

# TESIS DOCTORAL

## Fabricación de células solares fotovoltaicas basadas en perovskitas en entorno de sala blanca

Doctorando: Carlos González Montesdeoca

Director: Dr. Benjamín González Díaz

Co-Directora: Dra. Sara González Pérez



Programa de Doctorado en Ingeniería Industrial, Informática y Medioambiental

I

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

A Josefina Montes de Oca León, en memoria.

II

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Este trabajo se desarrolló en el marco del proyecto MACLAB-PV, que ha sido cofinanciado por el Programa de Cooperación Territorial INTERREG Madeira-Azores-Canarias (MAC) 2014-2020. 2ª Convocatoria. Eje 1. Mejora de la investigación, el desarrollo tecnológico y la innovación.



Quisiera agradecer al Instituto Tecnológico y de Energías Renovables, S.A., y a todas las personas que allí trabajan y han colaborado en este proyecto, especialmente a María Elena Llerena García, Ana Linares Mena, Carlos Quinto Alemani, Mónica Alonso López, Erica Pérez Guillén, Laura Marina De Sousa Vieira y Jorge Sebastián Moreno Ramírez. Quisiera hacer una mención especial a la contribución de mi colega y amigo Luis Manuel Ocaña González, cuya experiencia científica, entusiasmo y generosa dedicación han sido fundamentales para la realización de este trabajo.



También deseo expresar mi agradecimiento a Manuel Cendagorta-Galarza López, quien tuvo la visión de promover la creación de un laboratorio de células fotovoltaicas en el ITER, y a Maripaz Friend Monasterio (joc, mcl), por la confianza que depositó en mí para llevar a cabo su gestión.

Deseo expresar mi sincero agradecimiento al Dr. Benjamín González Díaz, mi director de tesis, por su infinita paciencia y continuo apoyo, sin los cuales seguro que me hubiera perdido en este viaje académico. También quiero agradecer a mi co-directora de tesis, la Dra. Sara González Pérez, por su cercanía y por nunca haber perdido la fe en mis capacidades, incluso después de la enésima corrección.

Gracias a Javier Antonio Hernández de Miguel y al resto de las "GG" (Rosi y Elena).

Gracias también a Manuel Clayseed.

Gracias a Vangelis, Carl Sagan, Jacques Cousteau, Isaac Asimov, Arthur C. Clarke, Clara Régulo, Antonio Collado y Héctor Socas-Navarro.

Gracias al cielo y sus astros, a la playa El Salado, al océano Atlántico y los vientos Alisios.

Gracias de corazón a María José González Montes de Oca (¡hqayv!), Carlos Martín Pérez, Marina Martín González, Marcos Martín González, María José Barazal Salgado ("o Universo sabía que tiñas que ser tí") y Darío González Barazal. Vuestro apoyo y contribución van más allá de lo que las palabras pueden expresar.

Finalmente, gracias a José Francisco González Hernández (en memoria).

III

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

## Resumen

La presente tesis doctoral se centra en el desarrollo de una metodología de fabricación para obtener Células Solares de Perovskita (PSCs) plenamente operativas en sala blanca ISO 7, en condiciones ambientales. En este trabajo de investigación se realizó el diseño, fabricación y caracterización de tres generaciones de PSCs.

En la 1ª Generación se exploró la técnica de “spin coating” para depositar las capas de las que consta este tipo de células en tipología n-i-p, se empleó una solución comercial para proveer la capa compacta de  $\text{TiO}_2$  y se experimentó con impresión por serigrafía para metalizar los contactos traseros. Estos primeros prototipos resultaron dañados durante la etapa de serigrafado, limitando los estudios eléctricos realizados. Esto condujo a abrir una nueva vía de investigación, con el fin de obtener tintas conductivas para deposición por serigrafía que, además, fueran compatibles con su uso en este tipo de tecnologías. Dicha vía de investigación propició obtener la experiencia necesaria para desarrollar una solución alternativa, que utiliza pastas a base de carbono, que se pueden aplicar mediante técnicas de laminación.

En la 2ª Generación de PSCs desarrolladas, se modificó la capa compacta de  $\text{TiO}_2$ , de modo que fuera depositada a partir de una disolución de isopropóxido de titanio. También se modificó la disolución precursora de perovskita para mejorar la estabilidad ambiental en estas células. Por último, durante el desarrollo de tintas conductivas, se exploró el uso del método de deposición por pulverización catódica como alternativa para formar los contactos traseros. Esto permitió realizar los primeros estudios eléctricos en nuestras células, aunque condicionados a problemas de degradación que también surgieron en las mismas.

En la estructura de capas de la 3ª Generación de PSCs, se prescindió de la capa transportadora de huecos y el electrodo metálico trasero convencional. En su lugar, se desarrolló una arquitectura innovadora que incorpora una pasta conductiva a base de carbono. Esta pasta se integró en el dispositivo utilizando técnicas de laminación y desempeña funciones clave, actuando simultáneamente como transportadora de huecos, electrodo trasero y agente encapsulante. Los estudios eléctricos realizados en estos dispositivos revelaron que nuestras PSCs tienen una eficiencia de conversión de energía (PCE) promedio del 1% (con un máximo de 1,646% en la célula de mayor rendimiento). Estos primeros resultados son prometedores y consistentes en términos de repetitividad. Por otro lado, las pruebas y análisis realizados a esta última generación de PSCs permitieron identificar también los desafíos específicos que afectan a nuestras células, lo que abre la puerta a futuras mejoras en su proceso de fabricación y rendimiento.

