



**ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE BOROHIDRURO DE SODIO PARA
MEJORAR LA ESTABILIDAD DE PEROVSKITAS HÍBRIDAS A BASE DE ESTAÑO Y
PLOMO PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES DE TERCERA
GENERACIÓN**

Juan Fernando Echeverri Toro

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

Asesor:

Profesor Daniel Estiben Ramírez Zora Ing. PhD.

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería de Materiales

Medellín

2022

Cita	Echeverri Toro [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] J.F. Echeverri Toro, “estudio de la incorporación de borohidruro de sodio para mejorar la estabilidad de perovskitas híbridas a base de estaño y plomo para su aplicación en celdas solares de tercera generación”, Trabajo de grado profesional, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2022.



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

Línea de Investigación: Energía



Centro de documentación – Facultad de Ingeniería UdeA

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

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: Jhon Jairo Arboleda Céspedes

Decano: Jesús Francisco Vargas Bonilla

Jefe de Departamento: Francisco Javier Herrera Builes

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

Agradecimientos

En medio de la realización de esta propuesta de investigación son varias las personas a las que quiero agradecer por todo lo que me han aportado durante este proceso.

En primer lugar, quiero dar las gracias a mi familia por su acompañamiento y apoyo durante mi vida universitaria y de manera especial a mis padres Claudia y Juan Carlos y a mis hermanos Carolina y Alejandro que me animaron siempre a seguir y nunca desfallecer ante las adversidades. Con mucho cariño agradezco a mi mamá por todas sus enseñanzas, y que, aunque en este momento ya no nos acompaña de manera física, siempre la siento cerca de mí.

En segundo lugar, quiero agradecer al profesor Daniel Ramírez no sólo por su acompañamiento como asesor durante este trabajo, sino también por sus enseñanzas a lo largo de mis estudios. Gracias por la disposición, apertura y deseo de compartir el conocimiento con tantas personas, sus retroalimentaciones oportunas me ayudaron siempre a entender mejor las cosas.

En tercer lugar, quiero aprovechar la oportunidad para agradecer a todos los miembros del grupo de investigación CIDEMAT y la línea de trabajo en energía, en cabeza del profesor Franklin Jaramillo, quien con su gestión permite que se sigan adelantando tantos procesos de investigación. De manera especial, quiero dar las gracias a mis compañeros de laboratorio María Isabel Uribe, Juan José Patiño y Carlos Velásquez por estar siempre dispuestos en ayudarme en todo lo que necesité.

Finalmente, agradezco a la Universidad de Antioquia, mis profesores, compañeros y todas las personas que estuvieron involucradas en este proceso por su acompañamiento, enseñanzas y apoyo durante mi vida universitaria.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	9
ABSTRACT	10
I. INTRODUCCIÓN	11
II. OBJETIVOS	14
A. Objetivo general	14
B. Objetivos específicos	14
III. MARCO TEÓRICO	15
3.1. Contexto energético	15
3.2. Celdas Solares de Perovskita	18
3.3 Características de la perovskita FACsPbSnI₃	22
3.4. Relación química entre la perovskita de FACsPbSnI₃ y el aditivo de NaBH₄	22
IV. METODOLOGÍA	23
4.1. Materiales	23
4.2 Fabricación de películas de perovskita	23
4.3. Métodos de Caracterización	24
4.3.1. Caracterización estructural y composicional	25
4.3.2. Caracterización morfológica de las capas depositadas	25
V. RESULTADOS Y ANÁLISIS	27
5.1. Análisis de DRX de las películas obtenidas	27
5.2. Imágenes de microscopía óptica	29
5.3. Perfilometría	30
5.4. Imágenes de AFM	32
5.5. Degradación aparente de las películas	35
5.6. Análisis de Difracción de Rayos X (DRX) en el tiempo	36

5.6.1. Relación de los productos de degradación con la perovskita a través del tiempo	38
5.7. Análisis de XPS para determinar estabilidad frente al oxígeno de las películas en el tiempo	40
VII. CONCLUSIONES	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
ANEXOS	53

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Tamaño promedio de cristalito para cada sistema.</i>	28
<i>Tabla 2. Medidas promedio de espesor y rugosidad de las muestras.</i>	31
<i>Tabla 3. Tamaño de grano a partir de las imágenes de AFM.</i>	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Producción de energía renovable en Colombia desde 2011 hasta 2020.	16
Figura 2. Fórmula estructural del borohidruro de sodio.	21
Figura 3. Difractogramas en el tiempo inicial 0 para cada uno de los sistemas a) blanco, b) 0,05M, c) 0,10 M y d) 0,15 M.	27
Figura 4. Imágenes de microscopía óptica para los sistemas a) NaBH ₄ (0,0 M), b) NaBH ₄ (0,05 M), c) NaBH ₄ (0,10M y d) NaBH ₄ (0,15M).	29
Figura 5. Diagrama de perfilometría del sistema FACsPbSnI ₃ con a) NaBH ₄ . (0,0 M), b) NaBH ₄ . (0,05M), c) NaBH ₄ . (0,10M) y d) NaBH ₄ . (0,15M).	30
Figura 6. Diagrama de desviación estándar de las medidas obtenidas para a) espesor y b) rugosidad.	32
Figura 7. Imágenes de microscopía de fuerza atómica para los sistemas a) NaBH ₄ (0,0 M), b) NaBH ₄ (0,05 M), c) NaBH ₄ (0,10M y d) NaBH ₄ (0,15M).	33
Figura 8. Control en el tiempo de la degradación aparente de las películas para a) 0 días, b) 3 días, c) 6 días, d) 13 días y e) 28 días.	35
Figura 9. Difractogramas en el tiempo para cada una de las variaciones de concentración de NaBH ₄ para a) blanco, b) 0,05 M, c) 0,10 M y d) 0,15 M.	36
Figura 10. Esquema - función del NaBH ₄ en el sistema de perovskita [5]	38
Figura 11. Relación de intensidad de pico de perovskita para a) SnI ₂ y b) PbI ₂	39
Figura 12. Espectros de XPS de alta resolución obtenidos de los orbitales del blanco y de la muestra con NaBH ₄ (0,1 M).	41

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de fuerza atómica
ASTM	Sociedad Estadounidense para pruebas y materiales
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difracción de rayos X
FAI	Yoduro de formamidinio
FF	Factor de llenado
LED	Diodo emisor de luz
NaBH₄	Borohidruro de sodio
Nm	Nanómetro
ONU	Organización de las Naciones Unidas
PbI₂	Yoduro de plomo
PCE	Eficiencia de conversión fotovoltaica
PEA	Feniletilamina
PSCs	Celdas Solares de Perovskita
SnI₂	Yoduro de estaño
μm	Micrómetro
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo la evaluación de la incorporación de NaBH_4 , catalogado como un agente reductor, en un sistema de perovskita $\text{FA}_{(1-x)}\text{CS}_{(x)}\text{Sn}_{(1-y)}\text{Pb}_{(y)}\text{I}_3$ con el fin de mejorar la estabilidad del estaño frente al oxígeno en el tiempo y por tanto, potenciar su uso en la fabricación de dispositivos solares de tercera generación.

Durante el desarrollo del trabajo se realizó la incorporación en diferentes cantidades de NaBH_4 en el sistema anteriormente mencionado y con ello se pudo determinar su influencia en las propiedades morfológicas y estructurales de las películas de perovskita fabricadas. Además, se hizo un estudio del proceso de degradación composicional causado por el oxígeno. Los resultados obtenidos permitieron identificar que, a medida que se aumentaba la concentración de NaBH_4 , se logró obtener un tamaño de cristalito más refinado, una disposición de los granos mucho más definida y de mayor tamaño promedio, así como un menor espesor de película en comparación con la muestra sin aditivo, una reducción en la rugosidad, una evolución temporal más lenta de los productos de degradación y una mejor estabilidad del Sn^{2+} . En conclusión, la adición del NaBH_4 tuvo una influencia positiva en las propiedades presentadas por las películas de perovskita.

Palabras clave — *celdas solares, perovskita, propiedades estructurales y morfológicas, estabilidad en el tiempo y degradación.*

ABSTRACT

The present research work aimed at the evaluation of the incorporation of NaBH₄, catalogued as a reducing agent, in a perovskite system $FA_{(1-x)}Cs_{(x)}Sn_{(1-y)}Pb_{(y)}I_3$ to improve the tin stability against oxygen in time and therefore, its use in the fabrication of third generation solar devices.

The research work was based on the variation of the NaBH₄ concentration in the system to determine its influence on the morphological and structural properties of the fabricated perovskite films. In addition, a study of the compositional degradation process caused by oxygen was carried out. The results obtained allowed identifying that, as the NaBH₄ concentration was increased, it was possible to obtain a more refined crystallite size, a much more defined grain arrangement and a bigger average size, as well as a lower film thickness compared to the sample without additive, a reduction in roughness, a slower time evolution of the degradation products and a better stability of Sn²⁺. In conclusion, the addition of NaBH₄ had a positive influence on the properties presented by the perovskite films.

Keywords — *solar cells, perovskite, structural and morphological properties, time stability and degradation.*

I. INTRODUCCIÓN

Las celdas solares se han constituido como uno de los campos de investigación más importantes en el ámbito de la ingeniería y de la ciencia de materiales. Han sido muchos los estudios y resultados reportados, con miras a aumentar la eficiencia energética y minimizar el impacto ambiental de estos dispositivos. [1] [2]

El funcionamiento de las celdas solares se basa en el efecto fotovoltaico, en el cual el proceso de absorción de la luz genera pares electrón-hueco, lo que se puede utilizar para inducir la separación de cargas eléctricas para la conversión en energía eléctrica. En ese sentido, los materiales con los cuales están fabricados las celdas deben favorecer la separación y transporte de estos pares electrón-hueco generados para producir una diferencia de potencial y, por tanto, un flujo de electricidad. [2]

Una de las tecnologías más utilizadas en este campo en los últimos años es la de celdas solares de perovskita (PSCs), la cual pertenece a una familia de materiales de estructura similar al titanato de calcio, cuya fórmula general es ABX_3 , donde A es un catión monovalente, B un catión divalente y X un anión. Dentro de las diferentes perovskitas, las que están fabricadas a partir de haluros metálicos son ventajosas para producir energía solar fotovoltaica cuando se trabajan como películas delgadas. Así, en este campo, el plomo se ha constituido como uno de los elementos más utilizados para la fabricación de celdas solares de perovskita. Sin embargo, ha surgido la necesidad de sustituir su presencia en la arquitectura de las celdas de perovskitas por otros materiales que puedan garantizar un buen desempeño optoelectrónico y que, a su vez, no presenten una toxicidad tan elevada, reduciendo así su impacto ambiental.[3]

Con la intención de dar respuesta a este desafío, uno de los sistemas que se ha venido investigando recientemente es el compuesto por la mezcla de los elementos de plomo y estaño. Sin embargo, el estaño presenta problemas de estabilidad frente a la oxidación, ya que rápidamente pasa del estado Sn^{2+} a Sn^{4+} . En general, dentro de esta configuración se han implementado diversas estrategias para

mejorar la estabilidad de los sistemas que contienen estaño. Dentro de estas posibilidades, se han usado aditivos, con los que, por ejemplo, para un sistema definido por la estructura ABX_3 , en la que A es un catión, B es un metal y X es un haluro, se sustituye de manera parcial el catión del sitio A por un catión de mayor carácter hidrofóbico que ayude también a la reducción del oxígeno y evitar la entrada de la humedad y un eventual proceso de degradación temprano. En el caso específico del estaño, se han obtenido resultados en los que aumenta la eficiencia hasta un 5,94% cuando se incorpora en el sistema una pequeña cantidad de feniletilamina (PEA por sus siglas en inglés) y se da la formación de un absorbente bidimensional mixto (2D/3D). Incluso, la optimización de la composición permitirá que se siga aumentando la eficiencia hasta en un 9,0% [4].

En este sentido, se ha demostrado que, en esta estructura un catión grande puede conducir a un mayor rendimiento del dispositivo, añadido a un incremento en la estabilidad operacional a largo plazo bajo atmósfera de aire, simulación de luz solar y exposición a la temperatura. Además, este sistema mixto logra que se obtengan materiales con valores de *band-gap* mucho más estrechos que podrían permitir obtener mayores eficiencias, mejor cristalización y, además, potenciar su aplicación en celdas solares tipo *tándem*. [4]

Por esta razón, este trabajo de investigación tiene como objetivo el desarrollo de perovskitas híbridas con mezcla de estaño y plomo para la síntesis y fabricación de películas de perovskita por medio de la técnica de *spin coating*. Esto implicará un gran reto, sobre todo en lo referido en la estabilización de la fase, ya que como se mencionó anteriormente, debido a sus estados de oxidación, el estaño tiende a degradarse fácilmente.

La oportunidad de investigación de este trabajo estuvo basada en el uso del borohidruro de sodio como aditivo y que se cataloga como agente reductor, que previamente se ha utilizado en perovskitas basadas 100% en estaño [5], y que se espera que tenga el mismo efecto en el sistema estaño-plomo, por lo cual los procedimientos realizados estuvieron enfocados a analizar las implicaciones que tiene éste sobre la estabilidad del material y las propiedades morfológicas y estructurales que presentan las películas de perovskitas.

