a 70 °C por 5 minutos.

4.5.4. Capa de nps SnO₂.

Para la capa de SnO₂ se preparó una dispersión coloidal de 20 mg/mL en etanol anhidro de nps SnO₂ sintetizadas y funcionalizadas como se explica en los parámetros 4.2 y 4.3 respectivamente. Se depositaron 50 uL de la dispersión por spin coating en dos pasos en modo dinámico: 2000 rpm y 2000 rpm/min por 15 segundos y 4000 rpm y 4000 rpm/min por 10 segundos, para algunos dispositivos se realizaron tratamientos de recocido a 50 y 70 °C por 5 minutos.

4.5.5. Capa de Rodamina.

La solución de Rodamina se preparó 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 50 uL de solución, esta capa no requiere de ningún tratamiento térmico y se depositó únicamente en los dispositivos de referencia.

4.5.6. Electrodo.

Se depositan capas de 100 nm de Ag mediante evaporación térmica controlada por potencia. Adicionalmente, utilizando este mismo método de deposición, se probaron diferentes espesores de capas de Bi (10, 15 y 20 nm) y Ag (10 nm), posteriormente se depositaron electrodos de carbono mediante Blade coating sobre los electrodos metálicos de Bismuto, utilizando un GAP de 150 um.

4.6. Caracterización.

4.6.1. Caracterización de las nanopartículas.

4.6.1.1. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Se estudió las distancias interplanares de partículas de SnO₂ en un Microscopio Electrónico de Transmisión Tecnai F20 Super Twin TMP de FEI. A su vez mediante SAED, se estudió la naturaleza de estas. Para ello se usa una dispersión de 20 mg/mL en etanol anhidro y se realizó el análisis en una rejilla de cobre, las distancias interplanares fueron obtenidas mediante la herramienta de Difftools del programa Digitalmicrograph™.

4.6.1.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Esto se lleva a cabo en un espectrómetro 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.

4.6.1.3. Dispersión dinámica de luz (DLS).

Se hizo seguimiento a la estabilidad de las dispersiones de nps SnO₂, para este fin se emplean dispersiones de 20 mg/mL en etanol anhidro. El valor del índice de polidispersidad es brindado por el equipo Malvern Panalytical.

4.6.2 Caracterización de películas delgadas de SnO₂ fabricadas sobre capas de PVKT.

4.6.2.1. Difracción de rayos X (DRX).

Se uso un difractor de rayos X Rigaku MiniFlex 600 para evidenciar la compatibilidad de la dispersión obtenida de SnO₂ con perovskita MAPbI₃. Para este casos se hace un barrido entre $2\theta = 5^\circ$ a 55° a un paso de 0.01° , y una velocidad de 3° por minuto usando una radiación de Cu ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), con un voltaje de 40 kV y una corriente de 15 mA.

4.6.2.2. Microscopia de fuerza atómica (AFM).

En un Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica MFP-3D Infinity Asylum Research con el modo tapping se midió la rugosidad de las películas de interés depositadas por

spin coating sobre perovskita MAPbI₃. También se utilizó a esta técnica para hacer un análisis de la función trabajo de la capa de nps de SnO₂, mediante una corrección realizada desde la punta del equipo con un blanco de oro se halla la función trabajo del SnO₂ 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 microscopia de fuerza de sonda Kelvin-KPFM.

4.6.3. Caracterización de las propiedades optoelectrónicas.

4.6.3.1 Fotoluminiscencia (PL).

A través de un espectrofotómetro de fluorescencia marca Varian se midió la extracción de cargas de las capas de SnO₂ con diferentes relaciones de funcionalización (HAc/SnO₂= 2/1, 4/1 y 6/1), en un rango de 700 nm a 830 nm con una excitación de 430 nm y apertura de excitación y de emisión de 10 nm.

4.6.3.2 Caracterización eléctrica de diferentes contactos ETL/electrodos.

El tipo de contacto entre las diferentes configuraciones ETL/electrodo (ITO/Ag, ITO/C, ITO/SnO₂/Ag, ITO/SnO₂/C y ITO/SnO₂/Bi/C) se evaluó por medio de curvas I-V en oscuridad con un equipo Keithley 4200SCS.

4.6.4. Caracterización de Corriente - Voltaje de los dispositivos fotovoltaicos.

La medición de las celdas solares se hace con un equipo Keithley 4200SCS y el simulador solar Ossila BV G2009A1 calibrado en condiciones estándar AM1.5 utilizando una celda de referencia Oriel 91150. También se realizaron mediciones de estabilidad de las PSC en función del tiempo y mediciones eficiencia estabilizada en el punto de máxima potencia. Estas mediciones se realizaron a temperatura ambiente y una humedad aproximada del 40%.

5 RESULTADOS

5.1. Caracterización de las nps SnO₂.

En la primera etapa de la síntesis, el SnO₂ se preparó utilizando un método de co-precipitación, como se detalla en la sección 4.2. Este proceso da lugar a un precipitado blanco (**Figura 8 a**). Posteriormente, tras el lavado y secado a temperatura ambiente, se obtienen cristales con un aspecto homogéneo (**Figura 8 b**). Estas imágenes proporcionan una visión clara del estado inicial del material.

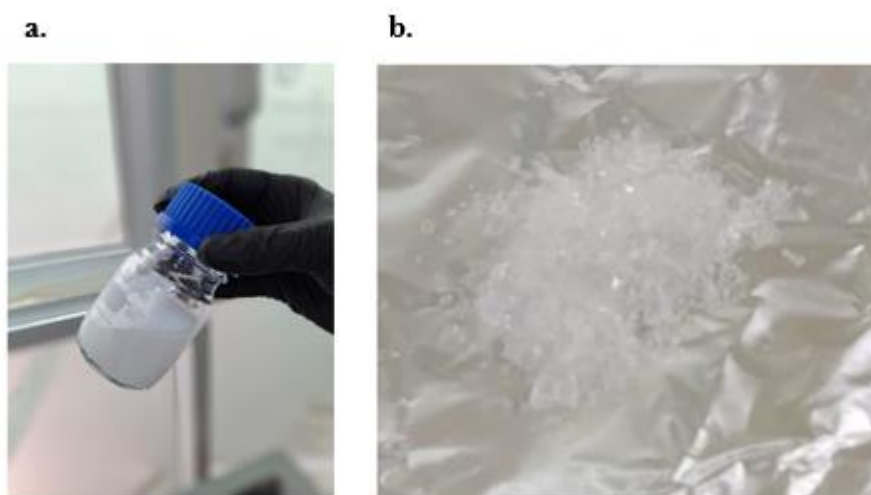


Figura 8. a. Formación de precipitado durante la síntesis, b. nps SnO₂ .

Se llevó a cabo un ensayo de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con el fin de analizar la estructura cristalina de las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas. En la **Figura 9 a**, se aprecian las nanopartículas sintetizadas. Al aplicar la herramienta de fast fourier transform en el software digitalmicrograph TM, fue posible determinar que las distancias interplanares (d_{hkl}) que se aproximan en promedio a 3.348 Å, 2.644 Å y 1.765 Å, que corresponden respectivamente a los planos (110), (101) y (211) de la fase casiterita del SnO₂ [56]. En la **Figura 9 b**, se observan varios anillos difusos en el patrón de difracción, asociados a una red amorfa alrededor de las partículas. Esta red amorfa podría generarse debido a los subproductos formados durante el proceso de síntesis del material. Como se indica en la **Ecuación 1**, la adición de NaOH para ajustar el pH de la síntesis, junto con el HCl residual, da lugar a la formación de sales como NaCl, las cuales, aunque se realizan

varios lavados para eliminarlas, dejan pequeñas trazas. La red amorfa puede eliminarse mediante tratamientos térmicos a altas temperaturas, aunque esto podría causar aglomeración y aumento del tamaño de las nanopartículas, limitando la posterior dispersión de nps SnO₂ en solventes [57].

Adicionalmente, mediante esta técnica de caracterización se determinó que el rango de tamaños de las nanopartículas está entre 2 y 5.5 nm, en donde el tamaño promedio se encuentra alrededor de los 3 nm, como se observa en la **Figura 9 c**. 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.