## Abstract

This doctoral thesis focuses on the development of a manufacturing methodology to obtain fully operational Perovskite Solar Cells (PSCs) in an ISO 7 cleanroom under ambient conditions. In this research work, three generations of PSCs were designed, fabricated and characterized.

## IV

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

In the 1<sup>st</sup> Generation, the spin coating technique was explored to deposit the layers of these cells in n-i-p typology. A commercial solution was used to provide the compact TiO<sub>2</sub> layer, and screen printing was experimented with for metallizing the back contacts. However, these early prototypes were damaged during the screen printing stage, limiting the electrical studies performed. This led to the initiation of a new line of research to obtain conductive inks suitable for screen printing and compatible with this type of technology. Although ultimately, this line of research proved unsuccessful in achieving its primary goal, it did provide the necessary experience to develop an alternative solution using carbon-based pastes, which can be applied through lamination techniques.

In the 2<sup>nd</sup> Generation of PSCs, modifications were made to the compact TiO<sub>2</sub> layer, which was deposited from a titanium isopropoxide solution. The precursor solution for the perovskite was also modified to enhance the environmental stability of these cells. Simultaneously, while working on the development of conductive inks, the sputter deposition method was explored as an alternative for forming the rear contacts. This allowed for the first electrical studies to be performed on our cells, albeit with degradation issues that also arose.

In the layer structure of the 3<sup>rd</sup> Generation of PSCs, the traditional hole-transporting layer and back metal electrode were eliminated. Instead, an innovative architecture was developed, incorporating a carbon-based conductive paste, which was a direct result of the knowledge gained during the development of conductive inks. This paste was integrated into the device using lamination techniques and served key functions, acting simultaneously as a hole transporter, rear electrode, and encapsulating agent. Electrical studies on these devices revealed that our PSCs achieve an average power conversion efficiency (PCE) of 1% (with a maximum of 1.646% in the champion cell). Although this result is modest, it is also consistent in terms of repeatability. Furthermore, these analyses also identified specific challenges affecting our cells, paving the way for improvements in their manufacturing process and performance.

V

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

## Índice

1. Introducción.....	1
1.1 El Sol. La fuente de energía primigenia. ....	1
1.2 El concepto de energía. La energía fotovoltaica. ....	2
1.3 Las células fotovoltaicas. ....	3
1.4 Las células solares de perovskita. Tercera generación de células fotovoltaicas. ....	8
1.5 Líneas de investigación desarrolladas durante el doctorado. ....	13
2. Equipos y técnicas de caracterización.....	15
2.1. Laboratorio de Células Fotovoltaicas del ITER .....	15
2.1.1. Zona de fabricación .....	15
2.1.2. Zona de caracterización .....	27
2.2. Equipos utilizados en el SEGAI de la ULL .....	38
2.2.1. Servicio Integrado de Difracción de Rayos X.....	38
2.2.2. Servicio de Microscopía electrónica .....	39
2.2.3. Servicio de Microscopía de fuerzas atómicas.....	40
3. Desarrollo experimental: Fabricación de PSCs y desarrollo de tintas y pastas conductoras. .....	42
3.1. Introducción.....	42
3.2 Método de fabricación de células solares fotovoltaicas basadas en capas delgadas de perovskita en entorno de sala blanca. ....	42
3.2.1. 1ª Generación de células solares basadas en perovskitas .....	42
3.2.2. 2ª Generación de células solares basadas en perovskitas .....	48
3.2.3. 3ª Generación de células solares basadas en perovskitas .....	52
3.3 Desarrollo de tintas y aglomerados conductivos .....	58
3.3.2 Tintas conductoras con grafito y epoxi como elemento aglutinante. ....	58
3.3.3 Tintas conductoras con distintos tipos de polvos conductoras (grafito, aluminio, níquel y cobre), epoxi como elemento aglutinante y disolventes no polares. ....	59
3.3.4 Tintas con grafito y colodión como elemento aglutinante.....	61
3.3.5 Tintas con grafito y mezcla de epoxi y colodión como elementos aglutinantes ..	65
3.3.6 Tintas con grafito y mezcla de epoxy y EVA como elementos aglutinantes .....	67
3.3.7 Pasta obtenida a partir de una mezcla de grafito y negro de carbono como materiales conductoras, PVDF como material aglomerante y tolueno como material diluyente. ....	69
4. Estudios de caracterización y resultados .....	71
4.1 Estudios de cristalografía por rayos X .....	71