En este sentido, se hizo una variación en las relaciones estequiométricas del borohidruro de sodio en comparación con los otros reactivos utilizados en la fabricación de la solución precursora y se determinó bajo qué composiciones, se logran resultados de estabilidad aceptables para este sistema propuesto [5] [6]. Así, se puede comparar con otros resultados que están reportados en la literatura y determinar en qué medida este aditivo ayudó a mejorar la estabilidad del material y tener una idea más amplia de su pertinencia como capa fotoactiva en una celda solar.

En cuanto al desarrollo metodológico, el procedimiento experimental estuvo enfocado en preparar diferentes tipos de soluciones precursoras, las cuales tenían una variación en la concentración de borohidruro de sodio en el sistema, con el fin de identificar la influencia de este aditivo sobre la estabilidad del material. Después se prepararon las respectivas soluciones para ser depositadas sobre los sustratos de vidrios utilizando la técnica de *spin coating* y posteriormente fueron sometidas a diferentes técnicas de caracterización que permitieran reunir información sobre las características de las nanopartículas, la morfología de la superficie, la estructura y la degradación causada por el oxígeno de las capas depositadas. Los detalles de los procedimientos experimentales están relacionados en la sección de metodología del presente trabajo.

De manera general y a través del desarrollo experimental realizado se pudo determinar que la presencia de borohidruro de sodio en el sistema de perovskita utilizado tuvo una influencia positiva y ayudó a mejorar la estabilidad del estaño, haciendo que los procesos de oxidación en el tiempo fueran menos fuertes en comparación con una perovskita a la que no le fue adicionado este material. En los análisis y resultados se presentará la discusión de los datos e informaciones más relevantes obtenidos durante este proceso de investigación para entender cuál fue la influencia directa del borohidruro de sodio dentro del sistema.

II. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Estudiar la incorporación de borohidruro de sodio para mejorar la estabilidad de perovskitas híbridas a base de estaño y plomo para su potencial aplicación en celdas solares de tercera generación.

B. Objetivos específicos

- Obtener y caracterizar la morfología y estructura de películas de perovskitas híbridas $FA_{(1-x)}Cs_{(x)}Sn_{(1-y)}Pb_{(y)}I_3$ con diferentes concentraciones de $NaBH_4$.
- Evaluar la influencia del aditivo de $NaBH_4$ sobre la estabilidad de las películas fabricadas para su potencial uso en la fabricación de celdas solares.
- Estudiar el proceso de degradación composicional causado por el oxígeno de las películas fabricadas.

III. MARCO TEÓRICO

3.1. Contexto energético

Han sido muchos los avances que la sociedad ha experimentado en lo referido a la utilización de las energías, lo que ha significado también un mejoramiento notable en la calidad de vida de los seres humanos. Sin embargo, todos estos avances se han traducido también en afectaciones directas al medio ambiente y los recursos naturales, por lo que el desafío actual no es solamente seguir aportando a la creación o mejoramiento de tecnologías que permitan seguir disfrutando de una buena calidad de vida dentro del marco de una sociedad avanzada, sino también, que todos estos cambios estén en sintonía con la preservación de los recursos naturales.

Por esta razón, uno de los grandes desafíos para el siglo XXI para los gobiernos y las políticas mundiales, es apostar a la implementación de energía renovables que permitan un uso consciente y racional de los recursos naturales. [7]

Así, las principales organizaciones del mundo han concentrado también sus esfuerzos en la implementación y apoyo a proyectos científicos que estén orientados al uso de las energías renovables. Ejemplo de esta situación, son los objetivos que la Organización de las Naciones Unidas (ONU) ha propuesto, en el cual el numeral 7 afirma que se deben tener energías asequibles y no contaminantes. Esto, debido a que en los últimos años el acceso de energía eléctrica, aún en los países que tienen más bajos recursos, ha estado completamente en ascenso. [8]

En este sentido, la utilización de las energías renovables debe garantizar que se disminuya la necesidad de una economía global dependiente de los combustibles fósiles, por todas las implicaciones ambientales que ésta tiene y, por tanto, dar paso a la inversión en otro tipo de energías renovables, como lo son la solar, eólica y la térmica, que mejoren también la productividad energética y de paso puedan dar respuesta a la demanda del crecimiento poblacional.

Es importante tener en cuenta para este desafío el contexto nacional. Colombia es un país que cuenta con una cantidad de recursos naturales muy grande, lo que le ha permitido avanzar en temas de infraestructura y producción de energía a través de recursos renovables. Ejemplo de esta

situación es el desarrollo de centrales hidroeléctricas en diversas partes del país que aprovechan los recursos hídricos para la conversión a energía eléctrica y dar así suministro a un gran número de hogares y empresas. Sin embargo, la utilización adecuada de los recursos renovables supone también un gran desafío dentro de todo el territorio nacional, puesto que todavía existe una dependencia muy significativa de los recursos que no son renovables.

Con el fin de entender mejor esta situación en nuestro país, el diagrama de la **Figura 1** ilustra la producción de energías renovables medidas en giga watts por hora en los últimos años. [9] Es importante destacar que, para los primeros años reportados, la producción de energía renovable se basaba prácticamente en la transformación desde las centrales hidroeléctricas, ya que la producción eólica o solar era bastante reducida en ese entonces.

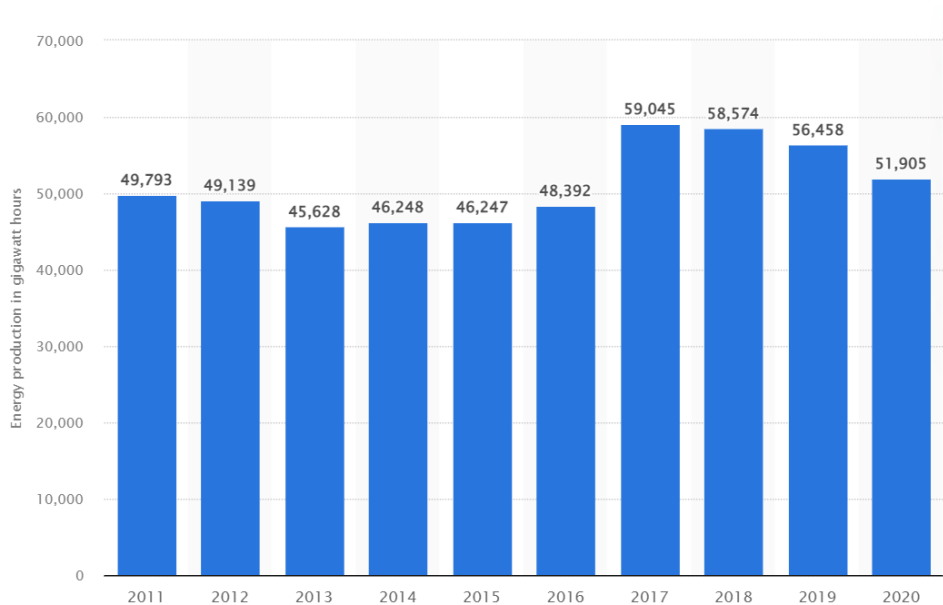


Figura 1. Producción de energía renovable en Colombia desde 2011 hasta 2020.

Se puede afirmar a partir de la información presentada en el diagrama que desde el año 2013 y hasta el 2017 la producción de energía renovable estuvo en constante ascenso, lo que indica el esfuerzo nacional por la optimización de los recursos naturales. Sin embargo, desde el año 2018 y hasta el 2020 se presentó una disminución en la producción, lo que indica, en el contexto de este trabajo de investigación, que aún existe una necesidad muy grande de que la producción científica y académica del país concentre sus esfuerzos en el desarrollo de dispositivos y tecnologías que permitan la conversión a energía eléctrica utilizando conscientemente los recursos naturales.

En este orden de ideas, dentro del campo de la ingeniería y con el fin de dar respuesta a las necesidades actuales de la demanda energética y la utilización de los recursos naturales, la fabricación de las celdas solares ha sido foco de diversas investigaciones y procesos, con miras aprovechar al máximo la energía solar y los procesos de su conversión en energía eléctrica.

Diariamente el sol envía una gran cantidad de energía en forma de calor y radiación que se conoce como la energía solar, la cual es una fuente ilimitada y debido a que la energía es producida por las reacciones de fusión entre el hidrógeno y helio en el sol, éstas están libres de contaminantes u otros productos alternativos en la reacción. De esta forma, se consideran como el mayor impulsor de la tecnología de las energías limpias. [10]

Entre sus principales ventajas, se puede afirmar que el acceso a la energía solar es mucho más fácil, además que está mucho más disponible en comparación con el acceso a las energías que nacen a partir de los combustibles fósiles. Por otra parte, el costo de producción y de mano de obra también es menor que los procesos de conversión de energía tradicionales.

Sin embargo, es importante precisar que existen también ciertas limitaciones en el uso de las celdas solares para la conversión de energía solar en energía eléctrica. Uno de ellos son los altos costos de inversión inicial, lo que dificulta el acceso a este tipo de tecnologías. En lo referido a su utilización, existen también otras dificultades. Es evidente que, durante la noche, como no hay radiación, tampoco hay conversión de energía, lo que afecta las cantidades de energía eléctrica que se pueden producir, añadido también a que no siempre la cantidad es constante. Es decir, entre día y día se pueden presentar variaciones significativas, incluso también en aquellos lugares en los que, debido a las condiciones climáticas, hay presencia de estaciones y se reduce significativamente la radiación solar diaria. De aquí, que el tema de almacenamiento de la energía sea también uno de los principales focos de investigación.

Para entender el mecanismo de funcionamiento de las celdas solares y las implicaciones dentro de este trabajo de investigación, es necesario precisar que el proceso de conversión de energía solar en energía eléctrica a través de las celdas solares está basado en tres factores: en primer lugar, la absorción de la luz para generar los estados de carga, los huecos (tipo p) y los electrones (tipo n),

en segundo lugar la separación de los estados de carga y en tercer lugar, el almacenamiento de los estados de carga en los electrodos permitiendo que se dé una diferencia de potencial a través de los huecos y electrones, haciendo que se transforme en energía eléctrica, la cual es la consecuencia de la radiación visible y lo que genera el trabajo en el sistema. [10]

De este modo, los estudios han estado encaminados a encontrar sistemas de materiales que permitan este proceso de conversión, no sólo tratando de obtener altos porcentajes de eficiencia energética, sino también, utilizando composiciones que sean amigables con el medio ambiente. Desde siempre, se ha procurado el uso de materiales y tecnologías semiconductoras que tengan un bajo costo y presenten una alta eficiencia de conversión. Para esto, las celdas solares se han posicionado como una de las tecnologías más utilizadas en lo que se refiere al aprovechamiento de la energía solar y su conversión en energía eléctrica.

3.2. Celdas Solares de Perovskita

Numerosos artículos han sido publicados, siendo prueba de que la tecnología de fabricación de celdas solares a base de perovskita son uno de los tópicos más importantes en la línea de energía y materiales fotovoltaicos. Sin embargo, a pesar de todos estos avances, los principios de operación de estos dispositivos no están entendidos completamente, lo que implica que hay diferentes oportunidades de investigación dentro de este campo [2] [11].

Así, las celdas solares de perovskita han significado uno de los esfuerzos más grandes en los últimos tiempos dentro de la investigación de la energía fotovoltaica, puesto que los resultados de eficiencia y propiedades optoelectrónicas han sido bastante prometedores. [2] En este sentido, muchos de los avances han estado orientados a mejorar la eficiencia de las celdas solares teniendo en cuenta los parámetros de corriente, voltaje y factor de llenado, puesto que para la optimización del rendimiento de las celdas es necesario que la capacidad de estos tres parámetros esté en su nivel máximo.

En el mundo de las celdas solares de perovskita, los dispositivos fabricados basados en plomo, aunque han presentado eficiencias de conversión de energía bastante altas [1], representan un riesgo

latente para el medio ambiente, debido a la alta toxicidad que tiene este elemento, lo que dificulta también su comercialización [12]. Por esta razón, los trabajos investigativos han intentado analizar otros tipos de sistemas que también permitan obtener un alto desempeño fotovoltaico y para esto se han utilizado elementos como el antimonio, el bismuto, el cobre, el germanio y el estaño. Dentro de todos estos estudios, el estaño se posiciona como un muy buen candidato, no sólo por la reducción de la toxicidad, sino también por los valores de *band gap* que permite obtener, lo cual se vuelve relevante para la fabricación de celdas solares tipo *tándem* [6]. Además, estos sistemas basados en estaño pueden exhibir una alta eficiencia de conversión, un bajo impacto en el medio ambiente y la reducción de costos en los procesos de producción.

Se ha visto que el desarrollo de perovskitas híbridas ha crecido fuertemente debido a las propiedades que exhiben estos sistemas, como son: alto coeficiente de absorción, valores aceptables de *band gap* y largas longitudes de difusión de los portadores de carga [4], por lo que están siendo ampliamente utilizadas en diversas aplicaciones como son: los diodos emisores de luz (LED), los fotodetectores y los dispositivos de celdas solares.

Dentro del campo de estudio de las celdas solares y los sistemas a base de perovskitas, el desempeño energético y el impacto ambiental han sido aspectos fundamentales que han determinado las pautas de investigación. De este modo, el gran desafío se ha convertido en la fabricación de dispositivos que tengan en cuenta estos dos factores, sin sacrificar la estabilidad operacional del dispositivo.