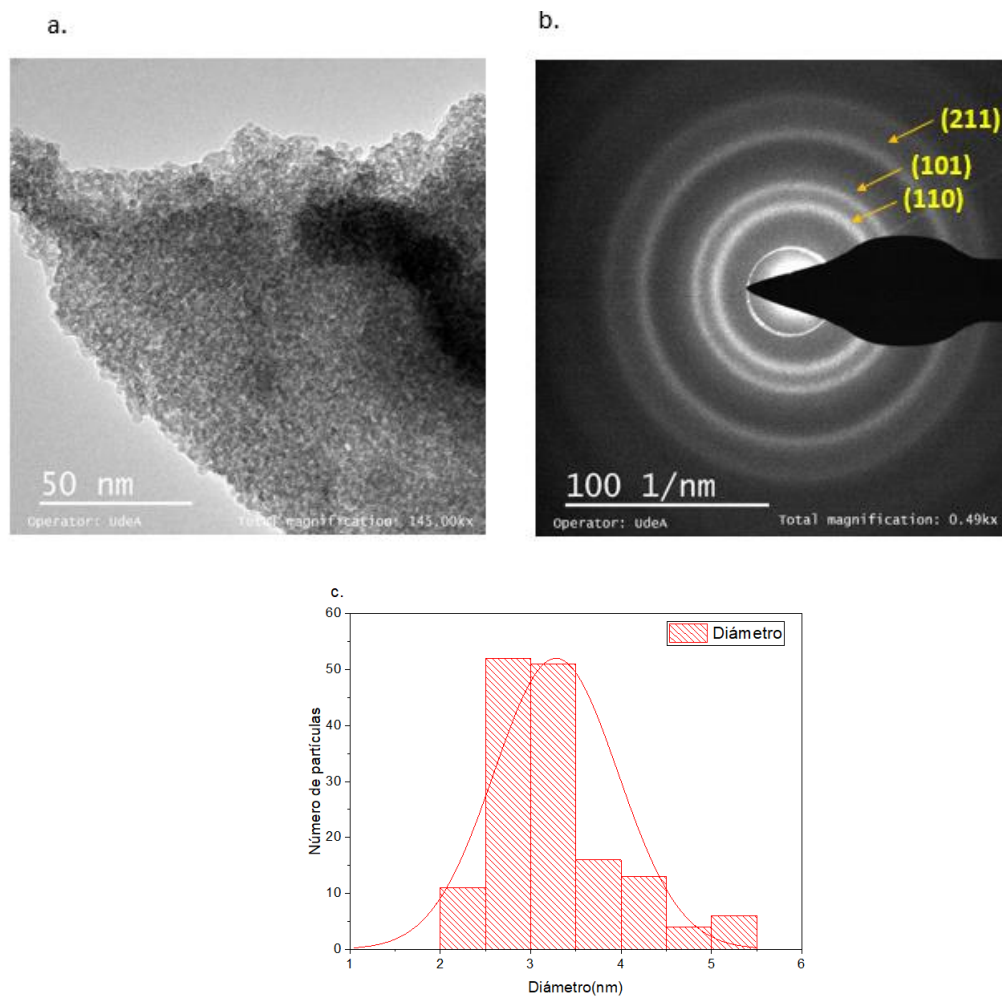


Figura 9. a. Análisis de TEM de las nanopartículas de SnO₂, b. Patrón de difracción que confirma la naturaleza de las nps SnO₂, c. Distribución de tamaños de partícula.

La síntesis inicial, basada en una ruta hidrolítica, no fue suficiente para obtener un material estable en etanol anhidro. Como se ilustra en la **Figura 10**, el material sintetizado sin modificaciones

superficiales presenta una precipitación evidente, indicando su inestabilidad. La falta de interacciones electrostáticas entre las nanopartículas y el solvente resalta la necesidad de introducir modificaciones superficiales para mejorar la dispersabilidad. Por ello, se decidió incluir una funcionalización de las nps SnO₂, cuyo proceso y efectos se detallan en la sección 4.3.

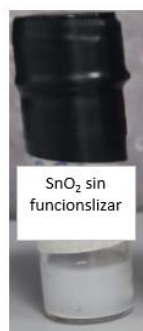


Figura 10. SnO₂ recién sintetizado en etanol anhidro.

Inicialmente, al realizar la modificación superficial, se observan diferencias cualitativas notables entre el material recién sintetizado y el material funcionalizado. La **Figura 11** muestra evidencia del éxito en la funcionalización, destacando que el SnO₂ modificado presenta cambios visibles: antes de la modificación, el material tiene un color blanco hueso, mientras que, después de la funcionalización, la solución adquiere un aspecto translúcido.

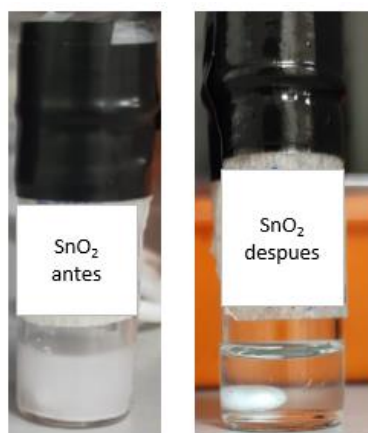


Figura 11. Nps SnO₂ antes y después de la modificación superficial realizada a 120 °C por 15 minutos, con una relación HAc/SnO₂:6/1.

Mediante espectroscopía infrarroja, fue posible detectar diferencias en cuanto a los grupos funcionales presentes en las nps SnO₂ antes y después de la funcionalización. Las muestras fueron funcionalizadas a 120 °C por 15 minutos utilizando relaciones de HAc/SnO₂ de 2/1, 4/1 y 6/1, como se indica en la **Figura 12**. En la misma figura, también se ilustra el espectro para la muestra sin funcionalizar como referencia.

El espectro del óxido de estaño no funcionalizado (SnO₂ NF) presenta una señal alrededor de 3300 cm⁻¹, correspondiente a los estiramientos de los grupos OH⁻ del agua y de los hidroxilos superficiales, junto con una banda a 1640 cm⁻¹ relacionada con el modo de flexión de OH⁻. La caída notable hacia 650 cm⁻¹ refleja la presencia de enlaces estaño-oxígeno[58].

La adsorción de ácidos carboxílicos en la superficie del óxido de estaño ocurre mediante la reacción de los ácidos con los grupos hidroxilo superficiales y la coordinación de los átomos de estaño a través de los oxígenos del grupo carboxilato (COO⁻). Los grupos acetato monodentados son fundamentales para la solubilidad del material. Se sugiere que esta solubilidad surge de la formación de una red de enlaces de hidrógeno entre los grupos acetato monodentados en la superficie, el ácido acético y el metanol. Al reducir la presencia de estos grupos, se impide la creación de dicha red, lo que provoca la pérdida de solubilidad del material [47][59][60]

En los espectros del SnO₂ funcionalizado en distintas proporciones (SnO₂A: 2/1, 4/1 y 6/1), la banda de estiramiento OH⁻ en la región de 3600 a 2900 cm⁻¹ disminuye significativamente, lo que sugiere la eliminación de grupos hidroxilo y su participación en enlaces de hidrógeno. A pesar de ello, los enlaces Sn-O siguen presentes, como lo indica la caída hacia 650 cm⁻¹. A medida que aumenta la relación de ácido acético se observa que hay una mayor sustitución de los grupos OH⁻ y aumentan las señales asociadas a los grupos monodentados a 1754 cm⁻¹ y 1711 cm⁻¹, 1290 cm⁻¹ y 1700 y 1500 cm⁻¹ [61].

Además, se identificaron otros grupos presentes en las bandas a 1585 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹ y 1370cm⁻¹ asociados a los grupos carboxilo bidentados y grupos CH₃, [47].

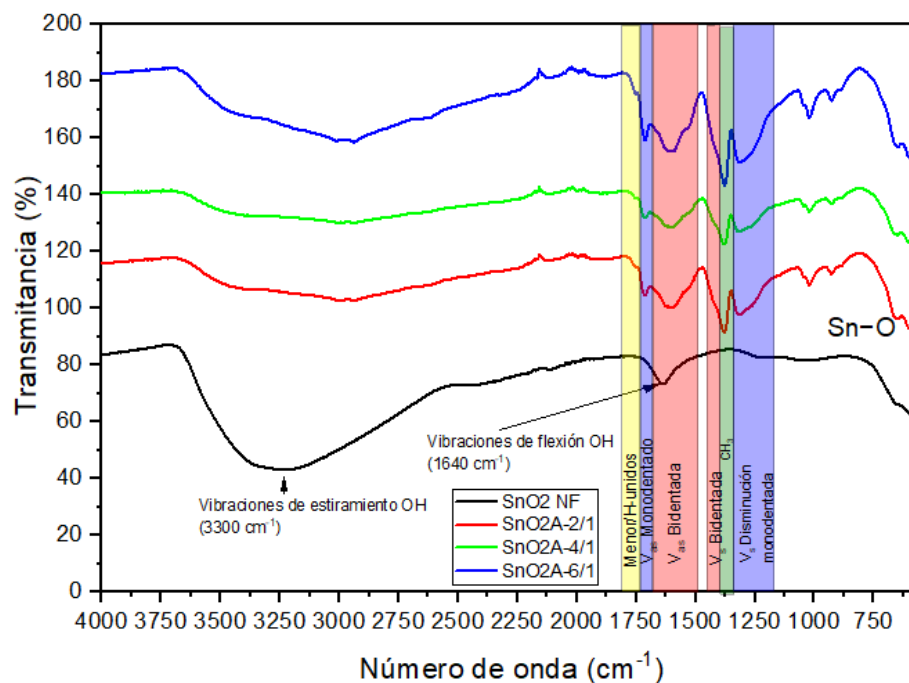
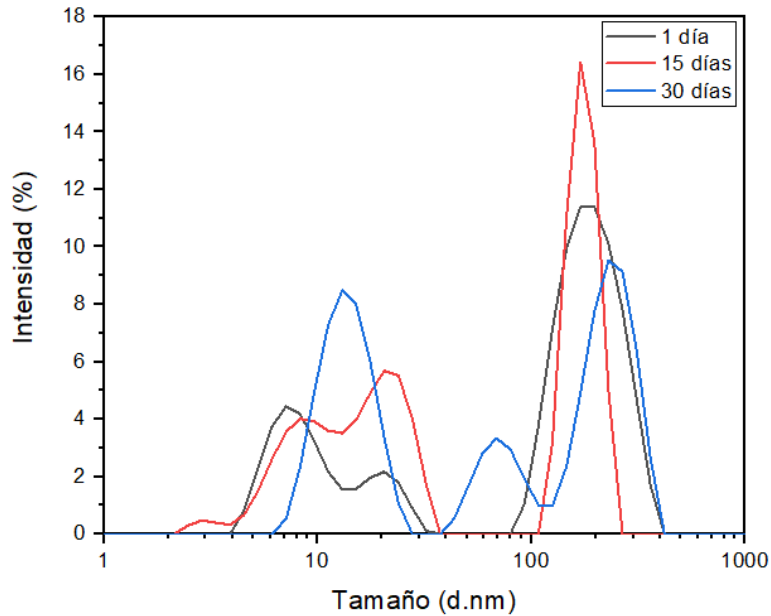


Figura 12. Espectro de infrarrojo de las nanopartículas de SnO₂ sin funcionalizar y funcionalizadas a 120 °C por 15 minutos con diferentes relaciones de HAc y SnO₂.