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

4.2 Estudio morfológico de las capas depositadas.....	72
4.3 Estudio óptico de las capas depositadas .....	75
4.3.1 Vidrio .....	75
4.3.2 Capa de óxido transparente conductor .....	76
4.3.3 Capa transportadora de electrones .....	78
4.3.4 Capa de perovskita .....	81
4.3.4 Capa transportadora de huecos.....	84
4.4 Estudios eléctricos.....	88
4.4.1 Curvas IV .....	88
4.4.2 Resistencias en serie y en paralelo.....	97
5. Conclusiones .....	99
6. Trabajos futuros.....	101
6.1 Mejora de la estabilidad de la capa de perovskita .....	101
6.2 Reducción de la resistencia en serie de los dispositivos.....	101
6.3 Mejora de la resistencia en paralelo de los dispositivos .....	101
6.4 Encapsulado de PSCs usando polímeros.....	101
6. Bibliografía.....	103

VII

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

## Índice de figuras

Figura 1: Diagrama para el cálculo de la energía solar que llega a La Tierra. ....	1
Figura 2: Diagrama ilustrativo de los efectos fotovoltaico y fotoeléctrico. ....	3
Figura 3: Diagrama ilustrativo de los elementos más importantes de una instalación de generación de energía fotovoltaica. ....	4
Figura 4: Tabla periódica de los elementos, con primer plano de los grupos III, IV y V. ....	5
Figura 5: Diagrama de una estructura cristalina de Silicio dopada con boro (izquierda) y fósforo (derecha). ....	6
Figura 6: Diagrama de distribución de cargas en una unión PN. ....	7
Figura 7: Diagrama del funcionamiento de una célula fotovoltaica. ....	8
Figura 8: Gráfico de Eficiencia de las Mejores Células Solares en Investigación por tecnología. Imagen obtenida de la página web de NREL [23]. ....	9
Figura 9: Diagrama de una célula solar de perovskita de estructura plana tipo n-i-p (izquierda) y diagrama de bandas de sus elementos constituyentes mostrando el movimiento del par electrón/hueco generado en la absorción de un fotón (derecha) .....	11
Figura 10: Representación de la estructura perovskita cúbica ideal. La imagen de la izquierda muestra los poliedros de coordinación y la imagen de la derecha el enlace de octaedros. ....	12
Figura 11: Muestra una curva de corriente-tensión (curva I-V) con histéresis (izquierda) y casi sin histéresis (derecha) de dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas [56]. ....	13
Figura 12: Diagrama del proceso de investigación presentado en esta tesis. ....	14
Figura 13: Imagen del interior de la Sala Limpia del Laboratorio de Células del ITER (modelo ISO7, fabricante INGECLIMA). ....	16
Figura 14: Imagen de la campana de gases (autofabricada por ITER). ....	17
Figura 15: Imagen del centrifugador de obleas (modelo Polos HD 300, fabricante SPS). ..	17
Figura 16: Imagen de la impresora por serigrafía (modelo MSP-485, fabricante HMI). ....	19
Figura 17: Imagen del agitador de varilla (modelo Hei-TORQUE Expert 400, fabricante Heidolph). ....	19
Figura 18: Imagen del Agitador magnético (derecha, modelo S03D 3L, fabricante Ibx Instruments) y del agitador magnético calefactado (izquierda, modelo BasicMagMix, fabricante OVAN). ....	20
Figura 19: Imagen de las micropipetas en sus soportes (derecha, modelo BasicMagMix, fabricante Eppendorf y Accumax). ....	21
Figura 20: Imagen de la balanza de precisión (derecha, modelo PGL303, fabricante Adam Equipment) y de la balanza analítica (izquierda, modelo Entris 124i-1S, fabricante Sartorius). ....	22
Figura 21: Imagen de dos campanas de vacío (modelo DE05-250-001, fabricante LBG). ..	23
Figura 22: Imagen de la o estufa (izquierda, modelo CONTERM, fabricante JPSelecta) y del horno de mufla (derecha, modelo CWF 11/13, fabricante CARBOLITE). ....	24
Figura 23: Imagen del baño de ultrasonidos (modelo ULTRASONS-HD 5L, fabricante JPSelecta). ....	25
Figura 24: Imagen del sistema de limpieza por UV y O <sub>3</sub> (modelo L2002A3, fabricante OSSILA). ....	25
Figura 25: Imagen de la tricilíndrica (modelo ESSG65, fabricante Shanghai Espread). ....	26
Figura 26: Imagen del láser pulsado (modelo LS-MarkIR, fabricante Lasing SA). ....	27