Así pues, una de las oportunidades de investigación más interesantes dentro de este ámbito es la utilización de agentes adicionales que permitan garantizar que el sistema tendrá una mayor estabilidad, pero al mismo tiempo, una eficiencia aceptable [4]. En el marco de esta investigación y con el fin de ahondar en este campo, se utilizará un sistema de perovskita mixto de Pb-Sn, y que está compuesto a su vez por otros reactivos como son el yoduro de cesio, yoduro de estaño, fluoruro de estaño y el yoduro de plomo.

Uno de los aportes más importantes al respecto es la fabricación de celdas solares a base de estaño en las que la eficiencia energética ha mostrado resultados bastante altos, indicando que es factible

la utilización de este metal en el sistema. A saber, para el sistema plomo - estaño se ha registrado que se pueden alcanzar unos valores de eficiencia que oscilan entre el 17,0% y el 20,3% [13]. Sin embargo, este tipo de celdas también presentan una limitación considerable y es la facilidad con la que el Sn^{2+} se oxida y llega al estado Sn^{4+} , lo que tiene unas implicaciones directas en la estabilidad operacional de la celda y su eficiencia de conversión fotovoltaica. [14] [15]

Con el fin de controlar y frenar el impacto de este mecanismo de degradación, estudios han demostrado que se puede mejorar la estabilidad de la celda utilizando un agente reductor que ayude a disminuir la degradación por la presencia de oxígeno [16] [17]. Como, por ejemplo, el uso de agentes reductores como el ácido gálico, ácido hipofosfórico, haluros de estaño, polvos de estaño o hipocloruro de fenilhidrazina. [5]

En la presente investigación, se analizó la influencia que tiene en la estabilidad del sistema FACsPbSnI_3 la adición del borohidruro de sodio, teniendo en cuenta que, éste puede desencadenar reacciones adicionales con el yodo, haciendo que éste se equilibre y se fije en la superficie [5]. La parte experimental estuvo encaminada a proponer diferentes variaciones y relaciones estequiométricas que permitan identificar en qué condiciones, la película de perovskita alcanzará a presentar una buena estabilidad y propiedades estructurales y morfológicas aceptables.

Es importante afirmar que, la facilidad en el cambio de los estados de oxidación del estaño se traduce en un problema para la fabricación de la celda, ya que esto provoca que se aumenten los niveles de auto dopaje del material y el incremento de la densidad de los estados de trampa, limitando drásticamente la vida útil del material.

Así pues, con el objetivo de mejorar la estabilidad de la película de perovskita, *Sánchez-Díaz et.al.* (2022) ha propuesto la incorporación del borohidruro de sodio a un sistema de FASnI_3 , el cual se convierte en una base de referencia para los resultados esperados en esta investigación, teniendo en cuenta sus propiedades reductoras, haciendo que el proceso de oxidación sea menos drástico y se favorezca que se dé una mejor cristalización de la película y una reducción de la cantidad de defectos microestructurales [5].

Para tener una idea específica de sus propiedades, es importante mencionar que el borohidru ro de sodio es un sólido blanco que generalmente se encuentra en polvos de forma granulada y que se cataloga como un agente reductor. Se caracteriza por ser soluble en agua y en alcoholes y es uno de los borohidru ros alcalinos más representativos. Su fórmula estructural se puede apreciar en la **Figura 2**. Está formado por el anión borohidru ro $[\text{BH}_4]^-$ y el catión de sodio Na^+ . [18]

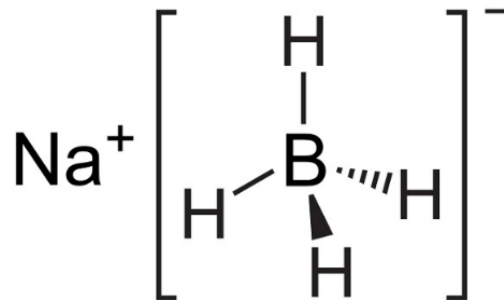


Figura 2. Fórmula estructural del borohidru ro de sodio.

En este contexto, la incorporación de aditivos como lo es el NaBH_4 se ve reflejada en la probable mejora de la cristalinidad del sistema Pb-Sn y la morfología que presenta la película, ya que cuando se da una mejor cristalización, se reducen la cantidad de estados trampa. Además, en sistemas 100% a base de estaño, se logra la inhibición del proceso de oxidación del Sn^{2+} , haciendo que se dé una menor formación de espacios de recombinación del Sn^{4+} [19].

Sánchez-Díaz et.al. (2022) también en sus investigaciones han logrado demostrar que se obtiene una mayor calidad morfológica de las películas tras la incorporación del NaBH_4 y la disminución que se logra con este aditivo de los estados de trampa en las interfases de la película, reflejado en los resultados que se obtuvieron en los análisis de fotoluminiscencia, mejorando la eficiencia de la extracción de carga, pasando de un 4,8% hasta un 7,3% [5] [20]. Este efecto se debe a la probable mejora de la cristalinidad del sistema Pb-Sn y la morfología que presenta la película, ya que como se reducen los estados de trampa, la cristalización logra darse de una manera óptima.

3.3 Características de la perovskita FACsPbSnI_3

Para la realización de este trabajo, se ha decidido trabajar con el sistema de perovskita de $\text{FA}_{(1-x)}\text{Cs}_{(x)}\text{Sn}_{(1-y)}\text{Pb}_{(y)}\text{I}_3$, el cual se caracteriza por ser una perovskita de multicapas mixtas que se identifica con propiedades de bajo valor de *band gap* y prometedoras eficiencias.

Esta perovskita tiene como materiales precursores al FAI, CsI, PbI_2 , SnI_2 y de manera particular el SnF_2 el cual ayuda a controlar la formación de impurezas mientras se dan los procesos de reacción, además de ayudar en mejorar la eficiencia de conversión energética. [21]

3.4. Relación química entre la perovskita de FACsPbSnI_3 y el aditivo de NaBH_4

Finalmente, es menester entender cuál es la relación química existente entre la perovskita de FACsPbSnI_3 y el aditivo de NaBH_4 . Esta influencia positiva de la incorporación del aditivo en el sistema de FACsPbSnI_3 está íntimamente relacionada con la química del yodo y la cinética bajo las cuales se dan las reacciones, en las que el aditivo desplaza el equilibrio de las reacciones químicas.

La adición del agente reductor NaBH_4 implica la apertura de una nueva ruta para las reacciones químicas, en la cual el NaBH_4 reduce mayoritariamente al I_2 que está en la solución precursora. Esto se traduce entonces, en que la presencia de este aditivo puede contribuir a pasivar e inhibir la pérdida de especies de yodo y, por lo tanto, que se dé una disminución en la relación entre el $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$. Esto, debido al mecanismo de óxido – reducción (redox) que desencadena el NaBH_4 , el cual ayuda a evitar la pérdida de yodo en la desorción del gas de la superficie.

En resumen, la incorporación de este aditivo no contribuye solamente a la reducción de los posibles defectos que se puedan presentar en la fabricación del dispositivo, si no también que se reducen los estados trampas foto-inducidos, mejorando la cristalización del material y a su vez, que se presente una mayor eficiencia y durabilidad de este dispositivo.

IV. METODOLOGÍA

4.1. Materiales

Para la fabricación de las películas de perovskita se han utilizado los siguientes reactivos: FAI (yoduro de formamidinio - GreatCell Solar Materials > 99,99%), yoduro de cesio (TCI AMERICA > 99,00%), yoduro de plomo (TCI AMERICA > 99,99% - base de metales traza - para precursores de perovskita), yoduro de estaño (Sigma Aldrich, anhidro, 99,99%), fluoruro de estaño (Alfa Aesar >97,50%) y borohidruro de sodio (polvo, Merck, 98,0%). Además, para la preparación de las soluciones precursoras se ha utilizado N, N-dimetilformamida (DMF - anhidro, Sigma Aldrich, 99,8%) y dimetilsulfóxido (DMSO - anhidro, Sigma Aldrich, 99,9%). Para el proceso de *spin coating* se ha utilizado también como antisolvente tolueno (anhidro, Sigma-Aldrich, >99,80%).

4.2 Fabricación de películas de perovskita

La fabricación de las películas se realizó bajo la técnica de *spin coating* teniendo en cuenta investigaciones previas [5] [1] que han trabajado con sistemas similares. Para la preparación de los polvos y de la solución precursora, se han utilizado para cada uno de los sistemas los siguientes reactivos: FAI, CsI, PbI₂, SnI₂ y SnF₂.

Con el fin de analizar el efecto de la incorporación del NaBH₄ en el sistema, se varió su concentración y para esto prepararon cuatro tipos de variantes, en las cuales se tenía una concentración de 0 M, 0,05M, 0,10 M y 0,15M respectivamente. En lo referido a la solución precursora (DMF: DMSO), ésta se preparó a partir de un volumen de solución de 1000 µL y una relación 4:1. Información más detallada en lo referido a las relaciones estequiométricas utilizadas se encuentra en la sección de anexos de este trabajo. Posteriormente se somete el vial a un proceso de agitación magnética y de calentamiento a 60°C para lograr la solubilidad completa de los polvos presentes en la solución precursora.

Después de que se tienen preparados los polvos de perovskita y para comenzar con el proceso de deposición de las películas, se inicia con el lavado del material vítreo, el cual se divide en tres etapas: lavado con agua y jabón neutro, lavado con acetona y lavado con isopropanol, en el cual el material estará sumergido y dentro del equipo de ultrasonido por lo menos por siete minutos en cada una de las etapas. Posteriormente, se secan los vidrios con aire y se les hace un tratamiento de UV-ozono a 100°C por 10 minutos para favorecer la adherencia de la película sobre el material, activando la superficie y mejorando la mojabilidad.

Una vez está listo el material vítreo, la deposición de las capas sobre éste se hará utilizando la técnica de *spin coating* bajo la variante de antisolvente. Ésta se hizo en dos pasos en la configuración dinámica, en el primero se utilizó una velocidad de 1000 rpm y una aceleración de 1000 rpm/min por diez segundos y el segundo paso a una velocidad de 4000 rpm y una aceleración de 4000 rpm/min durante quince segundos. Es importante destacar que, dieciocho segundos después de haber comenzado el programa, se deben depositar 200 uL de tolueno anhidro sobre la superficie de la película. Una vez terminado el proceso, se llevan los vidrios con las películas depositadas a una plancha que ya ha alcanzado una temperatura de 150°C durante 20 minutos para que se dé el proceso de recocido. Finalmente, las películas se disponen y se guardan adecuadamente para realizar los respectivos análisis.

4.3. Métodos de Caracterización

Las técnicas de caracterización y medición de propiedades deben estar orientadas a brindar información sobre las características estructurales, morfológicas y composicionales que presentan la perovskita híbrida de plomo y estaño. Por esta razón, se utilizaron diferentes técnicas a lo largo de toda la investigación, permitiendo cuantificar las propiedades que van presentando las películas que se están fabricando y tener así una idea de la caracterización de las nanopartículas, de la morfología de las películas y las respectivas propiedades estructurales. Las técnicas que se utilizaron fueron:

4.3.1. Caracterización estructural y composicional

-Difracción de Rayos X (DRX): con la intención de identificar la estructura cristalina de las nanopartículas se someten las películas a los análisis de difracción de rayos X, los cuales se realizan en un difractor de rayos X Rigaku MiniFlex 600. Este procedimiento brindará la información necesaria sobre las fases presentes en el material, su grado de cristalinidad y proporcionará los datos para cuantificar el tamaño de cristalito y la relación entre las fases presentes de perovskita y los productos de degradación en los sistemas fabricados. Para obtener estos datos se utilizó una fuente de radiación de Cu ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) y se configuró el equipo de tal manera para que se haga un barrido 2θ entre 5° y 80° , con un paso de $0,01^\circ$, una velocidad de 3° por minuto, un voltaje de 40 kV y una corriente de 15 mA.

-Análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS): se recurrió a este análisis para conocer en detalle el estado químico de los elementos de la superficie, prestando especial atención a los cambios de los estados de oxidación de las especies de interés. Para esto, se utilizó un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (NAP-XPS) marca Specs, que cuenta con un analizador PHIBOS 150 1D-DLD, usando una fuente monocromática de Al-K α (1486.7 eV, 13 kV, 100 W) con energía de paso de 86.5 eV para los espectros generales y 20 eV para los espectros de alta resolución. El paso fue de 1 eV para los espectros generales y de 0.1 eV para los espectros de alta resolución. En total, se realizaron quince ciclos de medición para los espectros de alta resolución y cinco para los espectros generales.

4.3.2. Caracterización morfológica de las capas depositadas

-Microscopia de Fuerza Atómica (AFM): con el fin de reconocer la morfología de las capas y poder realizar la comparación con los resultados reportados en la literatura, las películas depositadas de perovskita fueron llevadas a un microscopio electrónica de fuerza atómica *MFP-3D Infinity Asylum Research* bajo la configuración de modo *tapping*, el cual permitió medir la morfología y rugosidad de la superficie. Este análisis es importante porque permite analizar la influencia de la adición del borohidruro de sodio en el espesor de la solución y la forma y el tamaño de grano.