Mediante la técnica de dispersión dinámica de luz se evaluó el envejecimiento de la dispersión coloidal en tiempos de 1, 15 y 30 días., En la **Tabla 2** se reporta los valores de diámetro hidrodinámico e índice de polidispersidad para las dispersiones de nps SnO₂. Con la información registrada en la tabla se observa el incremento en el radio hidrodinámico con el paso del tiempo, es decir aumenta el tamaño de los aglomerados que se pueden estar formando. Los valores del índice de polidispersidad (PDI) son una señal de la heterogeneidad de la muestra en base al tamaño de partícula [62]. 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 bimodal. En la **Figura 13** se muestran las distribuciones de tamaño para los diferentes tiempos de envejecimiento. Con base en los resultados se determina que para lograr películas más homogéneas y compactas se debe fabricar con la polidispersión sin envejecimiento, debido a que los aglomerados empiezan aumentar con el tiempo, estos aglomerados pueden causar la presencia de huecos, dando paso a la recombinación de las cargas.

Tabla 2. Diámetros hidrodinámicos e índices de polidispersidad de las nps SnO₂ en diferentes edades.

Tiempo(días)	Diámetro hidrodinámico (nm)	PdI
1	122.82	0.472
15	210.37	0.431
30	265.84	0.516

**Figura 13.** Dispersión dinámica de luz en diferentes tiempos de la dispersión de nps SnO₂.

5.2. Caracterización de películas delgadas de SnO₂ fabricadas sobre capas de PVKT.

Una vez que se obtiene una dispersión coloidal estable de nanopartículas de SnO₂, se procede a evaluarlas con el fin de aplicarlas en celdas solares tipo p-i-n de perovskita MAPbI₃. Para ello, se fabrican capas mediante la técnica de *spin coating* sobre la PVKT, con el objetivo de caracterizarlas en términos de su compatibilidad y morfología.

6.2.1. Compatibilidad de la dispersión coloidal de nps SnO₂ con PVKT

MAPbI₃.

La compatibilidad se analizó a través de medidas de difracción de rayos X, con el objetivo de asegurar que la ETL no altere la red cristalina de la PVKT ni provoque su degradación. En el difractograma de la PVKT, se observan orientaciones preferenciales en los ángulos de 14.08°, 28.44°, 31.85°, 10.58° y 43.19°, correspondientes a los planos (110), (220), (310), (224) y (330)

de la estructura tipo perovskita[63]. Como se aprecia en la **Figura 14 a**, la red cristalina de la PVKT no se ve modificada tras la deposición de la ETL, manteniendo sus picos característicos mencionados. No obstante, se detecta un pequeño pico a 12.68° en los difractogramas con y sin la ETL, que corresponde a la difracción del plano (001) del PbI₂. Se evidencia un aumento en la intensidad de este pico cuando se deposita la ETL. Sin embargo, este no es un aumento significativo ya que la capa no cambia su tonalidad al color característico de una PVKT completamente degradada por el PbI₂ mostrada en la **Figura 14 b**, este efecto puede deberse a la degradación por la fabricación en condiciones de humedad (%RH~30).

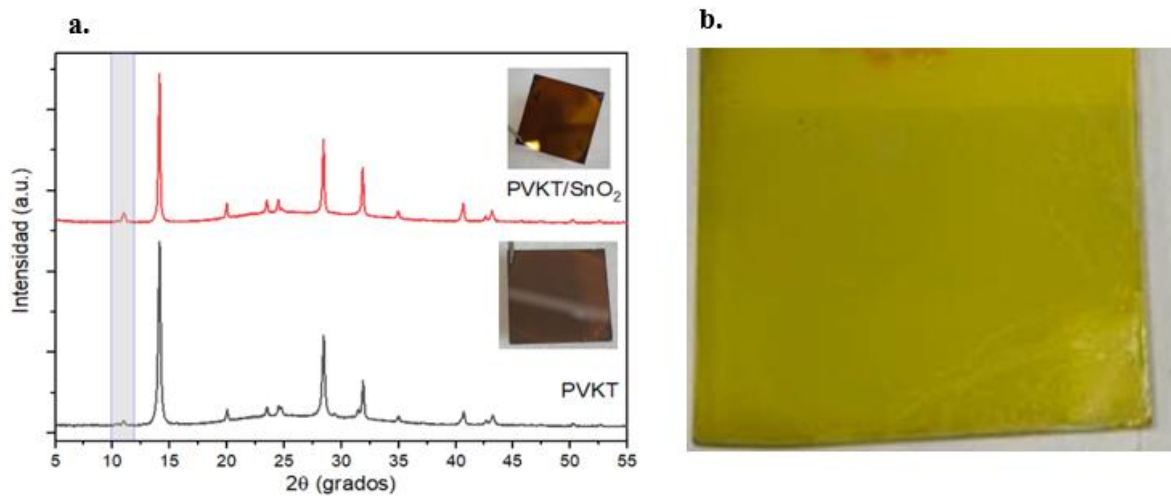


Figura 14. a. DRX de MAPbI₃ con y sin SnO₂, b. Película de MAPbI₃ degradada.

5.2.2. Análisis morfológico.

A partir de medidas por microscopía de fuerza atómica (AFM), se determina la rugosidad y función de trabajo. En la **Figura 15 b** se muestra una distribución uniforme de pequeños puntos que corresponden a las nanopartículas de SnO₂. El rango de altura varió de -25 nm a +25 nm, lo que indica que la capa de nanopartículas no genera grandes variaciones topográficas, sino que, proporciona una superficie más homogénea en comparación con la perovskita subyacente, cuyo rango de altura estaba desde -30 nm a +30 nm (**Figura 15 a**). La disminución en la rugosidad cuadrática media (Rq), de 12.776 nm en la capa de perovskita a 8.617 nm después de la deposición de SnO₂, sugiere que las nanopartículas cubren la capa de PVKT y contribuyen a suavizar las irregularidades de la superficie. Además de la rugosidad, se evaluó la función trabajo de la capa

de SnO₂, la cual arrojó un valor de 6.3 eV. Este valor se encuentra dentro del rango esperado para este material y es un factor clave para su uso como capa ETL en celdas solares de perovskita [64].

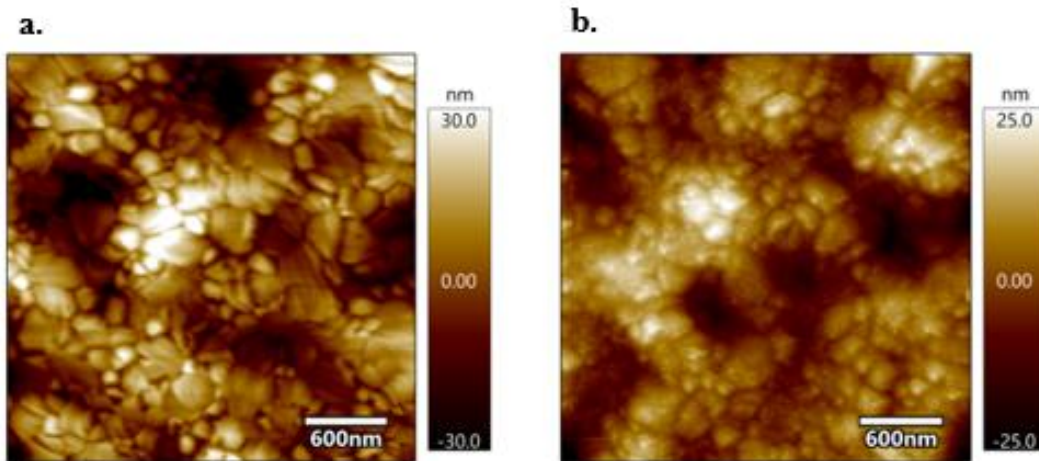


Figura 15. Imágenes de AFM de: a. MAPbI₃, b. MAPbI₃ con capas de SnO₂.

5.3. Caracterización de las propiedades optoelectrónicas de las capas de SnO₂ sobre PVKT.

Es crucial comprender las propiedades optoelectrónicas de los materiales involucrados, ya que estas determinan en gran parte su rendimiento en un dispositivo fotovoltaico. En la **Figura 16** se presenta el gráfico de fotoluminiscencia para capas de PVKT en estado estacionario con capas de SnO₂ con diferentes relaciones de funcionalización. En todos los casos se detecta un pico de emisión alrededor de los 770 nm, correspondientes a la emisión característica de la PVKT MAPbI₃. Este gráfico permite analizar el efecto de la extracción de carga de la ETL sobre la capa de PVKT y se evidencia por la disminución de la señal de emisión, lo que se determina como quenching, esto consiste en que al ubicar una capa que permita la extracción de electrones, los portadores de carga excitados se extraen con esta capa y no se recombinan emitiendo fotones, de esta manera la intensidad de la emisión se disminuye, lo cual confirma que las capas de SnO₂ cumplen la función de extracción de carga.

Se observa que las capas depositadas con unas relaciones de funcionalización 4:1 y 6:1 presentan una mejor extracción de carga, mientras que la capa con relación 2:1 no presenta efecto quenching.