## VIII

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Figura 27: Imagen del Sputter coater (modelo SCD 005, fabricante BAL-TEC). .....	28
Figura 28: Imagen del Sistema de Respuesta Espectral (modelo PVE 300, fabricante Bentham). .....	29
Figura 29: Imagen del Elipsómetro espectral (modelo ESM-300, fabricante J.A. Woollam). .....	30
Figura 30: Esquema del proceso de caracterización a partir de un modelo de ajuste, imagen obtenida del manual del elipsómetro. ....	31
Figura 31: Imagen del Sistema de caracterización de semiconductores (modelo SCS-4200, fabricante Keithley). .....	32
Figura 32: Imagen del Simulador solar (modelo 10500, fabricante ABET Technologies). .	33
Figura 33: Geometría de un contacto impreso. ....	34
Figura 34: Pantalla de impresión para serigrafía, mostrado patrones diseñados para depositar contactos traseros en PSCs y contactos con la geometría necesaria para obtener su resistividad volumétrica. ....	35
Figura 35: Imagen del modelo ideal de dos diodos junto con la correspondiente curva IV. ....	35
Figura 36: Imagen de la curva IV de una célula solar, mostrando sus puntos más relevantes, es decir, aquellos donde la curva obtiene su valor máximo (IMP y VMP), así como en los que toca los ejes: Isc, cuando V=0 (cortocircuito) y Voc, cuando I=0 (circuito abierto).del modelo ideal de dos diodos junto con la correspondiente curva IV. ....	36
Figura 37: Imagen del modelo de dos diodos, considerando las resistencias parasitarias. ....	36
Figura 38: Imagen de la curva IV mostrando las zonas de obtención de las resistencias parasitarias- .....	37
Figura 39: Imagen del Difractómetro de Rayos X modelo Rigaku Oxford Diffraction SuperNOVAg (obtenida de la Web del SEGAI [63]). ....	39
Figura 40: Imagen del Microscopio de barrido electrónico modelo EVO 15 de Zeiss (obtenida de la Web del SEGAI [64]). .....	40
Figura 41: Imagen del AFM modelo Dimension ICON de Bruker (obtenida de la Web del SEGAI [65]). .....	41
Figura 42: Diagrama en planta y perfil de la arquitectura de las células solares de perovskita de 1ª Generación. ....	43
Figura 43: Diagrama del proceso de fabricación de células de perovskita de 1ª Generación, indicando los pasos necesarios y los equipos utilizados. ....	43
Figura 44: Imagen SEM de una sección de sustrato, con una inclinación de 7 grados y un aumento de 5000X, enfocando un área que se muestra cómo los pulsos del haz láser se solapan, eliminando por ablación la capa de FTO. ....	44
Figura 45: Imagen de un sustrato en la cámara del centrifugador con la capa de TiO <sub>2</sub> recién depositada, aún sin quitar la máscara de poliimida que protege la capa de FTO. ....	45
Figura 46: Imagen de un dispositivo en la cámara del centrifugador, con la capa de perovskita recién depositada. Obsérvese que aún no se ha retirado la máscara de cinta de poliimida que protege la capa de FTO y una pequeña área de TiO <sub>2</sub> . ....	46
Figura 47: Imagen de un dispositivo en la cámara del centrifugador, con la capa de perovskita depositada (izquierda) y al que se le está pipeteando la disolución de HTM (derecha). En ambos casos hay una máscara de cinta de poliimida protegiendo el área donde no se quiere que se deposite HTM. ....	47
Figura 48: Célula Solar de Perovskita de 1ª Generación recién fabricada. ....	47
Figura 49: Diagrama en planta y perfil de la arquitectura las células solares de perovskita de 2ª Generación. ....	49

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010      Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Figura 50: Diagrama del proceso de fabricación de células de perovskita de 2ª Generación, indicando los pasos necesarios y los equipos utilizados. .... 49

Figura 51: Distintas configuraciones de máscaras hechas por ablación con el láser pulsado sobre láminas de alpaca. .... 51

Figura 52: Muestra con pantalla siendo metalizada por sputtering con blanco de plata (a), plasma de argón concentrado por el magnetrón encima del blanco de plata (b), muestra metalizada con la pantalla de alpaca aún puesta (c) y ya sin la pantalla (d). .... 51

Figura 53: Células Solares de Perovskita de 2ª Generación recién fabricadas. .... 52

Figura 54: Diagrama en planta y perfil de la arquitectura las células solares de perovskita de 3ª Generación. .... 53

Figura 55: Diagrama del proceso de fabricación de células de perovskita de 3ª Generación, indicando los pasos necesarios y los equipos utilizados. .... 54

Figura 56: (a) Aglomerado de PVDF con Grafito y Negro de carbono en DMSO, esparcido sobre un vidrio y listo para ser puesto en la estufa. Mezcla de PVDF seco con Grafito y negro de carbono antes (b) y (c) después de haber sido pulverizado en un molinillo de café. .... 56

Figura 57: Imagen que muestra un lote de células con los electrodos de carbón recién depositados, a punto de ser introducidos en una estufa para eliminar el clorobenceno. .... 57

Figura 58: Izquierda: Esquema que muestra la disposición de las cintas de cobre pegadas sobre la lámina de EVA. Derecha: Lote de células listas para encapsular. .... 57

Figura 59: Células Solares de Perovskita de 3ª Generación recién fabricadas. .... 58

Figura 60: Tinta siendo mezclada utilizando el agitador de varilla (a) y el molino de tres ejes (b). Contactos siendo impresos utilizando la impresora de serigrafía (c). Contactos depositados y curados, mostrando los patrones de impresión y primeros planos de electrodos impresos con distintos tipos de tintas. .... 60

Figura 61: Imagen de la prueba de combustión realizada a una muestra de nitrocelulosa, mostrando una deflagración repentina (a) y de un conjunto de muestras de colodión (b). .... 64