-Microscopía óptica: se tomaron imágenes de la superficie de las películas para obtener información sobre la morfología presentada a través de un microscopio vertical de polarización Leica DM750P.

-Perfilometría: se utilizó un perfilómetro Bruker Dektak XT que permitió cuantificar el espesor y la rugosidad de las películas depositadas.

V. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Caracterización de las películas de perovskita del sistema Sn-Pb

5.1. Análisis de DRX de las películas obtenidas

Recién se prepararon las muestras para cada uno de los sistemas, se realizaron los análisis de DRX para identificar los picos característicos de perovskita que se pueden apreciar en la **Figura 3**.

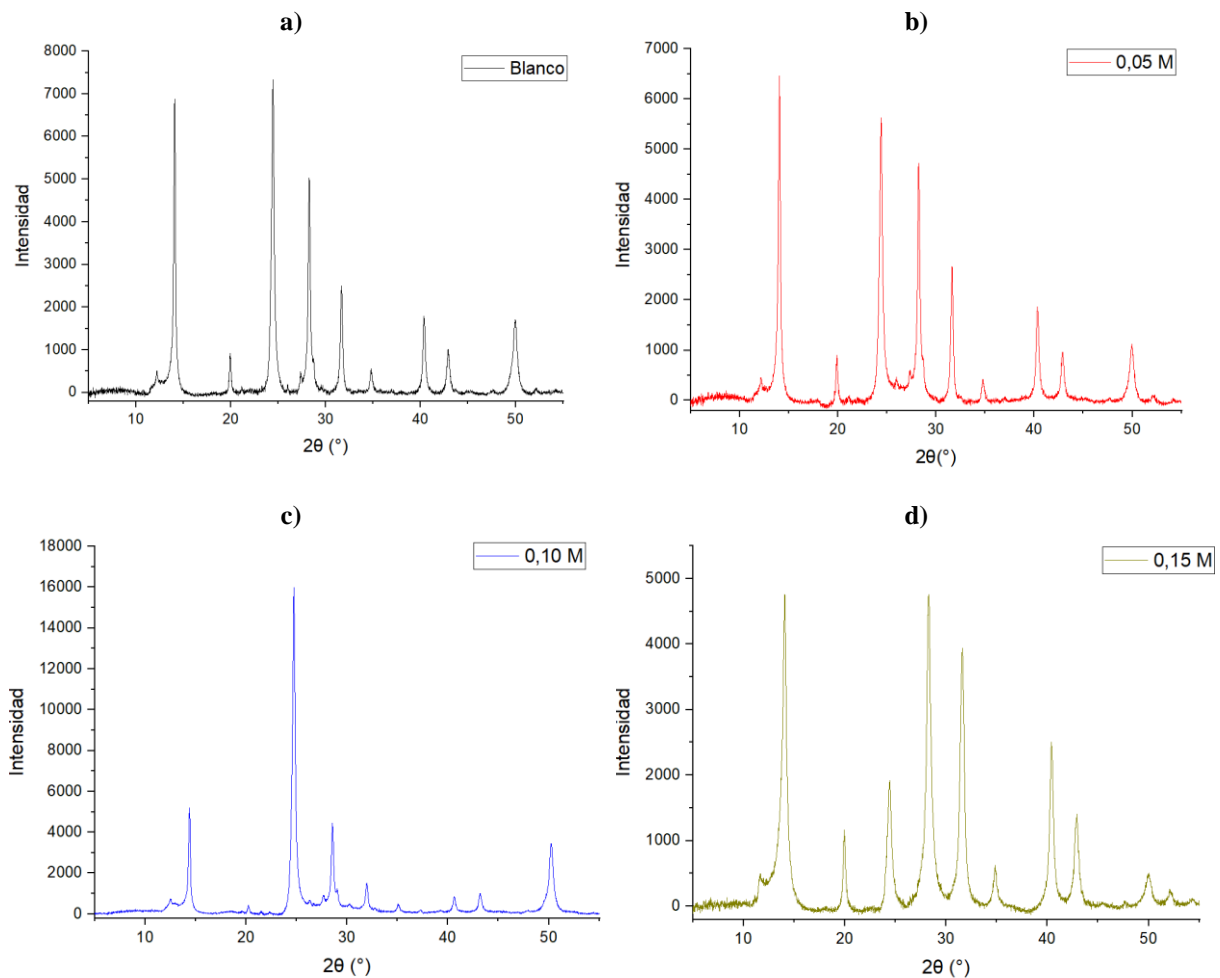


Figura 3. Difractogramas en el tiempo inicial 0 para cada uno de los sistemas **a)** blanco, **b)** 0,05M, **c)** 0,10 M y **d)** 0,15 M.

Se puede observar en cada uno de los difractogramas, que se presentan picos característicos en los ángulos 2θ de $14,10^\circ$, $24,45^\circ$, $28,42^\circ$, $31,62^\circ$ y $40,35^\circ$ lo que indica la obtención de perovskita en el sistema en los planos (110), (202), (220), (310) y (224) respectivamente y que se pueden asociar

a la fase tetragonal del sistema de perovskita [22] [23]. Los picos estrechos y agudos que fueron obtenidos indican una alta cristalinidad y orientación. Esta información es importante, porque permite confirmar que se está obteniendo el material deseado y que se puede proceder con el respectivo análisis para este sistema. De manera particular, el pico correspondiente a $14,10^\circ$ para el espectro c presenta una menor intensidad en comparación con los otros, lo que seguramente se debe a la forma en que se dio el proceso de cristalización para cada muestra.

Con los datos obtenidos a través de los análisis iniciales de DRX, se puede calcular también el tamaño de cristalito y para esto se utiliza la ecuación de Scherrer (véase *Ecuación 1*). Este desarrollo matemático parte de la demostración de que el ancho de la línea del pico de difracción varía inversamente con el tamaño de la partícula [24]. Para cuantificar este tamaño, se tiene la siguiente igualdad:

$$\beta = \frac{k \lambda}{L \cos \theta}$$

***Ecuación 1.** Ecuación de Scherrer para determinar el tamaño del cristalito.*

En esta ecuación se tiene que λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de Bragg, L altura de la columna, β es el ancho medio de la altura del pico y k es la constante de Scherrer. El valor de K depende de la forma del cristalito. En este sentido y haciendo el respectivo tratamiento matemático de los datos a partir de esta ecuación y la información arrojada por el equipo de DRX, se cuantificó con ayuda del programa Excel el tamaño de cristalito para cada uno de los sistemas, como se aprecia en la **Tabla 1**.

***Tabla 1.** Tamaño promedio de cristalito para cada sistema.*

	Tamaño promedio de cristalito
Blanco	22,37 nm
Variación 1 – 0,05 M	21,50 nm
Variación 2 – 0,10 M	19,43 nm
Variación 3 – 0,15 M	11,79 nm

Según los resultados obtenidos, se puede afirmar que el menor tamaño de cristalito lo tiene la variación 3 que corresponde a la mayor concentración utilizada de NaBH_4 en el sistema (0,15 M)

y que éste fue aumentando a medida que disminuye su concentración, lo que indica una relación inversamente proporcional en la que a un mayor contenido de NaBH_4 se presenta un menor tamaño de cristalito, producto del proceso de refinamiento del tamaño desencadenado por las reacciones del aditivo con el sistema.

5.2. Imágenes de microscopía óptica

Con ayuda del microscopio óptico se tomaron las imágenes que se observan en la **Figura 4** para cada uno de los sistemas que se trabajaron a una escala de 50 μm .

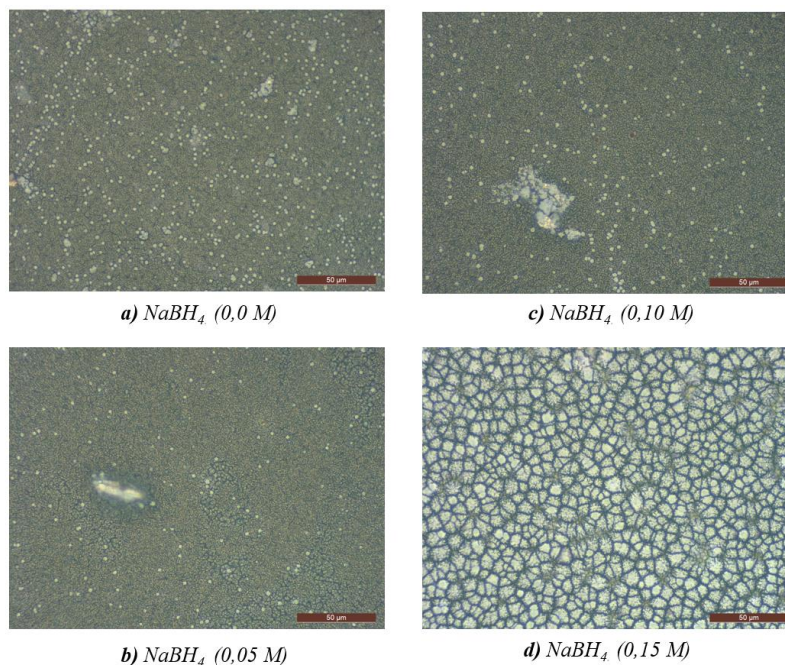


Figura 4. Imágenes de microscopía óptica para los sistemas **a)** NaBH_4 (0,0 M), **b)** NaBH_4 (0,05 M), **c)** NaBH_4 (0,10M y **d)** NaBH_4 (0,15M).

En términos generales, se puede apreciar que en las imágenes a), b) y c) no se tiene una distribución de grano homogénea, en la que superficialmente se encuentran los granos distribuidos aleatoriamente y se presenta una gran diversidad en el tamaño de grano. Lo más seguro es que estas características obedecen al hecho de que el proceso de cristalización se dio de una manera rápida. Por su parte, en la imagen d) se puede observar que se presentan una morfología de *clústeres* más grandes, y aunque se siguen presentando algunos agujeros en la microestructura, la formación de

cristales tiene unas disposiciones mucho más definidas, haciendo también que la rugosidad superficial vaya disminuyendo a medida que aumenta la concentración de NaBH_4 .

Dicho en otras palabras, es evidente a partir de la información suministrada por las imágenes de microscopía óptica que, a medida que aumenta la concentración de NaBH_4 en el sistema, se va teniendo una estructura mucho más compacta en lo referido a la formación de los granos después de que se depositan las películas y se hace el proceso de recocido. Este fenómeno está asociado a la influencia que tiene el borohidruro de sodio en el sistema, haciendo que para la variación que tiene una mayor concentración de éste, la formación de grano y sus respectivos límites se dé de una manera más compacta.

5.3. Perfilometría

En la **Figura 5** se pueden apreciar los resultados obtenidos de la perfilometría y el espesor que reporta el equipo para cada una de las películas. Descriptivamente de la gráfica se puede observar que el espesor más grande lo tiene la muestra que no tiene contenido de borohidruro de sodio y que, para las muestras que sí tienen contenido de éste, el espesor fue siempre menor en comparación con el blanco.

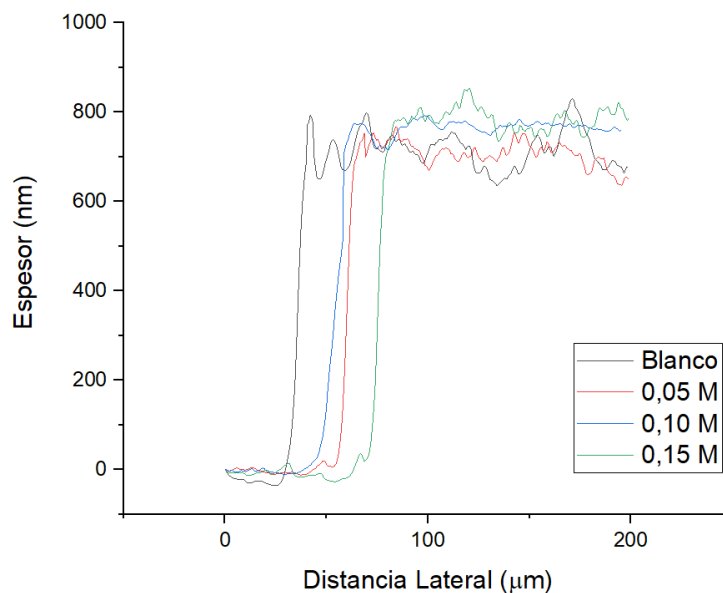


Figura 5. Diagrama de perfilometría del sistema FACsPbSnI_3 con **a)** NaBH_4 . (0,0 M), **b)** NaBH_4 . (0,05M), **c)** NaBH_4 . (0,10M) y **d)** NaBH_4 . (0,15M).

Con el fin de obtener las medidas de espesor y rugosidad, se realizaron tres medidas de las cuales se calculó el promedio y los resultados se relacionan en la **Tabla 2**. Sin embargo, y para entender la manera en que está variando matemáticamente la disposición de la película de perovskita a lo largo de todo el sustrato, es importante tener en cuenta también la desviación estándar que está teniendo cada una de las medidas y que también se reportan en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Medidas promedio de espesor y rugosidad de las muestras.