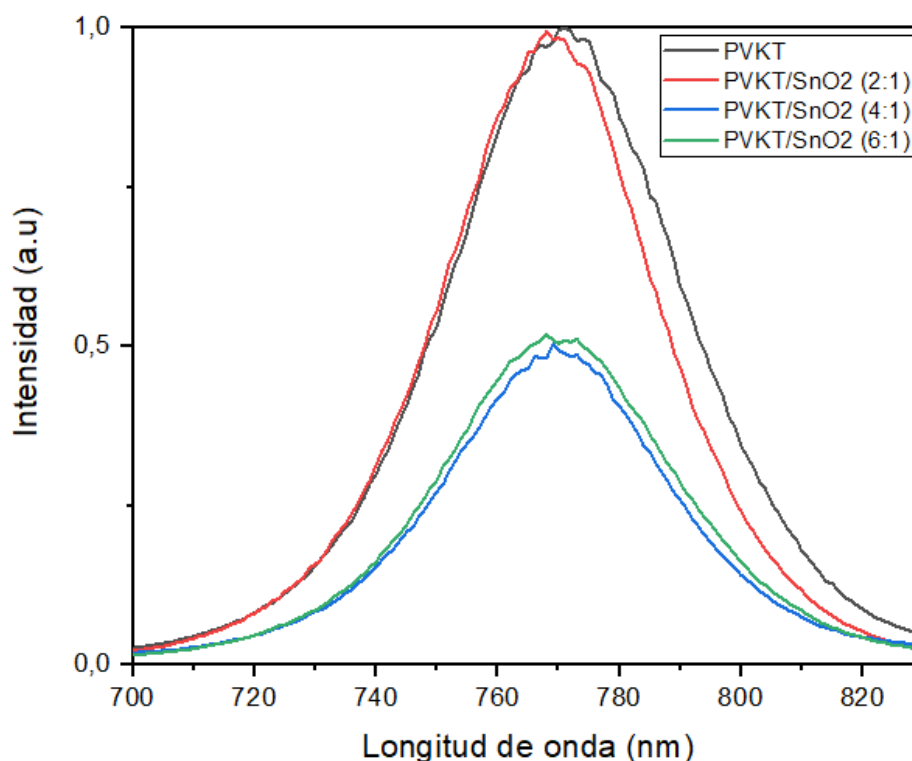


Figura 16. Espectro de fotoluminiscencia para MAPbI₃ independiente y con SnO₂ con diferentes relación HAc/SnO₂.

5.4 Desempeño del SnO₂ en dispositivos.

Una vez se confirmó el efecto de extracción de cargas de la capa ETL sobre la PVKT, se fabrican celdas solares tipo p-i-n con las dispersiones de SnO₂ de acuerdo con lo descrito en la sección de metodología. Para evaluar sus propiedades optoelectrónicas como voltaje de circuito abierto (V_{oc}), corriente de corto circuito (J_{sc}), factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión de potencia (PCE).

5.4.1 Efecto de la relación de funcionalización de las dispersiones de SnO₂.

Se fabrican celdas solares invertidas con dispersiones de nps SnO₂ de 20 mg/mL en etanol anhidro fabricas con alícuotas con relaciones de funcionalización: HAc/SnO₂ = 4/1 y 6/1, y celdas de referencia con estructura ITO/NiOx/MAPbI₃/PCBM/Rodamina/Ag, para seleccionar la mejor relación en términos de desempeño del dispositivo. La **Figura 17 a**, muestra los diagramas de caja para visualizar las estadísticas de los valores de los diferentes parámetros fotovoltaicos y en la **Figura 17 b**, se visualizan las curvas I-V de los dispositivos. En la **Tabla 3** se reportan los valores específicos para los parámetros fotovoltaicos en la cual los valores entre paréntesis indican el

menor y mayor valor obtenido. Debido a la mayor presencia de grupos funcionales en la dispersión con una relación de funcionalización HAc/SnO₂ = 6/1 se logra una mejor dispersión, lo que se traduce en una capa mucho más homogénea y compacta que permite obtener una eficiencia cercana a la que muestran los dispositivos de referencia. En comparación a la dispersión con relación 4/1, es posible que está presente un mayor número de aglomerados, los cuales generan defectos en la capa, que posteriormente disminuyen el rendimiento de la celda. Por esta razón, se selecciona la relación 6/1 para evaluar otros parámetros como lo son las bicapas de ETL y algunos tratamientos térmicos que puedan contribuir a mejorar la eficiencia de los dispositivos.

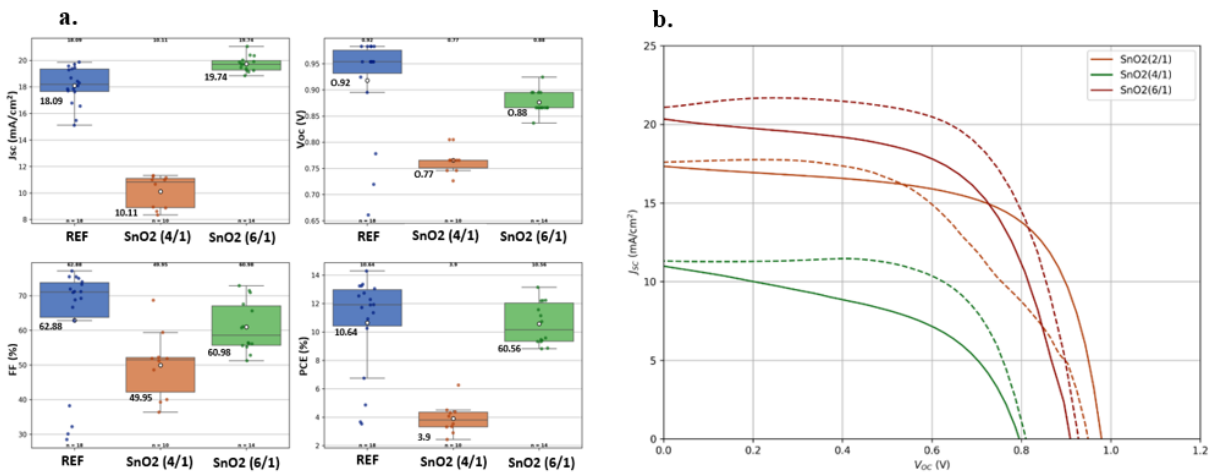


Figura 17. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para diferentes relaciones de funcionalización de SnO₂, b. curvas I-V.

Tabla 3. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares de perovskita tipo p-i-n para diferentes relaciones de funcionalización.

Grupo	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
SnO ₂ (2/1)	15.8±2.39 (12.14-18.7)	0.89±0.1 (0.73-0.98)	58.79±4.92 (53.1-67.54)	8.25±1.69 (5.42-11.06)
SnO ₂ (4/1)	10.11±1.24 (8.34-11.32)	0.77±0.02 (0.73-0.8)	49.95±9.73 (36.38-68.67)	3.9±1.07 (2.42-6.25)
SnO ₂ (6/1)	19.74±0.59 (18.85-21.05)	0.88±0.02 (0.84-0.92)	60.98±7.36 (51.23-72.88)	10.56±1.49 (8.81-13.14)

5.4.2 Fabricación de dispositivos con bicapas de ETL orgánicas – inorgánicas.

El uso de bicapas en celdas solares de perovskita tipo p-i-n es otra de las apuestas útiles para lograr mejorar el desempeño de la celda debido a la mejora en la interface y por ende en la transferencia

de carga [65] Se evaluaron diferentes arquitecturas de celdas solar de perovskita variando las configuraciones de ETL, las cuales se muestran a continuación:

- Celda de referencia - PCBM/Rodamina
- Celdas con variación de concentración de PCBM - PCBM [16mg/mL]/SnO₂ y PCBM [8 mg/mL]/SnO₂
- Celdas con variación de temperatura de recocido del SnO₂ - PCBM [8 mg/mL]/SnO₂(70 °C) y PCBM [8 mg/mL]/SnO₂(50 °C)
- Celdas utilizando solo SnO₂ como ETL.

En la **Figura 18**, y en la **Tabla 4** se observan los resultados estadísticos de los Parámetros fotovoltaicos para las celdas mencionadas. En esta figura se observa como los dispositivos con una bicapa PCBM[16mg/ml]/SnO₂ presentan menores valores de todos los parámetros fotovoltaicos en comparación con las diferentes configuraciones, esto se debe a que esta bicapa forma una ETL demasiado gruesa la cual disminuye el transporte de carga. Se observa en la **Figura 18** que las demás configuraciones de bicapas y de SnO₂ tienen eficiencias cercanas a la celda de referencia, lo cual confirma el adecuado desempeño de la capa de SnO₂, adicionalmente se destaca que la configuración de PCBM [8 mg/mL]/SnO₂ (50 °C) permite lograr una densidad de corriente de 4 mA/cm² más alta en comparación con la celda de referencia, esto implica que hay una mayor extracción de carga, sin embargo, los valores de V_{oc} y FF no son tan altos como en la celda de referencia, lo cual hace que los valores de eficiencia sean equiparables. Esto es un resultado destacable, que permite confirmar que esta configuración puede ser la más promisoría para el desarrollo de estos dispositivos [66].