Figura 62: Imagen de una tinta siendo mezclada en el agitador de varilla (a), siendo homogeneizada en la tricilíndrica (b) y siendo utilizada en la impresora por serigrafía (c) para depositar contactos. Contactos impresos siguiendo el patrón 50:1y curados (d). .... 64

Figura 63: Imagen de un vidrio cubierto de perovskita de 25x25x2 mm con detalles microscópicos que muestran un área dañada en el borde donde se extendió la tinta. .... 65

Figura 64: Imágenes de mezclas de epoxi y colodión probadas sobre un sustrato cubierto por perovskita en las siguientes proporciones en peso wt% de Epoxi:Colodión: (a) 50:50%, (b) 75:25%, (c) 90:10% y (d) 95:5%. .... 66

Figura 65: Imágenes tomadas durante la mezcla e impresión de la tinta, depositando contactos sobre sustratos de vidrio para medir su resistividad volumétrica (a) y sobre sustratos de vidrio recubiertos de perovskita para evaluar su efecto en la misma (b). .... 66

Figura 66: Imágenes tomadas durante la preparación de la tinta (a), depositando contactos por serigrafía sobre sustratos de vidrio para medir su resistividad volumétrica (b). .... 68

Figura 67: Imágenes tomadas durante la deposición de la pasta (a) y de tres muestras depositadas, con cuatro contactos cada una, listas para ser medidas (b). .... 69

Figura 68: Difractograma de capa delgada de perovskita depositada sobre vidrio, con sus principales fases identificadas. .... 71

Figura 69: Difractograma de capa delgada de TiO<sub>2</sub> depositada y curada a 550 °C usando una disolución de TTIP (en rojo) y de SOLARONIX (en azul). .... 72

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010      Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Figura 70: Vista en sección de la esquina izquierda de una muestra, con una inclinación de 7 grados y una ampliación de 600X, donde se identifican las capas y sus grosores aproximados..... 73

Figura 71: Imágenes del AFM. Arriba, imagen de la interfase entre las zonas de TiO<sub>2</sub> y perovskita. Abajo, diagrama de corte de la zona estudiada, mostrando las alturas medidas. .... 73

Figura 72: Imagen del AFM mostrando una zona central, es decir, alejada del borde, de una capa de perovskita fabricada según la metodología desarrollada para la 1ª Generación de PSCs. .... 74

Figura 73: Imagen SEM de una capa delgada de perovskita depositada utilizando la metodología de fabricación desarrollada para la 2ª generación de células. A la izquierda se puede observar una zona central de la capa, con una distribución uniforme de cristales de perovskita de un tamaño aproximado entre los 200 y los 350 nm. A la izquierda se puede observar una zona exterior bastante más ampliada, en la que es posible ver la presencia de pinholes (zonas más oscuras) en abundancia..... 75

Figura 74: Comparación del índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) del sustrato de vidrio empleado con los datos aportados por el fabricante. En violeta y azul los valores de n&k obtenidos y en rojo y verde los valores de n&k presentados en la web refractive index [8] para un vidrio de estas características. .... 76

Figura 75: Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) para la capa de FTO depositada sobre un sustrato de vidrio. .... 77

Figura 76: Reflectancia, transmitancia y absorbancia para la capa de FTO depositada sobre un sustrato de vidrio. .... 77

Figura 77: Coeficiente de absorción para la capa de FTO depositada sobre un sustrato de vidrio. .... 78

Figura 78: Comparación del índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) para la capa de TiO<sub>2</sub> depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar basada en perovskitas. En línea continua los 5 puntos medidos sobre la muestra depositada y en línea discontinua los valores obtenidos de la referencia indicada..... 79

Figura 79: Reflectancia, transmitancia y absorbancia para la capa de TiO<sub>2</sub> depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar. .... 80

Figura 80: Coeficiente de absorción de la capa de TiO<sub>2</sub> depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar..... 81

Figura 81: Comparación del índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) para la capa de perovskita depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar basada en perovskitas. En línea continua los 5 puntos medidos sobre la muestra depositada y en línea discontinua los valores obtenidos de las referencias indicadas..... 82

Figura 82: Reflectancia, transmitancia y absorbancia para la capa de perovskita depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar. .... 83

Figura 83: Coeficiente de absorción de la capa de perovskita depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar..... 84

Figura 84: Comparación del índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) para la capa de Spiro-MeOTAD depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar basada en perovskitas. En línea continua los 5 puntos medidos sobre la muestra depositada y en línea discontinua los valores obtenidos de las referencias indicadas. .... 85

Figura 85: Reflectancia, transmitancia y absorbancia para la capa de Spiro-MeOTAD depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar. .... 86

XI

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010      Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Figura 86: Coeficiente de absorción de la capa de Spiro-MeOTAD depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar. .... 87

Figura 87: Diagrama de una muestra, distinguiendo los electrodos según su posición (izquierda). Diagrama del soporte de medida, indicando el lugar de posicionamiento de las puntas de medida (centro). Imagen de una muestra instalada en el soporte de medida (derecha). .... 89