	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)
Blanco	793,02 ± 67,87	92,2 ± 10,86
Variación 1 – 0,05 M NaBH₄	758,98 ± 19,65	48,48 ± 6,94
Variación 2 – 0,10 M NaBH₄	773,08 ± 11,75	44,41 ± 15,95
Variación 3 – 0,15 M NaBH₄	779,39 ± 21,23	44,21 ± 7,54

A partir de los resultados obtenidos, y en lo relacionado a las diferencias de concentración del NaBH₄ en los sistemas, el espesor fue aumentando levemente a medida que se incrementaba su concentración, resultado que era de esperarse y que indica la presencia de partículas sólidas de mayor tamaño en el sistema producto de las reacciones.

En lo referido a la rugosidad, se puede afirmar que la tendencia que se presentó es inversamente proporcional, es decir, a medida que aumenta el contenido de NaBH₄ dentro de la distribución estequiométrica del sistema disminuyó el valor de rugosidad, lo que indica que el aditivo utilizado guarda una relación con el acabado superficial y la formación de partículas sobre ésta, permitiendo que la rugosidad de la capa se vaya haciendo menor a medida que aumenta su concentración.

Con el objetivo también de entender la manera en que estos datos de espesor y rugosidad se están comportando, la **Figura 6** permite visualizar gráficamente cuál es la desviación estándar entre las medidas obtenidas.

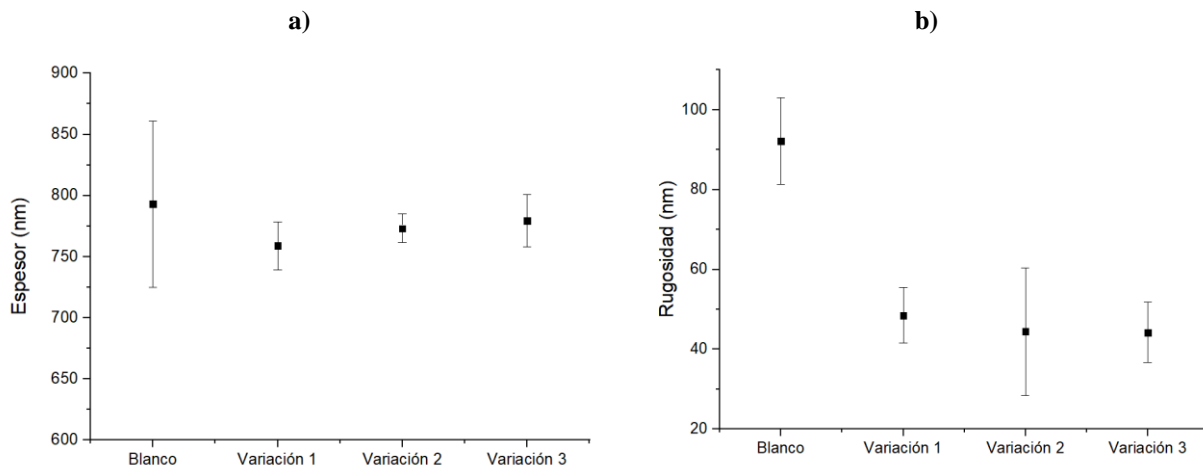


Figura 6. Diagrama de desviación estándar de las medidas obtenidas para **a)** espesor y **b)** rugosidad.

De la **Figura 6** es importante destacar que, se presenta una desviación estándar considerable, pero que permite entender la manera en que se está dando la tendencia. Es evidente que el mayor espesor lo tiene la muestra que no tiene borohidruro de sodio y que a medida que éste aumenta, se incrementa también el espesor. Por su parte, para la rugosidad se tiene que ésta va disminuyendo a medida que la concentración de borohidruro de sodio se hace mayor en el sistema.

5.4. Imágenes de AFM

A través del microscopio de fuerza atómica se obtuvieron las imágenes que se presentan en la **Figura 7**, y que dan una idea de la morfología de la superficie de las películas a escala micro-nanométrica.

A partir de estas imágenes es evidente que la formación de granos en cada uno de los sistemas se hace de manera más compacta a medida que aumenta la concentración de NaBH_4 . En las diferentes imágenes se puede ver que se forman también unos huecos dentro de la microestructura, a los cuales hay que prestarles bastante atención, puesto que cuando se lleguen a fabricar dispositivos de celdas con estos materiales, estas vacancias pueden ser causas de falla y deterioro, traduciendo

así en la disminución de las propiedades optoelectrónicas y de la eficiencia de conversión fotovoltaica (PCE) y, por ende, de su desempeño.

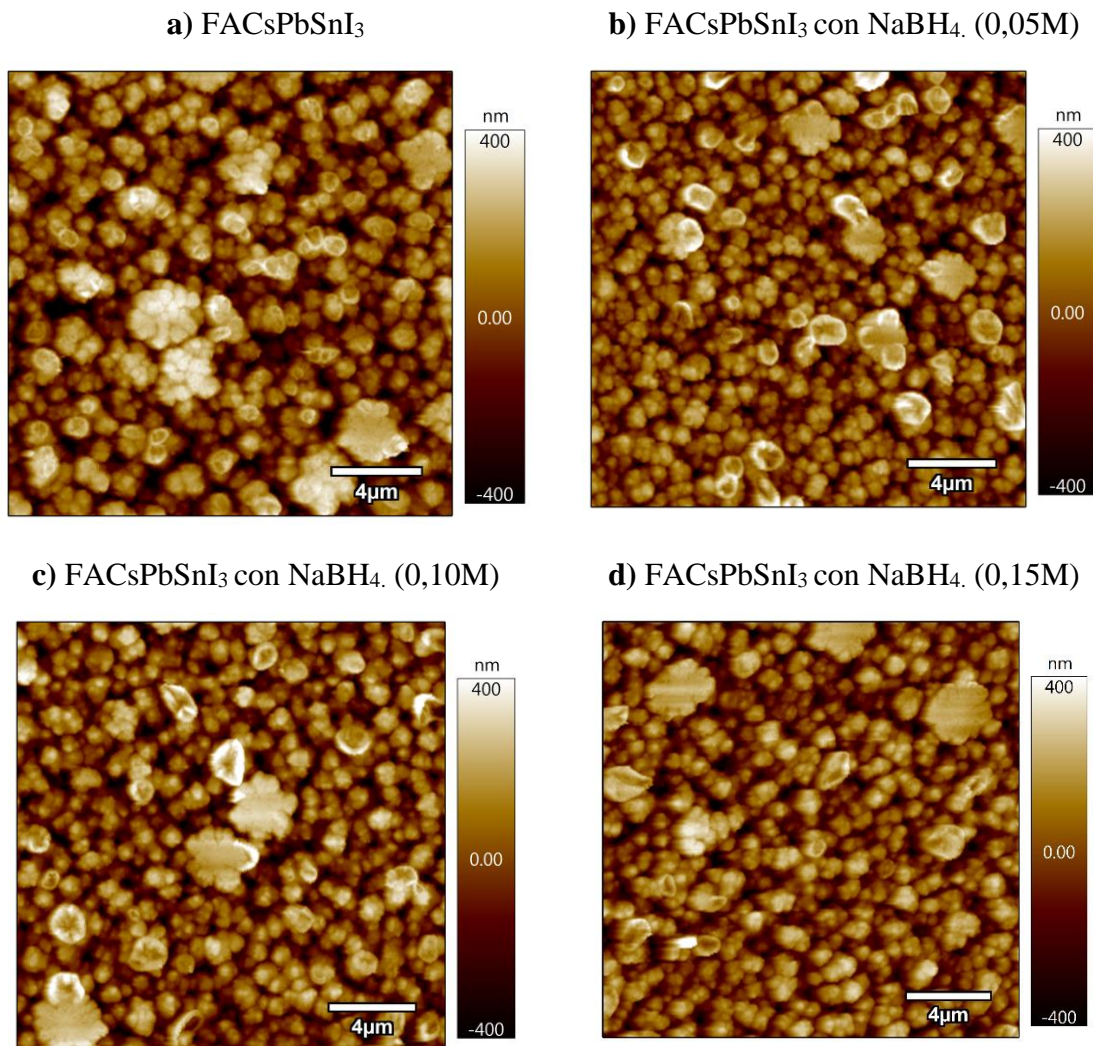


Figura 7. Imágenes de microscopía de fuerza atómica para los sistemas **a)** NaBH₄ (0,0 M), **b)** NaBH₄ (0,05 M), **c)** NaBH₄ (0,10M y **d)** NaBH₄ (0,15M).

En cuanto a la morfología obtenida, es muy importante el proceso de deposición de las capas de películas de perovskita, ya que los procesos de nucleación y crecimiento de los cristales están directamente influenciados por la manera en que se depositan las capas, por lo que la manera en que se da el contacto entre el sustrato y la película guarda una íntima relación con la morfología resultante del sistema, ya que los cambios, por más mínimos que sean pueden generar defectos en la interfaz de la perovskita, como son las aglomeraciones, haciendo que se produzcan efectos muy

significativos. Por esta razón, es necesario hacer un control al tamaño de grano de las películas depositadas. En general, se puede observar que la morfología de los granos es similar en cada una de las variaciones.

De la **Figura 7** es importante además tener en cuenta que, sobre la superficie también se da la aparición de unos *clústeres* de granos que, según la escala, pueden variar entre los 3 y 5 μm de longitud, lo cual hace que se queden espacios vacíos en el momento que se da el proceso de cristalización. Sin embargo, se puede apreciar que a medida que aumenta la concentración del aditivo en el sistema la frecuencia de aparición de los *clústeres* se va reduciendo.

Acorde a las imágenes obtenidas de AFM y la norma ASTM E 112 [25] se puede también cuantificar el tamaño de grano. Con base en esta información, se relacionan en la **Tabla 3** los resultados obtenidos:

Tabla 3. *Tamaño de grano a partir de las imágenes de AFM.*

	Tamaño promedio de grano
Blanco	0,8679 μm
Variación 1 – 0,05 M	0,9163 μm
Variación 2 – 0,10 M	1,0416 μm
Variación 3 – 0,15 M	1,3482 μm

De los datos obtenidos, es evidente que a medida que aumenta la concentración de NaBH_4 está incrementando también el tamaño de grano. Esto permite entender que la concentración de NaBH_4 puede favorecer paralelamente el desempeño fotovoltaico de la celda, puesto que lo que se procura es que el tamaño de grano sea lo suficientemente grande como para que el proceso de conversión de energía que tendrá lugar en la celda sea lo mejor posible.

Efecto del tiempo en la estabilidad frente al oxígeno

5.5. Degradación aparente de las películas

Las muestras fueron guardadas en un recipiente sellado que contenía partículas de sílice en su interior para reducir al máximo la humedad y lograr hacer un seguimiento en el tiempo de la degradación aparente en la superficie de las películas por efecto de su interacción con el oxígeno. En la **Figura 8** se puede observar que, a medida que transcurrían los días se empieza a notar la aparición de productos de coloración blanca sobre la superficie lo que indica que se van intensificando los procesos de oxidación de las fases presentes en los sistemas.

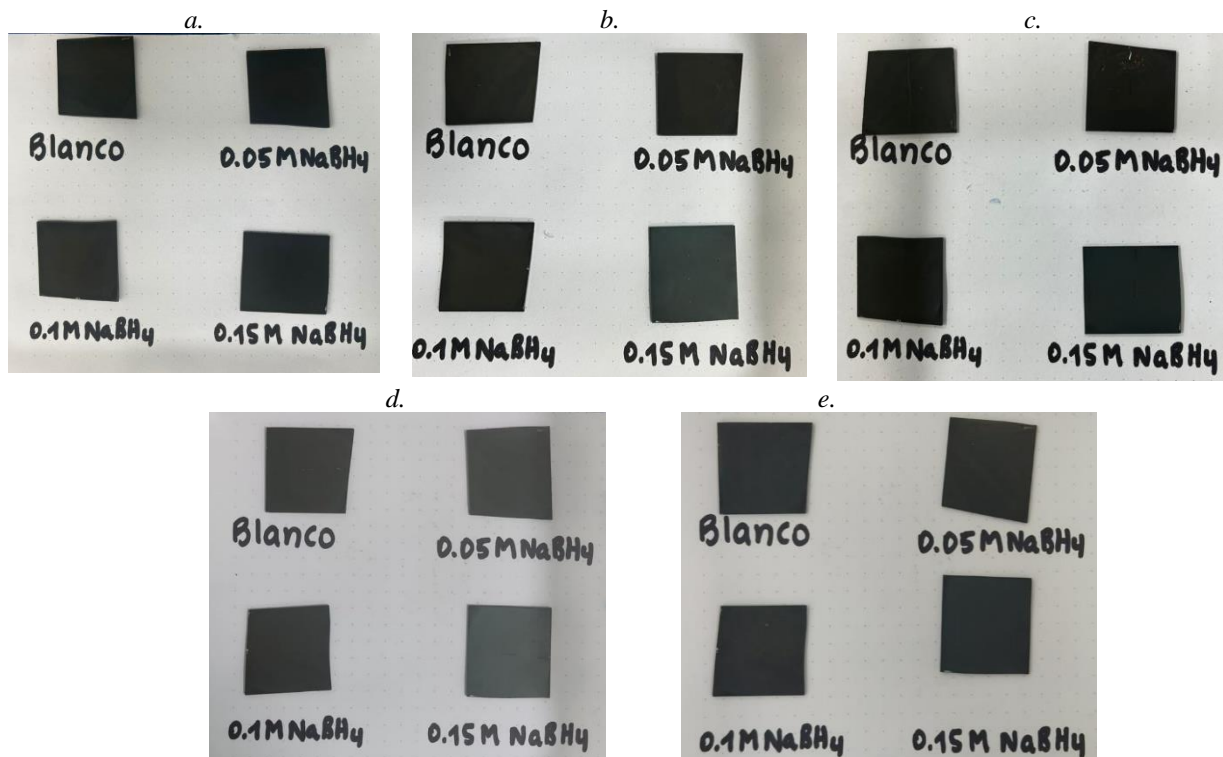


Figura 8. Control en el tiempo de la degradación aparente de las películas para a) 0 días, b) 3 días, c) 6 días, d) 13 días y e) 28 días.