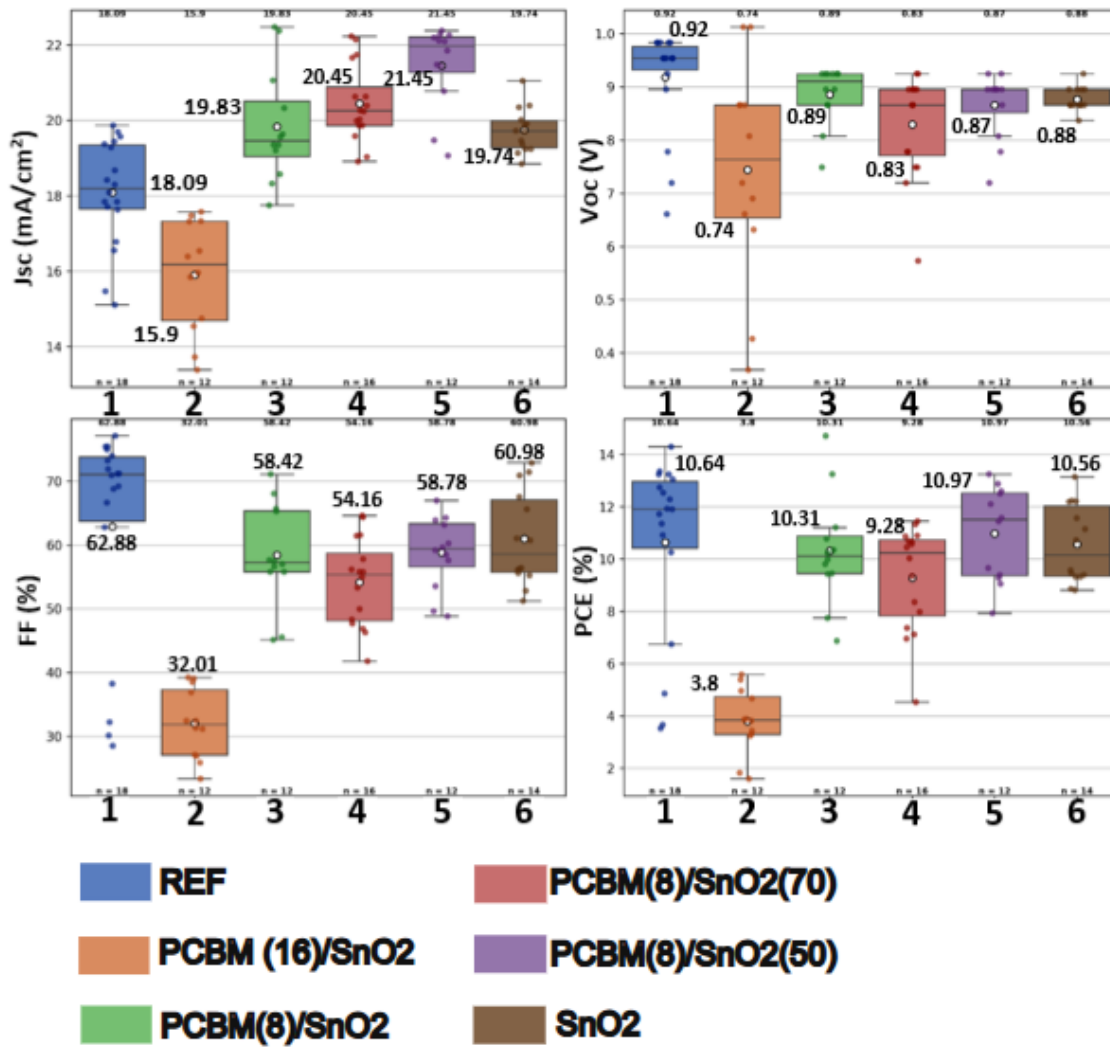


Figura 18. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para diferentes arreglos de bicapas como ETL.

Tabla 4. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares de perovskita tipo p-i-n para diferentes arreglos de bicapas como ETLs.

Grupo	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
REF	18.09±1.41 (15.11-19.86)	0.92±0.1 (0.66-0.98)	62.88±17.27 (28.51-77.11)	10.64±3.46 (3.52-14.29)
PCBM(16)/SnO ₂	15.9±1.48 (13.38-17.57)	0.74±0.2 (0.37-1.01)	32.01±5.5 (23.34-39.22)	3.8±1.25 (1.6-5.58)
PCBM(8)/SnO ₂	19.83±1.49 (17.75-22.47)	0.89±0.06 (0.75-0.92)	58.42±8.07 (45.13-71.1)	10.31±2.12 (6.87-14.71)
PCBM(8)/SnO ₂ (70)	20.45±1.02 (18.91-22.23)	0.83±0.1 (0.57-0.92)	54.16±6.87 (41.78-64.61)	9.28±2.01 (4.53-11.44)
PCBM(8)/SnO ₂ (50)	21.45±1.12 (19.06-22.38)	0.87±0.06 (0.72-0.92)	58.78±5.69 (48.85-66.96)	10.97±1.8 (7.92-13.24)
SnO ₂	19.74±0.59 (18.85-21.05)	0.88±0.02 (0.84-0.92)	60.98±7.36 (51.23-72.88)	10.56±1.49 (8.81-13.14)

Las celdas solares en funcionamiento operan en su punto de máxima potencia, por tal razón se realizó una evaluación de la corriente en el punto de máxima potencia en función del tiempo, se comparó la PVKT con la ETL de PCBM y la PVKT con la ETL de SnO₂. En la **Figura 19** se muestra que la corriente en su punto de máxima potencia es estable a los 60 s para la ETL de SnO₂, lo cual contrasta con el desempeño de la celda con la ETL orgánica la cual muestra un decaimiento inmediato de la corriente [67]

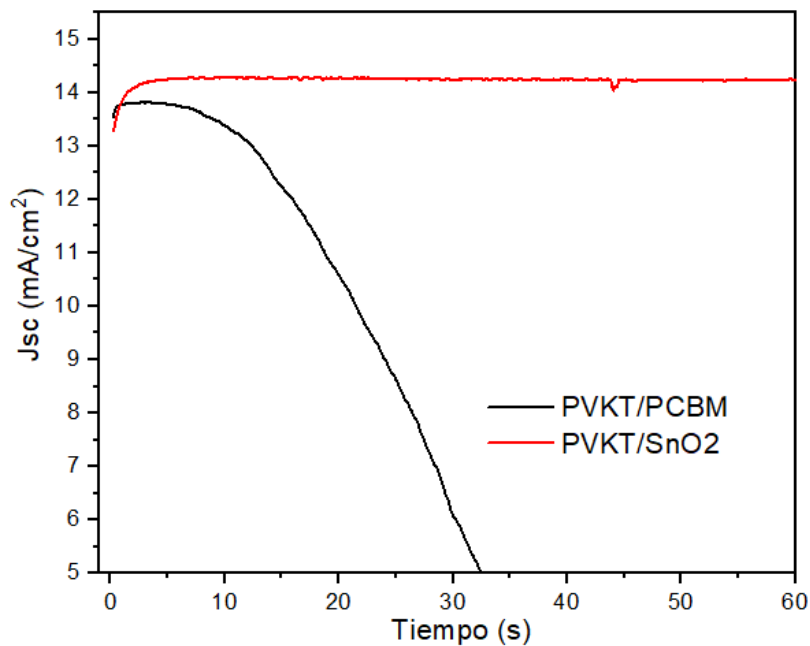


Figura 19. Estabilidad en el punto de máxima potencia (800 mV).

Un aspecto fundamental en el desarrollo de celdas solares de perovskita es no solo maximizar su eficiencia inicial, sino también asegurar su estabilidad a largo plazo. Con este objetivo, se realizaron mediciones durante un mes para evaluar el comportamiento de las celdas a lo largo del tiempo. En la **Figura 20** se muestran los resultados de los parámetros fotovoltaicos durante este período para la celda de referencia, las bicapas de PCB8 mg/mL/SnO₂, y la celda fabricada únicamente con SnO₂.

Los resultados muestran que los dispositivos con SnO₂ directamente sobre la PVKT presentan una degradación significativamente más pronunciada a lo largo del tiempo en comparación con los dispositivos de referencia y aquellos fabricados con bicapas de PCBM/SnO₂. Esto puede deberse

a que el ácido acético remanente puede interactuar con la capa de PVKT, contribuyendo al aumento de la degradación en el tiempo del material absorbente, sin embargo, al poner una capa de PCBM entre estos dos materiales el ácido acético no causa detrimento en el funcionamiento del dispositivo.

Por otra parte, se observó que los tratamientos térmicos de recocido a 50°C y 70°C no tuvieron una influencia notable en la estabilidad, ya que los dispositivos con bicapas sin tratamiento térmico presentaron resultados comparables. Estos resultados sugieren que futuras investigaciones deben enfocarse en implementar tratamientos térmicos para eliminar el ácido acético presente en la dispersión de SnO₂, para prevenir la degradación de la PVKT

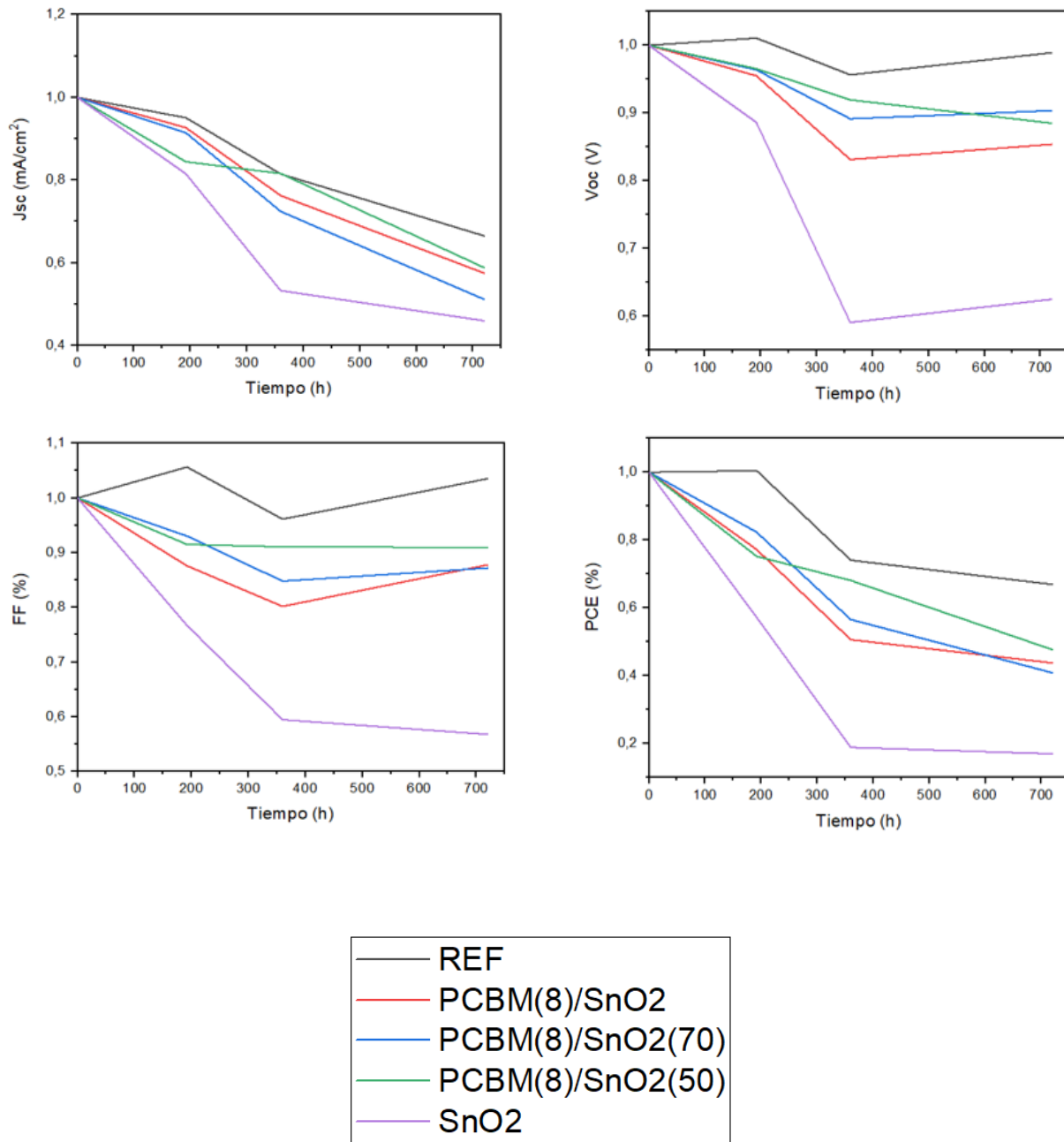


Figura 20. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos normalizados para diferentes arreglos de bicapas como ETL medidas en el tiempo.