Figura 88: Representación normalizada del espectro solar AM1.5G, en relación al que emite la lámpara QH y de Xenon del Sistema de Respuesta Espectral. .... 90

Figura 89: Curvas IV obtenidas en los electrodos A y D de las muestras 18190 y 18184 en la dirección directa (D), es decir, de valores de tensión y corriente negativos a positivos. . 91

Figura 90: Curvas IV obtenidas en los electrodos A y D de las muestras 18190 y 18184 en la dirección inversa (R), es decir, de valores de tensión y corriente positivos a negativos. . 91

Figura 91: Imagen de una célula siendo medida utilizando un simulador solar en condiciones STC (a), primer plano de la célula siendo iluminada a través de una máscara de 0,38 cm<sup>2</sup> (b). .... 93

Figura 92: Curvas IV obtenidas con barridos rápidos en la dirección directa (D), es decir, de valores de tensión y corriente negativos a positivos. .... 94

Figura 93: Curvas IV obtenidas con barridos rápidos en la dirección inversa (I), es decir, de valores de tensión y corriente positivos a negativos. .... 94

Figura 94: Curvas IV obtenidas en condiciones de “cell stability” en la dirección directa (D), es decir, de valores de tensión y corriente negativos a positivos. .... 95

Figura 95: Curvas IV obtenidas en condiciones de “cell stability” en la dirección inversa (I), es decir, de valores de tensión y corriente negativos a positivos. .... 95

Figura 96: Imagen que muestra nuestro dispositivo después de pasar por un conjunto de medidas. Se puede ver un decoloramiento en la lámina de perovskita justo donde se encontraba la abertura en la máscara. .... 97

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010      Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

## Índice de tablas

Tabla 1: Resistencias medidas en los contactos depositados vía screen printing. ....	59
Tabla 2: Polvos conductivos utilizados en las pruebas. ....	60
Tabla 3: Resumen con los mejores resultados obtenidos en las pruebas de tintas, junto con sus recetas correspondientes. ....	61
Tabla 4: Resultados obtenidos tras recocer los contactos a 300 °C durante 30 minutos. ....	61
Tabla 5: Recetas de colodión realizadas en función del porcentaje en volumen (Vol. %) de los disolventes utilizados, indicando si el resultado de la mezcla fue una disolución adecuada. ....	63
Tabla 6: Resumen con los mejores resultados obtenidos en las pruebas de tintas realizadas hasta el momento, junto con sus recetas correspondientes. ....	64
Tabla 7: Resumen con los mejores resultados obtenidos en las pruebas de tintas realizadas hasta el momento, indicando su compatibilidad con la perovskita y sus recetas correspondientes. ....	67
Tabla 8: Resumen con los mejores resultados obtenidos en las pruebas de tintas realizadas hasta el momento, indicando su compatibilidad con la perovskita y sus recetas correspondientes. ....	68
Tabla 9: Valores del bandgap obtenido para los materiales de las capas depositadas junto con los valores publicados en las referencias. ....	87
Tabla 10: Valores del grosor obtenido para las capas depositadas junto con los valores publicados en las referencias. ....	88
Tabla 11: Medidas y parámetros eléctricos principales derivados de las curvas IV obtenidas en los electrodos A y D de las muestras 18190 y 18184. ....	92
Tabla 12: Medidas y parámetros eléctricos principales derivados de las curvas IV obtenidas en la muestra 22052. ....	96
Tabla 13: Estimación de las Rs y Rp obtenidas a partir de la curvas IV correspondientes a la muestra 22052. ....	97
Tabla 14: Valor promedio y desviación estándar de las Rs y Rp obtenidas de las curvas IV hechas en sentido inverso en la muestra 22052. ....	98
Tabla 15: Valores de las Rs y Rp encontrados en la literatura. ....	98