Esta información que se observa permite entender que, a medida que transcurre el tiempo, tienen lugar reacciones en el sistema que dan cuenta de la oxidación de las fases y de aquí la necesidad de controlar la velocidad con la que aparecen los productos de degradación con ayuda de la

incorporación de un aditivo en el sistema, como lo es el borohidruro de sodio, con el fin de hacer más lenta la aparición de estos productos. Esta coloración más blancuzca, sobre todo visible en las imágenes d) y e) obedece entonces a la formación de yoduros de plomo o estaño que hacen que la apariencia de la superficie se vea afectada.

5.6. Análisis de Difracción de Rayos X (DRX) en el tiempo

Durante un período extenso de días, las muestras fueron sometidas frecuentemente a un análisis de DRX para determinar las fases presentes en el sistema, la aparición de los productos de degradación y la intensidad bajo la cual estos picos se estaban presentando como se aprecia en la **Figura 9**.

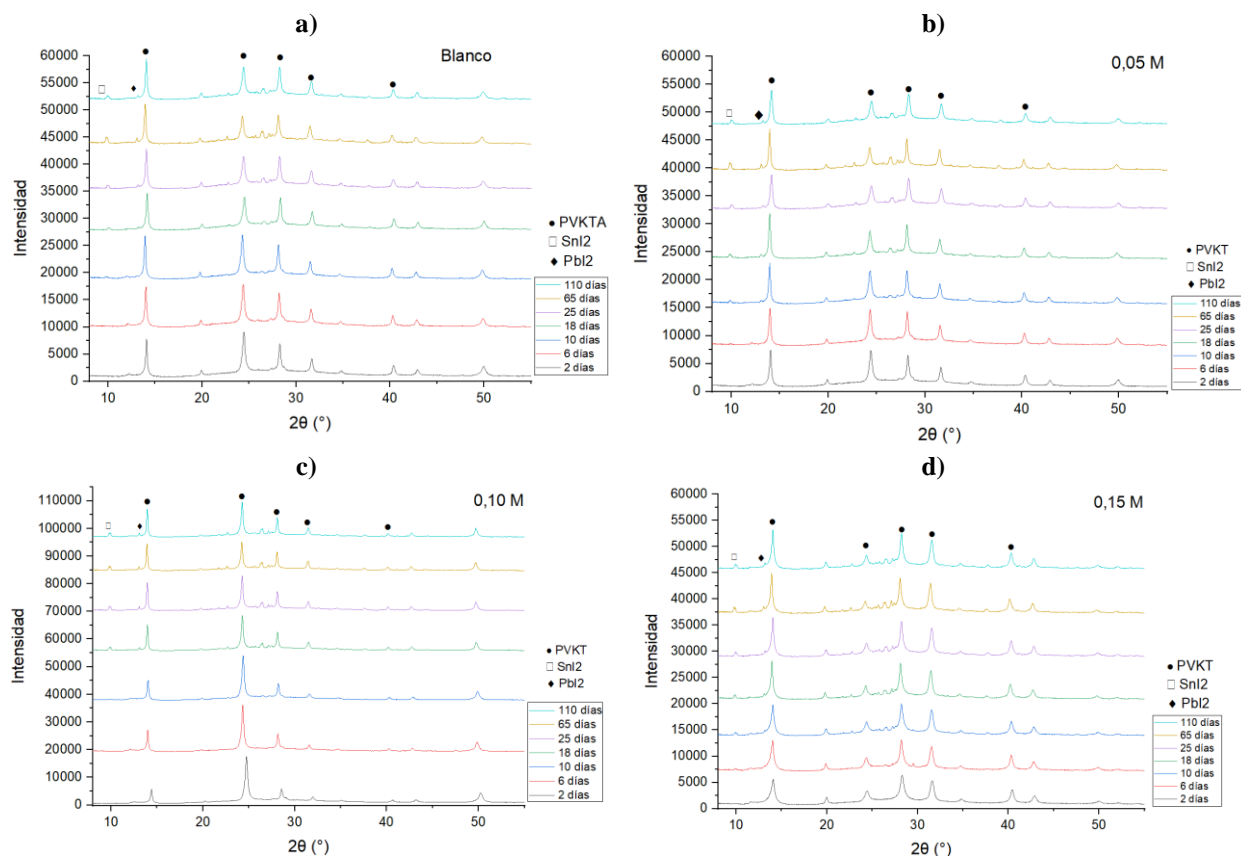


Figura 9. Difractogramas en el tiempo para cada una de las variaciones de concentración de NaBH_4 para a) blanco, b) 0,05 M, c) 0,10 M y d) 0,15 M.

En primer lugar, es importante empezar diciendo que, la incorporación de aditivo juega un papel fundamental en la estabilidad del Sn^{2+} y en la cristalización del sistema y a partir de la **Figura 9**, que muestra el patrón de difracción de rayos X para todas las muestras de las películas sin aditivo y con la variación de concentración de aditivo, se obtiene la misma fase cristalina en todos los casos, por lo que la incorporación del NaBH_4 no tiene una influencia directa en las propiedades cristalográficas.

Como se describió la **Figura 3**, se identificó la posición 2θ de cada uno de los picos característicos de la perovskita y que han sido marcados en los diagramas. Como este control se llevó en el tiempo, se puede observar que la intensidad de los picos empieza a variar y comienzan a aparecer otros picos que dan cuenta de las reacciones de oxidación que van teniendo lugar en cada uno de los sistemas. Los productos de degradación que se originan están asociados al SnI_2 y al PbI_2 , los cuales tienen unos picos característicos en la posición 2θ de $10,05^\circ$ y $12,80^\circ$ respectivamente y que también han sido marcados en cada uno de los difractogramas obtenidos.

El pico que se muestra en $10,05^\circ$ característico del SnI_2 se asocia al plano (111). Por su parte, el pico que aparece a $12,80^\circ$ identificando al PbI_2 corresponde al plano (001) de la estructura hexagonal. La aparición de estos picos indica que en el sistema hay iones de yoduro disponibles que reaccionan con el Pb o el Sn y desencadenan la formación de los productos de degradación.

Este es un problema que debe ser siempre tenido en cuenta, ya que la formación excesiva de estos productos de degradación puede hacer que se creen límites de grano que frenen los procesos de difusión, haciendo que la perovskita no pueda cumplir con su objetivo y se vean afectados directamente los procesos de conversión de energía cuando éstos estén teniendo lugar, haciendo que los procesos de separación y transportes de electrones no sean óptimos. [26]

De estos diagramas, se puede afirmar que existe un fenómeno superficial de aglomeraciones de SnI_2 o de PbI_2 en los límites de grano del sistema y obedece a la liberación de especies que se dan en las reacciones de disociación, producto de la oxidación [27] [28]. Esto está íntimamente relacionado con la curvatura de los granos y su tamaño, ya que una alta curvatura y un pequeño tamaño favorece la difusión de Sn o Pb conduciendo a la formación de aglomeraciones. Por esta

razón, y como se muestra en la **Tabla 3**, el contenido de NaBH_4 favoreció que una mayor concentración de éste permitiera mayores tamaños de grano.

A partir del esquema presentado en la **Figura 10** se puede entender que la intensidad relativa de los picos de rayos X está variando en función del contenido de NaBH_4 , debido a su naturaleza reductora que ayuda a inhibir la disminución de los iones yoduros, introduciendo yoduros adicionales en la reacción que permitan balancearla y fijar el yodo en la superficie. [5]

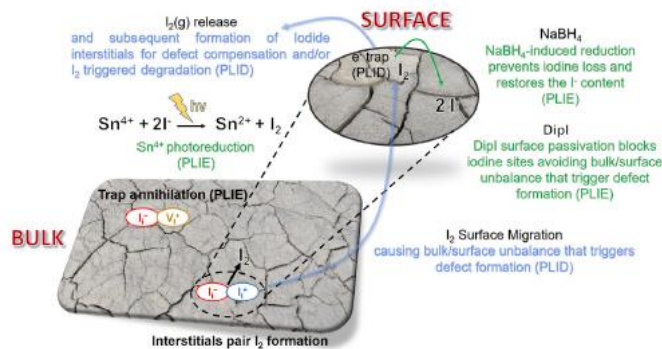


Figura 10. Esquema - función del NaBH_4 en el sistema de perovskita [5]

Tomado de: 10.1016/j.joule.2022.02.014

Como se observa en el esquema de la **Figura 10**, la función del NaBH_4 en el sistema es inducir la reacción de reducción, evitar la pérdida de yoduros y ayudar a mantener la cantidad de iones I^- en el sistema. En este sentido, un aumento en la concentración de NaBH_4 en el sistema conlleva a un control en las reacciones de oxidación, haciendo que éstas demoren un poco más en comenzar en comparación con el sistema que no tiene presencia del NaBH_4 .

5.6.1. Relación de los productos de degradación con la perovskita a través del tiempo

Para entender en qué medida se está dando la formación de productos de degradación en el sistema, se calculó la relación del pico característico de perovskita a $28,42^\circ$ con los picos característicos de yoduro de estaño y yoduro de plomo a $10,05^\circ$ y $12,80^\circ$ respectivamente. En la **Figura 11** se puede apreciar de manera general que, esta relación está aumentando a medida que transcurre el tiempo y que a medida que pasan también los días y se incrementa la concentración de borohidruro de

sodio en el sistema, la relación entre el pico característico de perovskita y de los productos de oxidación se va haciendo menor.

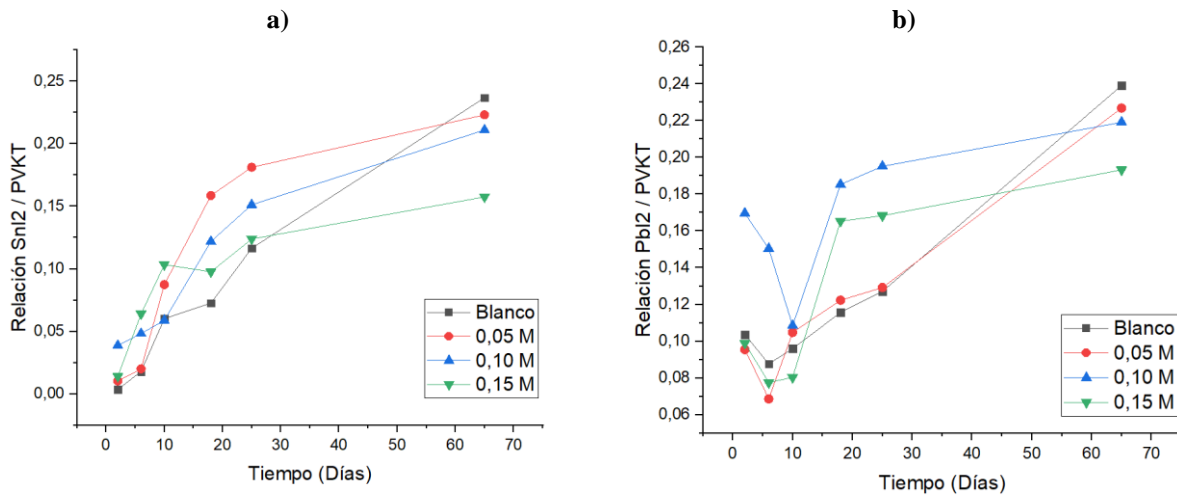


Figura 11. Relación de intensidad de pico de perovskita para **a)** SnI₂ y **b)** PbI₂.

De manera general, de las concentraciones utilizadas de NaBH₄ para cada uno de los sistemas, y teniendo en cuenta que el objetivo de la adición de NaBH₄ era ayudar a la estabilidad del Sn²⁺ se puede afirmar que, en el tiempo, el sistema que presentaba una mayor concentración de NaBH₄ tiene una menor relación entre el pico característico de la perovskita y de los productos de degradación del plomo y estaño. En otras palabras, inicialmente la relación es mayor para las muestras que tienen aditivo, pero en el tiempo se va haciendo mayor en la muestra que no contiene el aditivo.