5.4.3 Implementación del electrodo de carbono.

Adicionalmente, se realizaron mediciones de curvas I-V en oscuridad para examinar el comportamiento del contacto entre el SnO₂ y los electrodos de plata y carbono. Esto con el fin de observar la viabilidad de reemplazar los electrodos de plata por electrodos de carbono, los cuales

son depositados por Blade coating, lo que permitiría fabricar la celda en su totalidad por métodos de impresión, lo que sería ideal para la escalabilidad de los dispositivos y le brindaría a esta mayor protección frente a las condiciones ambientales y menor degradación intrínseca[68] . Estos resultados proporcionan indicios sobre la posible naturaleza del contacto, sugiriendo si tiende a ser óhmico o Schottky, lo cual es clave para entender el comportamiento eléctrico del dispositivo y su posible influencia en el rendimiento general de la celda. Inicialmente, se probaron las configuraciones ITO/Ag, ITO/SnO₂/Ag, ITO/C e ITO/SnO₂/C con el fin de analizar la conducción de electrones entre la ETL (SnO₂) y los electrodos de plata y carbono. Como se muestra en la **Figura 21**, los dispositivos con electrodos de plata presentan una pendiente más pronunciada en las curvas I-V, lo que indica una tendencia a la formación de un contacto óhmico. En contraste, los dispositivos con electrodos de carbono muestran una pendiente considerablemente menor, lo que sugiere la presencia de una barrera de Schottky [50]. Este comportamiento es corroborado por los datos de la **Tabla 5**, que incluye las pendientes y los valores de resistencia calculados mediante la **Ecuación 2**. Los valores obtenidos demuestran que el uso de SnO₂ como ETL junto con carbono como electrodo no es viable, debido a la baja conductancia observada. Por lo tanto, se decidió incorporar capas intermedias metálicas para mejorar la conductancia entre la ETL y el carbono [53], se decidió entonces, depositar capas de 10 nm de plata y bismuto, Se eligió Bi principalmente porque evita la corrosión de las perovskitas de haluro, que contrasta con la mayoría de los electrodos metálicos utilizados actualmente, como Ag, Au, Al y Cu [69], las configuraciones fueron: ITO/SnO₂/Ag/C e ITO/SnO₂/Bi/C. Los resultados de la **Figura 21** muestran que estas configuraciones presentan un comportamiento intermedio en las pendientes de las curvas I-V, lo que indica una mejora en los contactos gracias a las intercapas metálicas. Además, la **Tabla 5** revela que los dispositivos con 10 nm de plata presentan una menor resistencia que los dispositivos con bismuto, lo que se debe a la mayor conductividad eléctrica de la plata [51] .

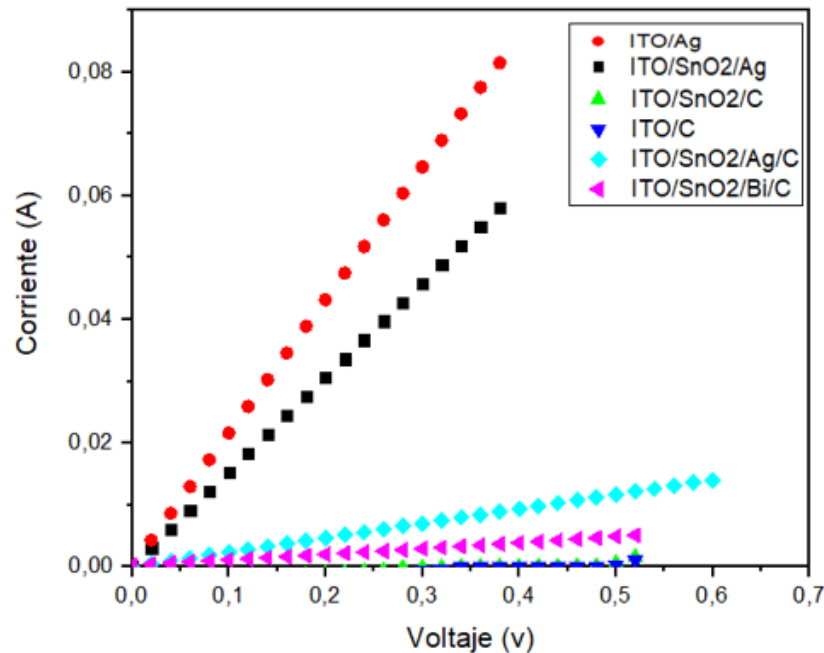


Figura 21. Curvas I-V en oscuridad para diferentes configuraciones.

Tabla 5. Valores de la pendiente y resistencia para las diferentes configuraciones.

Grupo	Pendiente (A/V)	Resistencia (Ω)
ITO/Ag	0.215 ± 0.0046	4.65
ITO/SnO ₂ /Ag	0.149 ± 0.0053	6.69
ITO/C	0.0012 ± 0.0065	784.62
ITO/SnO ₂ /C	0.0026 ± 0.0034	383.08
ITO/SnO ₂ /Ag/C	0.023 ± 0.0046	42.76
ITO/SnO ₂ /Bi/C	0.009 ± 0.00014	108.026

A partir de estos resultados se fabricaron dispositivos con las siguientes estructuras: ITO/NiO_x/MAPbI₃/SnO₂/Ag/C e ITO/NiO_x/MAPbI₃/SnO₂/Bi/C, con Bi y Ag de 10 nm de espesor. La **Figura 22** y la **Tabla 6** presentan las estadísticas correspondientes a los distintos parámetros fotovoltaicos evaluados. Los resultados muestran que, a pesar de que la plata ofrecía una mejor conductividad (**Figura 21**), los dispositivos con esta capa en la arquitectura completa no lograron mostrar eficiencia alguna. Estos dispositivos presentaron un V_{oc} muy bajo y J_{sc} de 0.08 mA/cm², en comparación con los dispositivos con Bi, los cuales presentaron una eficiencia promedio cercana al 1%, con valores de V_{oc} más altos y una mayor J_{sc} .

El comportamiento de los dispositivos con Ag se debe a las capas delgadas tienen menos restricciones estructurales, lo que permite que los átomos de plata se difundan más fácilmente en el material de perovskita provocando su corrosión [70], algo que no se presenta con el Bismuto como se mencionó anteriormente.

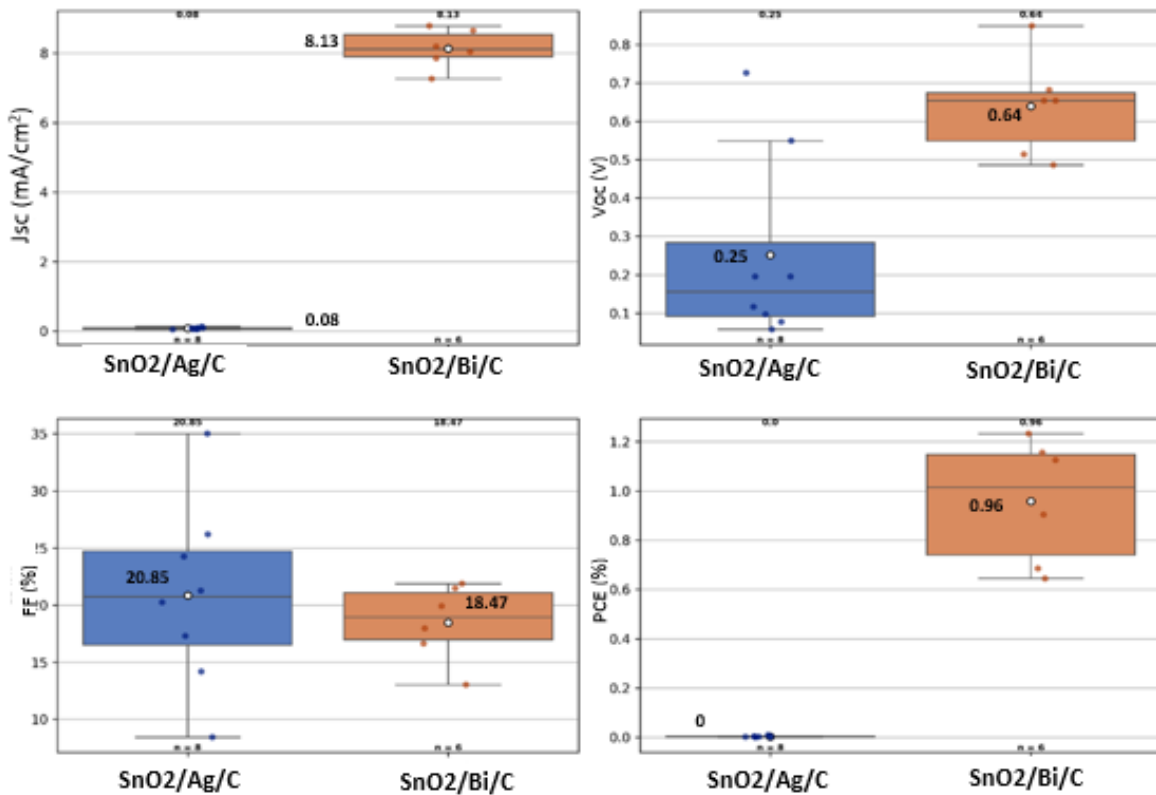


Figura 22. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para celdas con SnO₂ como ETL y diferentes arreglos de bicapas de electrodos.