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

## Listado de acrónimos

AFM	"Atomic Force Microscope" (Microscopio de Fuerzas Atómicas)
BC	"Black Carbon" (Negro de Carbono)
BL	"Blocking Layer" (Capa Bloqueadora)
CB	"Chlorobenzene" (Clorobenceno)
DBG	"Diethylene glycol monobutyl ether" (Butyl diglicol)
DE	"Diethyl ether" (Éter dietílico)
DMF	"Dimethylformamide" (N,N-dimetilformamida)
DMSO	"Dimethyl sulfoxide" (Dimetilsulfóxido)
Ej	"Exajule" (Exajulio)
ETL	"Electron Transport Layer" (Capa Transportadora de Electrones)
EtOH	"Ethanol" (Etanol)
EVA	"Ethylene-vinyl acetate" (Etil-vinil acetato)
FA	"Formamide" (Formamida)
FAI	"Formamide Iodide" (Yoduro de formamida)
FTO	"Fluorine doped Tin Oxide" (Óxido de estaño dopado con flúor)
GBL	"Gamma-Butyrolactone" (Gamma-butirolactona)
HR%	Humedad Relativa
HTL	"Hole Transporting Layer" (Capa Transportadora de Huecos)
HTM	"Hole Transporting Material" (Material Transportador de Huecos)
ITER	Instituto Tecnológico y de Energías Renovables
LabCelFV	Laboratorio de Células Fotovoltaicas
MA	"Methyl Ammonium" (Metil amonio)
MAI	"Methyl Ammonium Iodide" (Yoduro de metil amonio)
NC	"Nitrocellulose" (Nitrocelulosa)
nm	nanómetro
NMP	"N-Methyl-2-pyrrolidone" (N-metil-2-pirrolidona)
PCE	"Power Conversion Efficiency" (Eficiencia de Conversión de Energía)
PET	"Polyethylene terephthalate" (Tereftalato de polietileno)
PSC	"Perovskite Solar Cell" (Célula Solar de Perovskita)
PVDF	"Polyvinylidene fluoride" (Fluoruro de polivinilideno)
RPM	Revoluciones Por Minuto
SAS	"Sterile Access System" (Sistema de Acceso Estéril)
SEGAI	Servicio General de Apoyo a la Investigación
SEM	"Scanning Electron Microscope" (Microscopio electrónico de barrido)
STC	"Standard Test Conditions" (Condiciones estándar de medida)
TCO	"Transparent Conductive Oxide" (Óxido conductor transparente)
TFSC	"Thin Film Solar Cell" (Célula Solar de Capa delgada)
TIIP	"Titanium(IV) isopropoxide" (Isopropóxido de titanio (IV))
TW	"Terawatt" (Teravatio)
ULL	Universidad de La Laguna
UTA	Unidad de Tratamiento de Aire

XIV

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

UV                    Ultra Violeta  
XRD                  "X-ray Diffraction" (Difracción por Raxos X)

XV

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010                    Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

## 1. Introducción

### 1.1 El Sol. La fuente de energía primigenia.

El Sol es la fuente renovable de energía por excelencia. De hecho, al analizar los datos disponibles sobre la abundancia de fuentes de energía en la Tierra, se revela que inciden más de 173.000 teravatios (TW) de energía solar en nuestro planeta [1], [2]. Esto equivale a más de 10.000 veces el consumo total de energía del mundo [3].

Si analizamos estas dos afirmaciones, con el fin de estimar su veracidad, podemos obtener la energía que llega a la Tierra considerando la irradiancia solar total que llega a la órbita terrestre ( $1.361 \text{ W m}^{-2}$  [4]) y calculando la energía total que incidiría sobre una circunferencia que tenga el radio de la Tierra ( $6,378 \times 10^6 \text{ m}$  [5]):

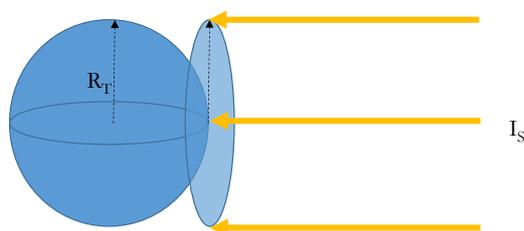


Figura 1: Diagrama para el cálculo de la energía solar que llega a La Tierra.

Es decir:

$$E_S = \pi * R_T^2 * I_S = 3,1416 * (6,378 \times 10^6 \text{ m})^2 * 1361 \text{ Wm}^{-2} = 1,73913 \times 10^{17} \text{ W} = 173.913 \text{ TW} \quad (1)$$

En esta línea, el consumo de energía en nuestro planeta, que en 2022 se estima que fue aproximadamente de 604,04 Exajulios (EJ)[6], equivale en TW a aproximadamente 19.15 TW [7], [8].

Si tenemos en cuenta estas dos cantidades, efectivamente se puede llegar a una cifra bastante cercana a la mencionada en el primer párrafo. Dicho en otras palabras, en cada momento, la Tierra recibe una cantidad de energía del Sol que es aproximadamente 9.000 veces mayor que la que la humanidad consume anualmente en forma de energía primaria. Esto, quizás en términos más sencillos, viene a decir que, para satisfacer la demanda anual de energía primaria mundial, sólo sería necesario encontrar la manera de aprovechar el 0,01% de la energía que constantemente nos llega del Sol.

Esta fuente de energía, aunque prácticamente inagotable, en realidad no es constante ni está homogéneamente distribuida, en el sentido de que varía debido a diversos factores como son:

- Alrededor del 30% de la radiación solar es reflejada por la propia Tierra.

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

- La rotación de la Tierra, que da lugar a la sucesión de la noche y el día, lo que significa que este recurso no está siempre disponible.
- La esfericidad de la Tierra, unida a la inclinación de su eje de rotación (que da lugar a las estaciones) ocasionan una distribución no uniforme de este recurso.
- La propia atmósfera de la Tierra, que actúa absorbiendo parte de la energía que nos llega en función de la longitud de onda [9] . Además, por ser un elemento dinámico, es decir, no ligado a un lugar determinado, distribuyendo la energía que absorbe por todo su volumen, dando lugar a lo que se conoce como el clima.