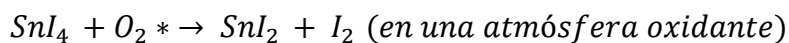
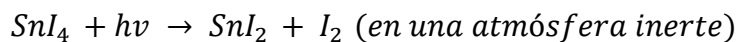
De esta forma, para entender el comportamiento característico de estas curvas y la función del NaBH₄ es pertinente hacer referencia a la química del yodo y las reacciones que tienen lugar en la superficie y los estudios que han sido reportados hasta el momento. [5] Con la incorporación del NaBH₄ como agente reductor se abre una nueva ruta para el mecanismo de reacción, en la cual el I₂ se va a reducir de manera preferente, lo que indica que, en el tiempo, la presencia de aditivos pueda ayudar a contribuir en la pasivación de la superficie y de esta manera, en el control de la formación de los iones yoduro

De la **Figura 11b** se puede inferir que las velocidades de formación del SnI₂ y el PbI₂ son diferentes, ya que en el caso de la relación del pico de perovskita con el de PbI₂ primero hay una decaída de los valores y después empiezan a aumentar estos valores. Esto se debe a que, dentro de la química de los metales pesados hay diferentes maneras en las que tienen lugar los mecanismos de transferencia, ya sea del metal al ligando o del ligando al metal. Estos mecanismos están fuertemente influenciados por las propiedades de los iones presentes y específicamente, por los potenciales de óxido-reducción. De esta forma, la formación del yoduro de estaño comienza de una manera más rápida en comparación con la formación del yoduro de plomo.

5.7. Análisis de XPS para determinar estabilidad frente al oxígeno de las películas en el tiempo

Con el fin de entender en detalle la relación existente entre los productos de degradación y la estabilidad en el tiempo frente al oxígeno del sistema con y sin aditivo, se recurrió al análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y así, identificar la manera en que están cambiando los estados de oxidación de los elementos en la superficie. Antes de analizar la relación existente entre las especies, es necesario primero ilustrar la manera en que tienen lugar las reacciones dentro del sistema con el elemento de mayor interés que es el estaño.

Mecanismo de reacción 1:



*El O₂ presente sólo indica que la reacción tiene lugar en una atmósfera oxidante.

Mecanismo de reacción 2:

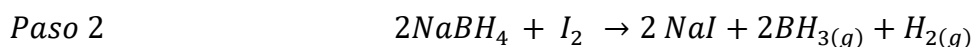
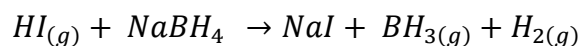
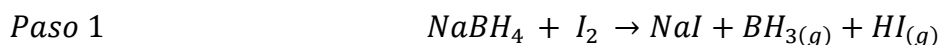


Ilustración 1. Esquema del mecanismo de reacción del NaBH₄ en el sistema.

Tomado de: 10.1016/j.joule.2022.02.014

Se debe tener en cuenta que, la et 2 es la reacción resultante de la suma de las reacciones que ocurren en la etapa 1.

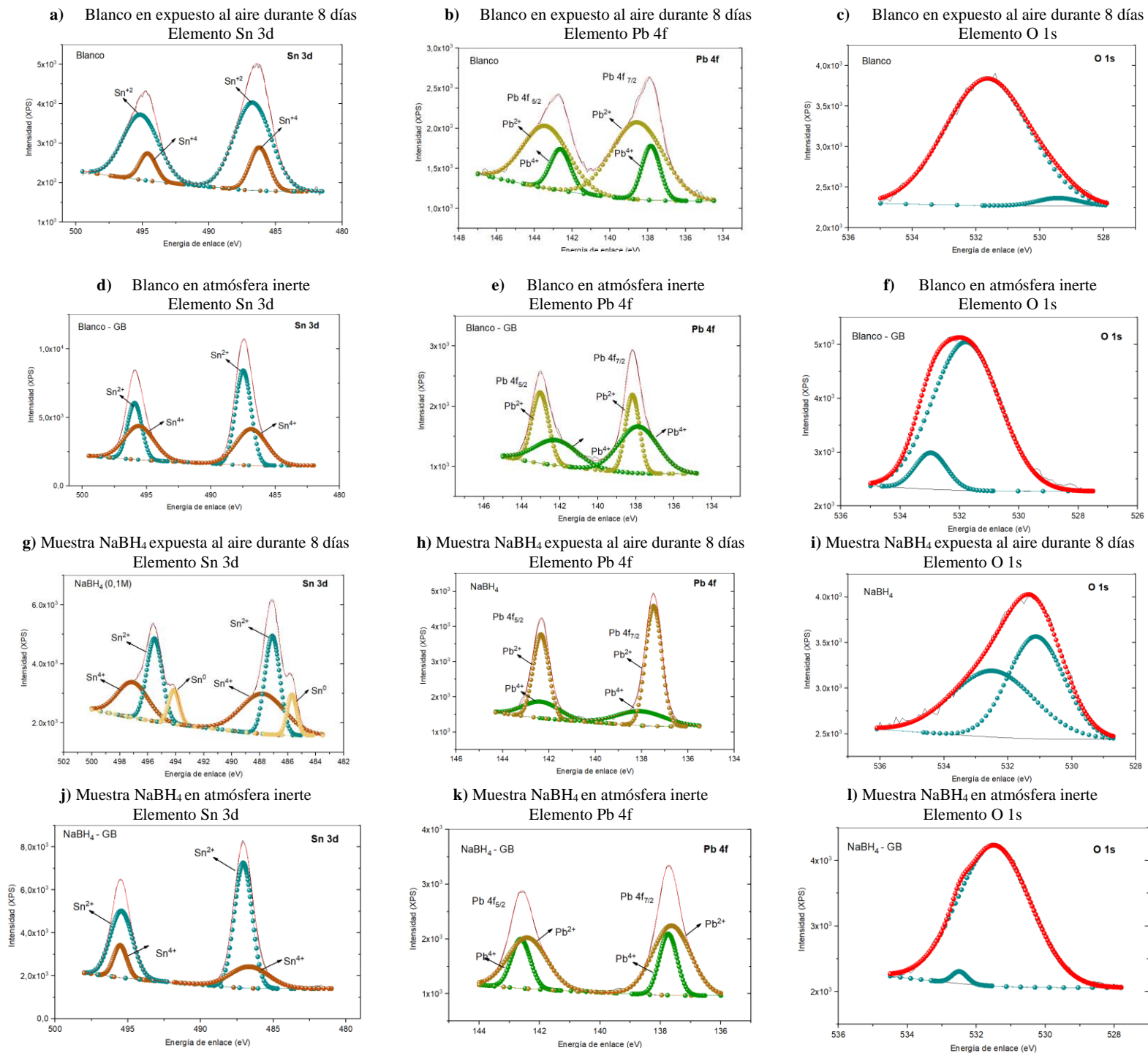


Figura 12. Espectros de XPS de alta resolución obtenidos de los orbitales del blanco y de la muestra con NaBH₄ (0,1 M).

Los espectros de XPS permiten visualizar la composición elemental de la superficie. Dentro de investigación, se consideró más relevante concentrar el análisis en los elementos de estaño, plomo y oxígeno, puesto que son éstos los que determinan fundamentalmente la aparición de los productos de degradación. Se presentan los espectros para cada uno de los elementos en los diferentes niveles de energía de las muestras que fueron almacenadas tanto en el desecador, en el cual estuvieron expuestas al ambiente durante ocho días, como en la *glovebox*, lo que significa que estuvieron bajo una atmósfera controlada de nitrógeno.

En primer lugar y teniendo como referencia al estaño, se puede identificar que, previa verificación de los valores a través del programa para graficar *Origin*, la relación entre las especies $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$ se va haciendo mayor en la presencia del aditivo utilizado, lo que se ve reflejado en la intensidad y ancho de los dos picos característicos y que está en sintonía con los resultados esperados, ya que significa que el proceso de degradación causado por la presencia del oxígeno está siendo inhibido. Este aumento en la relación entre estas especies químicas puede verse traducido también en la reducción de defectos microestructurales, permitiendo que la estabilidad de las celdas a base de estaño sea mejorada considerablemente.

Es importante destacar que, hay estudios que han demostrado que los iones de yodo siguen la tendencia de migrar a la superficie en aquellas perovskitas que han sido fabricadas a partir de haluros de plomo, lo que puede también contribuir a la degradación del sistema de perovskita [29] [30]. En este sentido, y acorde al esquema presentado en la

Ilustración 1 se puede afirmar que la pérdida en la especie química I_2 aumenta el cociente de la relación I / I_2 , haciendo que se desequilibre la reacción, lo que implica un desplazamiento del equilibrio a los productos y permite que el cociente de la relación $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$ se incremente.

Con esta premisa, se puede afirmar entonces que el uso del NaBH_4 como aditivo tiene una influencia directa en el mecanismo de reacciones de los iones de yodo con las especies químicas presentes en la superficie. Para entender por qué se da unos mayores valores en el cociente de la relación entre las especies de $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$ para las muestras con aditivo, se tiene que el borohidruro de sodio tendrá una preferencia para reducir la especie I_2 , lo que contribuye a la pasivación y a la

inhibición de la pérdida de las especies de yodo, confiriendo de esta manera estabilidad al estaño. [5]

Acorde a los espectros obtenidos, hay algunas situaciones que son importantes para destacar en la discusión y que dan una idea más precisa de la química de la superficie de las películas obtenidas. Se puede observar que, se presentan diferencias considerables en la intensidad y el ancho de los picos, sobre todo en las muestras con y sin aditivo que estuvieron expuestas al aire. Según la fundamentación de la instrumentación y ejecución del análisis de XPS, el desplazamiento en el ancho de banda es una consecuencia de los cambios en los estados de oxidación y combinado con el hecho que la intensidad correspondiente a la especie Sn^{2+} es mayor para la muestra con aditivo, se puede afirmar que hay una mayor presencia de esta especie química en la superficie, lo que se traduce en el efecto inhibidor que está causando el borohidruro de sodio en el sistema. [19] [31]

De manera particular, el espectro presentado en la **Figura 12g** tiene un pico característico adicional en comparación con los otros, y que, según la literatura y la comparación con los datos reportados en la base de datos, corresponde al estaño metálico. En principio, la aparición de este pico significa que el cambio en los estados de oxidación hace que se presente una variación en las energías de enlace de cada una de las especies químicas presentes, haciendo que el equipo detecte el estaño metálico que ha migrado a la superficie producto de la interacción de los reactivos y que reaccionará posteriormente con el oxígeno del ambiente para formar productos de degradación. Posiblemente esto pueda atribuirse a la diferencia de la energía cinética del electrón emitido, es decir, es posible que el Sn^0 exista también en la superficie de las otras películas, pero la señal fue muy pequeña para detectarla. Sin embargo, es notorio que los picos de las especies Sn^{2+} y Sn^{4+} ocupan la mayor fracción de la intensidad total para todos los espectros del estaño. [32]

En segundo lugar, se puede apreciar que el comportamiento de los espectros de los niveles de energía para el plomo tiene una tendencia parecida de comportamiento con los espectros correspondientes al estaño. En este caso, los picos que aparecen indican la presencia de productos de degradación, resultado de la interacción de la muestra con el ambiente respectivo.

Específicamente, en lo referido al plomo, el análisis de XPS demuestra que hay presencia de productos de degradación en la superficie de la película. Sin embargo, se puede observar además

que la relación de intensidad característica de los picos de sus estados de oxidación también se hace mayor en las muestras que tienen presencia de NaBH_4 , lo que indica que para esta especie química el aditivo actúa como un agente reductor e inhibe la degradación causada por la presencia de oxígeno. Este fenómeno es más notorio, acorde a los espectros obtenidos, para las muestras que estuvieron almacenadas en el desecador. La variación en estas relaciones entre los estados de oxidación para las muestras con y sin aditivo son una muestra de que éstos se pueden alterar con el uso de aditivos, lo que implica un desafío mayor en la investigación para el mejoramiento de la estabilidad de los sistemas de perovskita.

Finalmente, los espectros correspondientes al oxígeno en el nivel de energía 1s indican la formación de enlaces y la presencia de productos de oxidación en la superficie debido a la exposición natural que sufren las muestras en el ambiente frente a este elemento

La forma de los picos y la intensidad de los picos dan cuenta de los productos de oxidación que se van formando. El pico que se está solapando con la curva del espectro corresponde al enlace entre el carbono y el oxígeno, lo que era de esperarse por las respectivas interacciones que tienen lugar. El otro pico, que tiene una menor intensidad pero que también está presente, da cuenta de la formación de los productos de degradación, ya que se detecta por el enlace entre el oxígeno y la especie metálica y que se observa, sobre todo, en las muestras que estaban almacenadas bajo una atmósfera de oxígeno. Según la literatura, se asocia una energía de enlace entre 529 y 530 eV [33] lo que corresponde a la información obtenida.

La variación en la intensidad de los picos en espectros correspondientes a este elemento obedece a la manera en que se dan los enlaces entre los elementos presentes. Fue evidente que para las muestras que estuvieron almacenadas en el desecador y, por ende, en un ambiente con presencia de oxígeno, estas intensidades de los picos correspondiente a los productos de oxidación fueran mayores, lo cual tiene una influencia directa en los otros espectros obtenidos, ya que naturalmente, los productos de degradación se formarán de una manera más favorable.

Específicamente y haciendo la respectiva comparación con la literatura, se puede afirmar que el pico característico que aparece corresponde a la formación de óxidos de estaño [34]. Esto va en

acuerdo con los resultados esperados, porque, aunque se espera que el aditivo logre inhibir el proceso de oxidación (y que efectivamente se hace), se da la formación de los productos de degradación, en la cual el estaño tendrá una tendencia más fácil a oxidarse en comparación con el plomo debido a sus potenciales respectivos de óxido-reducción. Las variaciones entre los picos se deben a las diferencias entre las interacciones del intercambio de cargas de los elementos, es decir, a la manera en que están reaccionando las especies correspondientes al oxígeno y al estaño.