Tabla 6. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares de perovskita tipo p-i-n utilizando SnO₂ como ETL y diferentes arreglos de bicapas de electrodos.

Grupo	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
SnO ₂ /Ag/C	0.08±0.03 (0.05-0.13)	0.25±0.25 (0.06-0.73)	20.85±8.05 (8.42-35.02)	0.0±0.0 (0.0-0.01)
SnO ₂ /Bi/C	8.13±0.56 (7.26-8.79)	0.64±0.13 (0.49-0.85)	18.47±3.35 (13.02-21.88)	0.96±0.25 (0.64-1.23)

A partir de los resultados anteriores, se decidió fabricar dispositivos utilizando la estructura con Bismuto, variando el espesor de 10, 15 y 20 nm. El objetivo de esta variación fue evaluar si un mayor espesor del bismuto mejoraba el transporte de electrones entre la ETL y el electrodo de Carbono.

Los resultados estadísticos mostrados en la **Figura 23** y la **Tabla 7** demuestran que, al aumentar el espesor del bismuto, los dispositivos lograron un mejor rendimiento, alcanzando eficiencias superiores al 5%. Además, se observó una mejora significativa tanto en el FF como en el V_{oc} y J_{sc} , parámetros esenciales para el funcionamiento eficiente del dispositivo. Estos resultados son fundamentales para el desarrollo de celdas solares de perovskita tipo p-i-n con electrodos de carbono, ya que sugieren la posibilidad de implementar nanopartículas metálicas en solución como capas intermedias. Esto podría mejorar la conducción entre la capa de transporte de electrones y el electrodo, haciendo más viable la fabricación de dispositivos escalables y de bajo costo.

Este estudio representa un avance significativo en el desarrollo de celdas solares de perovskita con estructura p-i-n y electrodo de carbono, siendo el segundo reporte en el mundo que implementa esta configuración.

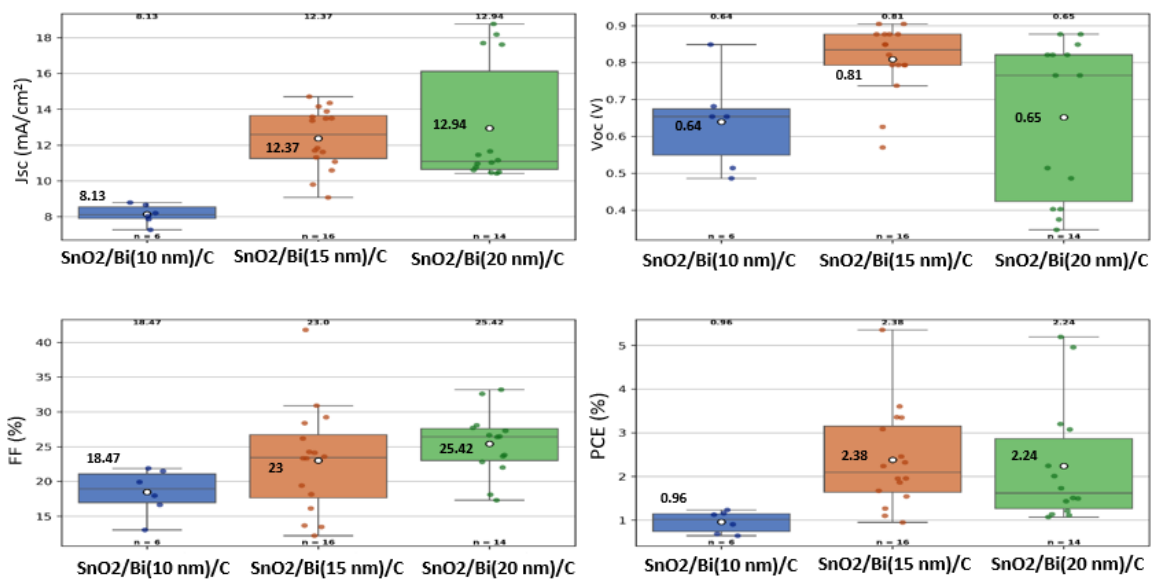


Figura 23. Estadísticas de los parámetros fotovoltaicos para celdas con SnO₂ como ETL y diferentes espesores de la capa de Bi.

Tabla 7. Parámetros fotovoltaicos de las celdas solares invertidas de perovskita utilizando SnO₂ como ETL y diferentes espesores de la capa de Bi.

Grupo	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
SnO ₂ /Bi(10 nm)/C	8.13±0.56 (7.26-8.79)	0.64±0.13 (0.49-0.85)	18.47±3.35 (13.02-21.88)	0.96±0.25 (0.64-1.23)
SnO ₂ /Bi(15 nm)/C	12.37±1.72 (9.07-14.7)	0.81±0.1 (0.57-0.9)	23.0±7.64 (12.2-41.79)	2.38±1.14 (0.95-5.35)
SnO ₂ /Bi(20 nm)/C	12.94±3.39 (10.41-18.76)	0.65±0.21 (0.35-0.88)	25.42±4.6 (17.3-33.19)	2.24±1.38 (1.07-5.19)

6 CONCLUSIONES

A lo largo del desarrollo del trabajo, se lograron obtener dispersiones coloidales de nps SnO₂ que son compatibles con la perovskita MAPbI₃ y efectivas en celdas solares de perovskita con estructura p-i-n. La modificación superficial de las nanopartículas de SnO₂ fue crucial para la fabricación de dispersiones coloidales estables en etanol y para mejorar las propiedades electrónicas del material, demostrando así su potencial para ser utilizado en dispositivos y como posible sustituto total o parcial de los transportadores orgánicos convencionales. Los resultados obtenidos en el cumplimiento de los objetivos de este trabajo permiten llegar a las siguientes conclusiones:

1. Se logró sintetizar nps SnO₂ mediante la ruta de co-precipitación, un método que permite obtener el material a temperatura ambiente, a bajo costo, y con una distribución homogénea de tamaños, controlando parámetros como el pH y la concentración del precursor.
2. La obtención de dispersiones coloidales estables de SnO₂ en el tiempo se logra gracias a la modificación superficial de las nanopartículas con ácido acético. Los parámetros óptimos para este proceso incluyen una temperatura de 120 °C durante 15 minutos y una relación HAC/SnO₂=6, lo que da lugar a una solución translúcida. El producto de este procedimiento son nps SnO₂ con grupos acetato acoplados en su superficie mediante la coordinación monodentada de los grupos acetato a la superficie de las nanopartículas.
3. Los resultados morfológicos confirman el crecimiento de una capa delgada y poco rugosa que cubre completamente la perovskita y que respaldan la respuesta fotovoltaica del SnO₂.

-
4. Al evaluar las relaciones de funcionalización se pudo determinar las condiciones óptimas para alcanzar una eficiencia máxima del 13.14%, una Jsc máxima de 21.05 mA/cm², un Voc máximo de 0.92 V y un FF de 72.88. Estos parámetros fotovoltaicos se obtienen con una capa fabricada a partir de una relación HAc/SnO₂ =6. Esto demuestra el potencial de aplicación de este material en dispositivos.

 5. La sustitución parcial de las ETL convencionales se enfoca en la implementación de bicapas tipo PCBM/SnO₂, que logran eficiencias de conversión en torno al 10%. Este resultado no solo valida el buen desempeño de los dispositivos, sino que también evidencia que el uso de estas bicapas contribuye a mantener la eficiencia de los dispositivos a lo largo del tiempo.

 6. los resultados obtenidos en este estudio demuestran el potencial de las celdas solares de perovskita con estructura p-i-n y electrodos de carbono, alcanzando eficiencias superiores al 5% gracias al incremento en el espesor del bismuto. Este avance, siendo uno de los primeros reportes a nivel mundial con esta configuración, destaca la viabilidad de los electrodos de carbono para dispositivos fotovoltaicos más eficientes, escalables y de bajo costo.

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, Jan. 2016, doi: 10.1038/nnano.2015.230.
- [2] 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, May 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b00936.
- [3] Y. F. Wang, X. F. Li, D. J. Li, Y. W. Sun, and X. X. Zhang, “Controllable synthesis of hierarchical SnO₂ microspheres for dye-sensitized solar cells,” *J Power Sources*, vol. 280, pp. 476–482, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.115.
- [4] J. J. Yoo *et al.*, “Efficient perovskite solar cells via improved carrier management,” *Nature*, vol. 590, no. 7847, pp. 587–593, Feb. 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03285-w.
- [5] C. Wang *et al.*, “High-effective SnO₂-based perovskite solar cells by multifunctional molecular additive engineering,” *J Alloys Compd*, vol. 886, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161352.
- [6] N. S. Lewis and D. G. Nocera, “Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization,” 2006. [Online]. Available: www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0603395103
- [7] “The-Sustainable-Development-Goals-Report-2023_0”.
- [8] I. - International Energy Agency, “World Energy Outlook 2023,” 2023. [Online]. Available: www.iea.org/terms
- [9] “Solar Photovoltaic Technology Basics _ NREL”.
- [10] “Corriente generada por la luz _ PVEducación”.
- [11] “How a Solar Cell Works - American Chemical Society”.
- [12] M. V. Dambhare, B. Butey, and S. V. Moharil, “Solar photovoltaic technology: A review of different types of solar cells and its future trends,” in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing Ltd, Jun. 2021. doi: 10.1088/1742-6596/1913/1/012053.
- [13] T. D. Lee and A. U. Ebong, “A review of thin film solar cell technologies and challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, pp. 1286–1297, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2016.12.028.