Sin embargo, es de destacar que, para la muestras que estuvieron almacenadas en la atmósfera inerte la intensidad del pico correspondiente a la formación del óxido es menor para la muestra con aditivo.

VII. CONCLUSIONES

De manera general, con la realización de este trabajo de investigación se logró resaltar cuál es la influencia del borohidruro de sodio dentro de un sistema de perovskita y de manera general, se puede afirmar que tiene un impacto positivo en lo referido a las propiedades morfológicas y estructurales y en la disminución de los efectos de degradación causados por el oxígeno.

En este sentido, se puede concluir lo siguiente:

1. El NaBH_4 no tiene una influencia negativa sobre la estructura cristalina de la muestra, por lo que se puede garantizar que se obtendrán las fases correspondientes a la perovskita. Por el contrario, a medida que aumentó su concentración en el sistema se logró que se obtuvieran tamaños de cristalito mucho más refinados y un arreglo de los granos en la microestructura mucho más definido.
2. A nivel morfológico, la adición del NaBH_4 permitió que se obtuvieran mayores tamaños de grano y espesores de película más pequeños en comparación con el sistema que no contenía NaBH_4 y en este sentido, ayudó también a disminuir la rugosidad. Esto, debido a las interacciones químicas que su carácter de agente reductor permitió que tuvieran lugar en el momento que estuvieron en contacto con las soluciones precursoras y se depositaron sobre los sustratos de vidrio.
3. En lo referido en la estabilidad en el tiempo frente al oxígeno, se pudo identificar a través de los datos obtenidos del análisis de DRX que, a medida que se aumentó la concentración de NaBH_4 en el sistema, fue disminuyendo la relación de los picos característicos de la perovskita y de los productos de degradación, consecuencia de las interacciones químicas entre los yoduros y del NaBH_4 como agente reductor. Por su parte, los resultados del análisis XPS permitieron identificar que para el sistema que tenía en su composición NaBH_4 , la relación entre el cambio de estado de oxidación de Sn^{+2} a Sn^{+4} fue mayor, contribuyendo así la estabilidad del Sn^{2+} .

4. Con el fin de reducir el impacto ambiental y mejorar el desempeño potencial de un dispositivo solar, se puede recurrir a la adición del NaBH_4 , en un sistema de perovskita a base de estaño, puesto que ayudará en el control del proceso de oxidación, ayudando a la estabilidad en el tiempo frente al oxígeno del Sn^{2+} .

5. Finalmente, se puede afirmar a partir de los resultados obtenidos que, el NaBH_4 se puede catalogar como un agente reductor prometedor para utilizar en la fabricación de películas de perovskita, en aras de ayudar a optimizar la estabilidad en el tiempo de las celdas solares que sean a base de estaño, ya sea total o parcialmente y, por consiguiente, en mejorar su vida útil y su capacidad de eficiencia de conversión de energía.

VIII. RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos, se pudo identificar que hay otras oportunidades de investigación que pueden permitir llegar a entender cómo se pueden seguir optimizando las propiedades de los sistemas de perovskitas que sean a base de estaño.

En este sentido, sería importante ahondar en las relaciones estequiométricas y las condiciones bajo las cuales deben realizarse la deposición de las capas, de modo que se pueda entender cómo es la respuesta de este sistema de perovskita ante las pruebas de simulación solar y de propiedades optoelectrónicas.

Por otra parte, sería muy interesante también realizar la fabricación de dispositivos de celdas solares que tengan como base este sistema de perovskita con la adición del NaBH_4 . De esta forma, la investigación estaría orientada en determinar cómo debe ser la arquitectura del dispositivo solar, logrando que se puedan llegar a presentar propiedades morfológicas, estructurales y optoelectrónicas adecuadas y que, del mismo modo, se ayude en la estabilidad del sistema de perovskita a base de estaño con la adición del agente reductor.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Literatura:

- [1] K. Nishimura *et al.*, “Lead-free tin-halide perovskite solar cells with 13% efficiency,” *Nano Energy*, vol. 74, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104858.
- [2] I. Mora-Seró, “How Do Perovskite Solar Cells Work?,” *Joule*, vol. 2, no. 4. Cell Press, pp. 585–587, Apr. 18, 2018. doi: 10.1016/j.joule.2018.03.020.
- [3] J. Li, J. Duan, X. Yang, Y. Duan, P. Yang, and Q. Tang, “Review on recent progress of lead-free halide perovskites in optoelectronic applications,” *Nano Energy*, vol. 80, p. 105526, 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105526.
- [4] D. Ramirez *et al.*, “Layered Mixed Tin-Lead Hybrid Perovskite Solar Cells with High Stability,” *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 9, pp. 2246–2251, Sep. 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b01411.
- [5] J. Sanchez-Diaz *et al.*, “Tin perovskite solar cells with >1,300 h of operational stability in N₂ through a synergistic chemical engineering approach,” *Joule*, vol. 6, no. 4, pp. 861–883, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.joule.2022.02.014.
- [6] J. Tong *et al.*, “Carrier lifetimes of >1 ms in Sn-Pb perovskites enable efficient all-perovskite tandem solar cells,” *Science*, vol. 364, no. 6439, pp. 475–479, 2019, doi: 10.1126/science.aav7911.
- [7] N. S. Lewis and D. G. Nocera, “Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization (Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America (2006) 103, 43, (15729-15735) DOI:10.1073/pnas.0603395103),” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 104, no. 50, p. 20142, 2007, doi: 10.1073/pnas.0710559104.
- [8] O. de las N. Unidas, “Objetivos del Desarrollo Sostenible,” *Organización de las Naciones Unidas*, 2022. <https://www.undp.org/es/sustainable-development-goals#energia-asequible-no-contaminante>
- [9] Statista, “Renewable energy production in Colombia from 2011 to 2020,” *Statista*, 2022. <https://www.statista.com/statistics/665532/renewable-energy-production-colombia/>
- [10] S. Sharma, K. K. Jain, and A. Sharma, “Solar Cells: In Research and Applications—A Review,” *Mater. Sci. Appl.*, vol. 06, no. 12, pp. 1145–1155, 2015, doi: 10.4236/msa.2015.612113.

-
- [11] N. Marinova, S. Valero, and J. L. Delgado, "Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 488. Academic Press Inc., pp. 373–389, Feb. 15, 2017. doi: 10.1016/j.jcis.2016.11.021.
- [12] M. Lyu, J. H. Yun, P. Chen, M. Hao, and L. Wang, "Addressing Toxicity of Lead: Progress and Applications of Low-Toxic Metal Halide Perovskites and Their Derivatives," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 15. Wiley-VCH Verlag, Aug. 09, 2017. doi: 10.1002/aenm.201602512.
- [13] G. E. Eperon *et al.*, "Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps," *Science*, vol. 354, no. 6314, pp. 861–865, Nov. 2016, doi: 10.1126/science.aaf9717.
- [14] M. Li *et al.*, "Tin Halide Perovskite Films Made of Highly Oriented 2D Crystals Enable More Efficient and Stable Lead-free Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1923–1929, 2020, doi: 10.1021/acsenerylett.0c00782.
- [15] L. Lanzetta *et al.*, "Degradation mechanism of hybrid tin-based perovskite solar cells and the critical role of tin (IV) iodide," *Nat. Commun.*, no. 2021, pp. 1–11, doi: 10.1038/s41467-021-22864-z.
- [16] T. Leijtens, R. Prasanna, A. Gold-Parker, M. F. Toney, and M. D. McGehee, "Mechanism of Tin Oxidation and Stabilization by Lead Substitution in Tin Halide Perovskites," *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 9, pp. 2159–2165, Sep. 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.7b00636.
- [17] H. Yao, F. Zhou, Z. Li, Z. Ci, L. Ding, and Z. Jin, "Strategies for Improving the Stability of Tin-Based Perovskite (ASnX₃) Solar Cells," *Adv. Sci.*, vol. 7, no. 10, 2020, doi: 10.1002/advs.201903540.
- [18] National Center for Biotechnology Information, "Sodium borohydride," *National Center for Biotechnology Information*, 2022. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-borohydride>
- [19] E. Jokar, C. H. Chien, A. Fathi, M. Rameez, Y. H. Chang, and E. W. G. Diau, "Slow surface passivation and crystal relaxation with additives to improve device performance and durability for tin-based perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 9, pp. 2353–2362, Sep. 2018, doi: 10.1039/c8ee00956b.
- [20] I. Poli, G. W. Kim, E. L. Wong, A. Treglia, G. Folpini, and A. Petrozza, "High External Photoluminescence Quantum Yield in Tin Halide Perovskite Thin Films," *ACS Energy Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 609–611, Feb. 2021, doi: 10.1021/acsenerylett.0c02612.

-
- [21] J. M. Ball *et al.*, “Dual-Source Coevaporation of Low-Bandgap FA_{1-x}Cs_xSn_{1-y}Pb_yI₃ Perovskites for Photovoltaics,” *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 11, pp. 2748–2756, Nov. 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b01855.
- [22] X. Li, Y. Chen, L. Li, and J. Huang, “Perovskite thin film consisting with one-dimensional nanowires,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 9, 2018, doi: 10.3390/ma11091759.
- [23] A. Runa *et al.*, “Highly reproducible perovskite solar cells based on solution coating from mixed solvents,” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 5, pp. 3590–3602, 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1842-7.
- [24] L. Martínez Goyeneche, “DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (Determination of particle size by X-Ray diffraction),” pp. 1–62, 2018.
- [25] A. INTERNATIONAL, “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size,” *Astm E112-10*, vol. 13, no. Reapproved, pp. 1–27, 2010, doi: 10.1520/E0112-13R21.1.4.
- [26] W. K. Xu, F. X. Chen, G. H. Cao, J. Q. Wang, and L. S. Wang, “Factors influencing the performance of paintable carbon-based perovskite solar cells fabricated in ambient air,” *Chinese Phys. B*, vol. 27, no. 3, 2018, doi: 10.1088/1674-1056/27/3/038402.
- [27] A. Alberti, C. Bongiorno, E. Smecca, I. Deretzis, A. La Magna, and C. Spinella, “Pb clustering and PbI₂ nanofragmentation during methylammonium lead iodide perovskite degradation,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-09909-0.
- [28] A. Manekkathodi, A. Marzouk, J. Ponraj, A. Belaidi, and S. Ashhab, “Observation of Structural Phase Transitions and PbI₂ Formation during the Degradation of Triple-Cation Double-Halide Perovskites,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 6302–6309, 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00515.
- [29] S. G. Motti *et al.*, “Controlling competing photochemical reactions stabilizes perovskite solar cells,” *Nat. Photonics*, vol. 13, no. 8, pp. 532–539, 2019, doi: 10.1038/s41566-019-0435-1.
- [30] D. Meggiolaro *et al.*, “Iodine chemistry determines the defect tolerance of lead-halide perovskites,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 3, pp. 702–713, 2018, doi: 10.1039/c8ee00124c.
- [31] S. J. Lee *et al.*, “Fabrication of Efficient Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells through SnF₂-Pyrazine Complex,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 12, pp. 3974–3977,

-
- 2016, doi: 10.1021/jacs.6b00142.
- [32] D. Huang *et al.*, “Unusual valence state in the antiperovskites Sr₃SnO and Sr₃PbO revealed by x-ray photoelectron spectroscopy,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 3, no. 12, p. 124203, 2019, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.3.124203.
- [33] Thermo Fisher Scientific, “Oxygen X-ray photoelectron spectra, oxygen electron configuration, and other elemental information.,” *Thermo Fisher Scientific*, 2022. <https://www.thermofisher.com/co/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/oxygen.html>
- [34] V. Bukauskas, “Effect of thickness of ultra-thin tin oxide film based gas sensors,” *Lith. J. Phys.*, vol. 47, no. 4, pp. 475–483, 2007, doi: 10.3952/lithjphys.47415.

ANEXOS

Relaciones estequiométricas para la preparación de los polvos de perovskita: para la preparación de la solución precursora se utilizaron las siguientes relaciones:

Solución	DMF: DMSO
Vol. de solución	1000 uL
Relación	4:1
DMF	750 uL
DMSO	250 uL

Blanco:

Reactivo	Cantidad (mg)
FAI	146,2
CsI	38,97
PbI ₂	276,6
SnI ₂	148,8
SnF ₂	12,56

Variación 1: Concentración de 0,05 M de NaBH₄

Reactivo	Cantidad (mg)
FAI	146,2
CsI	38,97
PbI ₂	276,6
SnI ₂	148,8
SnF ₂	12,56
NaBH ₄	1

Variación 2: Concentración de 0,1 M de NaBH₄

Reactivo	Cantidad (mg)
FAI	146,2
CsI	38,97
PbI ₂	276,6
SnI ₂	148,8
SnF ₂	12,56
NaBH ₄	2

Variación 3: Concentración de 0,15 M de NaBH₄

Reactivo	Cantidad (mg)
FAI	146,2
CsI	38,97
PbI ₂	276,6
SnI ₂	148,8
SnF ₂	12,56
NaBH ₄	3