-
- [14] T. Ibn-Mohammed *et al.*, “Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 80, pp. 1321–1344, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2017.05.095.
- [15] 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. 6050–6051, May 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [16] “Best Research-Cell Efficiency Chart _ Photovoltaic Research _ NREL”.
- [17] D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu, and Y. Tu, “Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives,” 2018, *Hindawi Limited*. doi: 10.1155/2018/8148072.
- [18] 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, Jan. 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00404.
- [19] J. Yang, X. Luo, Y. Zhou, Y. Li, Q. Qiu, and T. Xie, “Recent Advances in Inverted Perovskite Solar Cells: Designing and Fabrication,” Oct. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/ijms231911792.
- [20] 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, Sep. 2016, doi: 10.1002/aenm.201600457.
- [21] F. Xia *et al.*, “Efficiency Enhancement of Inverted Structure Perovskite Solar Cells via Oleamide Doping of PCBM Electron Transport Layer,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, no. 24, pp. 13659–13665, Jun. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b03525.
- [22] W. Chen *et al.*, “Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers.” [Online]. Available: <https://www.science.org>
- [23] M. Degani *et al.*, “23.7% Efficient inverted perovskite solar cells by dual interfacial modification,” 2021. [Online]. Available: <https://www.science.org>
- [24] X. Sun *et al.*, “Efficient Inverted Perovskite Solar Cells with Low Voltage Loss Achieved by a Pyridine-Based Dopant-Free Polymer Semiconductor,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 60, no. 13, pp. 7227–7233, Mar. 2021, doi: 10.1002/anie.202016085.

-
- [25] 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, Sep. 2015, doi: 10.1002/admi.201500195.
- [26] B. Yang, S. Peng, and W. C. H. Choy, “Inorganic top electron transport layer for high performance inverted perovskite solar cells,” Oct. 01, 2021, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/eom2.12127.
- [27] Y. Zhou, X. Li, and H. Lin, “To Be Higher and Stronger—Metal Oxide Electron Transport Materials for Perovskite Solar Cells,” Apr. 01, 2020, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/sml.201902579.
- [28] S. Karthick, S. Velumani, and J. Bouclé, “Experimental and SCAPS simulated formamidinium perovskite solar cells: A comparison of device performance,” *Solar Energy*, vol. 205, pp. 349–357, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.05.041.
- [29] L. Lin *et al.*, “Inorganic Electron Transport Materials in Perovskite Solar Cells,” Jan. 01, 2021, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adfm.202008300.
- [30] Y. Fang, C. Bi, D. Wang, and J. Huang, “The Functions of Fullerenes in Hybrid Perovskite Solar Cells,” Apr. 14, 2017, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsenergylett.6b00657.
- [31] X. Liu *et al.*, “Novel efficient C60-based inverted perovskite solar cells with negligible hysteresis,” *Electrochim Acta*, vol. 288, pp. 115–125, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.09.004.
- [32] K. Wang *et al.*, “Novel inorganic electron transport layers for planar perovskite solar cells: Progress and prospective,” Feb. 01, 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104289.
- [33] Z. Li *et al.*, “Scalable fabrication of perovskite solar cells,” Mar. 27, 2018, *Nature Publishing Group*. doi: 10.1038/natrevmats.2018.17.
- [34] H. H. Park, “Inorganic materials by atomic layer deposition for perovskite solar cells,” Jan. 01, 2021, *MDPI AG*. doi: 10.3390/nano11010088.
- [35] M. D. Tyona, “A theoretical study on spin coating technique,” *Advances in materials Research*, vol. 2, no. 4, pp. 195–208, Dec. 2013, doi: 10.12989/amr.2013.2.4.195.
- [36] “What is Spin Coating__ Semiconductor Lithography _ Knowledge Base”.
- [37] S. Das and V. Jayaraman, “SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors,” 2014, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.003.

-
- [38] H. X. Deng, S. S. Li, and J. Li, “Quantum confinement effects and electronic properties of SnO₂ quantum wires and dots,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 11, pp. 4841–4845, Mar. 2010, doi: 10.1021/jp911035z.
- [39] W. Ke *et al.*, “Lowerature solution-processed tin oxide as an alternative electron transporting layer for efficient perovskite solar cells,” *J Am Chem Soc*, vol. 137, no. 21, pp. 6730–6733, Jun. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b01994.
- [40] Q. Jiang *et al.*, “Enhanced electron extraction using SnO₂ for high-efficiency planar-structure HC(NH₂)₂ PbI₃-based perovskite solar cells,” *Nat Energy*, vol. 2, no. 1, Jan. 2017, doi: 10.1038/nenergy.2016.177.
- [41] J. Y. Liu, Y. Guo, M. H. Zhu, Y. C. Li, and X. Li, “HClO₄-assisted fabrication of SnO₂/C₆₀ bilayer electron-transport materials for all air-processed efficient and stable inverted planar perovskite solar cells,” *J Power Sources*, vol. 476, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228648.
- [42] Y. Wang *et al.*, “Performance Enhancement of Inverted Perovskite Solar Cells Based on Smooth and Compact PC61BM:SnO₂ Electron Transport Layers,” 2018. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org>
- [43] Z. Zhu, Y. Bai, X. Liu, C. C. Chueh, S. Yang, and A. K. Y. Jen, “Enhanced Efficiency and Stability of Inverted Perovskite Solar Cells Using Highly Crystalline SnO₂Nanocrystals as the Robust Electron-Transporting Layer,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 30, pp. 6478–6484, Aug. 2016, doi: 10.1002/adma.201600619.
- [44] 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, Sep. 2004, doi: 10.1021/cr030027b.
- [45] D. Ouyang, Z. Huang, and W. C. H. Choy, “Solution-Processed Metal Oxide Nanocrystals as Carrier Transport Layers in Organic and Perovskite Solar Cells,” Jan. 04, 2019, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adfm.201804660.
- [46] “B978-0-08-101995-5.00002-7.pdf”.
- [47] 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, Sep. 2014, doi: 10.1021/CG5009957/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CG-2014-009957_0008.GIF.

-
- [48] 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, Jan. 2017, doi: 10.1039/c6ee02373h.
- [49] S. Chapagain *et al.*, “Direct Deposition of Nonaqueous SnO₂ Dispersion by Blade Coating on Perovskites for the Scalable Fabrication of p-i-n Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl Energy Mater*, vol. 4, no. 10, pp. 10477–10483, Oct. 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c01287.
- [50] D. K. Schroder, “Frontmatter,” in *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley, 2005. doi: 10.1002/0471749095.fmatter.
- [51] “Metalurgia De La Plata”.
- [52] C. Peng *et al.*, “Scalable, efficient and flexible perovskite solar cells with carbon film based electrode,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 230, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2021.111226.
- [53] V. Babu *et al.*, “Improved Stability of Inverted and Flexible Perovskite Solar Cells with Carbon Electrode,” *ACS Appl Energy Mater*, vol. 3, no. 6, pp. 5126–5134, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00702.
- [54] “College of Science Safety.”
- [55] 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,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 57, pp. 386–391, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.08.059.
- [56] Y. Ramírez *et al.*, *Alianza Séneca: impulsando la transformación y la sostenibilidad energética de Colombia*.
- [57] M. Isabel Uribe Galeano, A. Daniel Estiben Ramírez Zora, and C. Juan Felipe Montoya Arango, “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.” [Online]. Available: www.udea.edu.co
- [58] J. A. Creighton and D. G. Eadon, “Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 87, no. 24, pp. 3881–3891, 1991, doi: 10.1039/FT9918703881.

-
- [59] K. F. J. T. S. K. M. . Nakamoto, “Infrared Spectra of Metallic Complexes. IV. Comparison of the Infrared Spectra of Unidentate and Bidentate Metallic Complexes.,” *J Am Chem Soc*, vol. 79(18), 4904–4908., 1957, Accessed: Sep. 07, 2024. [Online]. Available: doi:10.1021/ja01575a020
- [60] M. Nara, H. Torii, and M. Tasumi, “Correlation between the Vibrational Frequencies of the Carboxylate Group and the Types of Its Coordination to a Metal Ion: An ab Initio Molecular Orbital Study,” 1996.
- [61] Z.-F. Pei ’ and V. Ponec, “On the intermediates of the acetic acid reactions on oxides: an IR study,” 1996.
- [62] T. Mudalige, H. Qu, D. Van Haute, S. M. Ansar, A. Paredes, and T. Ingle, “Characterization of Nanomaterials: Tools and Challenges,” in *Nanomaterials for Food Applications*, Elsevier, 2018, pp. 313–353. doi: 10.1016/B978-0-12-814130-4.00011-7.
- [63] 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, Jul. 2016, doi: 10.1038/srep29910.
- [64] H. H. Park, “Modification of SnO₂ Electron Transport Layer in Perovskite Solar Cells,” Dec. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/nano12234326.
- [65] 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, Jul. 2018, doi: 10.1002/aenm.201800399..
- [66] 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,” May 24, 2017, Wiley-VCH Verlag. doi: 10.1002/aenm.201601251.
- [67] N. T. P. Hartono et al., “Stability follows efficiency based on the analysis of a large perovskite solar cells ageing dataset,” *Nat Commun*, vol. 14, no. 1, Dec. 2023, doi: 10.1038/s41467-023-40585-3.
- [68] C. Dong et al., “Carbon-based all-inorganic perovskite solar cells: Progress, challenges and strategies toward 20% efficiency,” Nov. 01, 2021, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.mattod.2021.05.016.

-
- [69] S. Wu *et al.*, “A chemically inert bismuth interlayer enhances long-term stability of inverted perovskite solar cells,” *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-09167-0.
- [70] K. Kranthiraja, M. Parashar, R. K. Mehta, S. Aryal, M. Tamsal, and A. B. Kaul, “Stability and degradation in triple cation and methyl ammonium lead iodide perovskite solar cells mediated via Au and Ag electrodes,” *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-19541-6.