## 1.2 El concepto de energía. La energía fotovoltaica.

Para introducir el concepto de energía, podemos partir de su sentido más amplio, considerando que el universo se compone tanto de materia como de energía, lo que nos lleva a describir la energía como aquello que no es materia. Sin embargo, esta definición resulta insuficiente en el contexto científico. En la Física, se tiende a acotar el concepto de energía en función del sistema de referencia que se esté tratando. Así, se pueden identificar distintos tipos de energía, como la energía cinética, vinculada a objetos en movimiento, la energía potencial, relacionada con gradientes (como la gravitatoria, elástica o electrostática), y la energía mecánica, que es la suma de la energía cinética y la potencial, entre otras.

En el contexto de esta discusión, existen dos formas de energía que son de especial relevancia: La energía eléctrica, asociada a potenciales eléctricos y la energía radiante, asociada a la radiación electromagnética, es decir, a la luz. Así, la interrelación entre estas dos manifestaciones de la energía es lo que se conoce como energía fotovoltaica, que a su vez está basada en el “Efecto fotovoltaico”, observado por primera vez en 1839 por Edmond Becquerel, al generar voltaje cuando expuso un electrodo a distintas fuentes de luz, incluida la luz solar [10].

Este efecto no pudo ser bien entendido hasta 1905, cuando Albert Einstein, estudiando la emisión de electrones por parte de una superficie metálica iluminada (lo que se conoce como “Efecto fotoeléctrico”) y basándose en la hipótesis de Planck [11], formuló que la radiación electromagnética está formada por paquetes de energía y que dicha energía es función de su frecuencia [12][13]. A estos paquetes de energía se les denominó posteriormente fotones [14].

Así pues, al iluminar un material, tal y como se puede ver en la Figura 2, son los fotones que conforman la luz, entendidos como “cuantos de energía”, quienes son absorbidos por dicho material, provocando la excitación de un electrón (u otro portador de carga) a un estado de mayor energía, para el caso del efecto fotovoltaico, o impactando con los electrones del metal, comunicándole suficiente energía cinética como para que estos salgan despedidos, en el caso del efecto fotoeléctrico.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

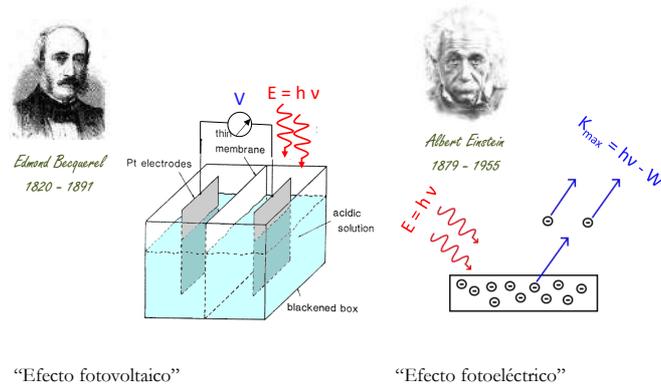


Figura 2: Diagrama ilustrativo de los efectos fotovoltaico y fotoeléctrico.

### 1.3 Las células fotovoltaicas.

El dispositivo que utiliza el efecto fotovoltaico para generar electricidad se conoce como célula fotovoltaica. Así, una célula fotovoltaica de silicio, de un tamaño como el que se puede ver en la Figura 3, tiene una potencia de unos 4 vatios cuando es iluminada con lo que se conoce como “un sol” en “condiciones estándar”, que es alrededor de 1000 vatios por metro cuadrado y a 25 °C [15].

Para maximizar la capacidad de producción energética de las células fotovoltaicas, generalmente se conectan varios de estos elementos en serie para crear una matriz. Esta matriz se encapsula con una envolvente que la protege de los agentes ambientales. Esto da lugar a lo que se conoce como un módulo fotovoltaico. De manera similar, las plantas solares fotovoltaicas se construyen utilizando y conectando un gran número de módulos fotovoltaicos, además de otros elementos electrónicos y eléctricos auxiliares, como los inversores y los transformadores, que permiten integrar la energía generada en la red eléctrica de corriente alterna convencional.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

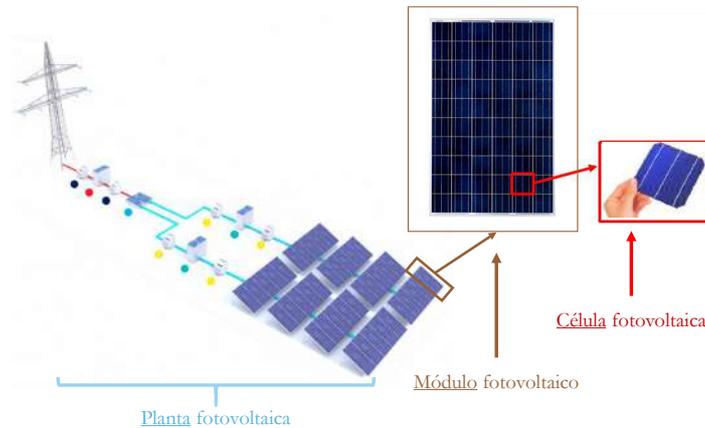


Figura 3: Diagrama ilustrativo de los elementos más importantes de una instalación de generación de energía fotovoltaica.

Existen diferentes tipos de células fotovoltaicas, siendo su composición química una de las diferencias básicas que las distinguen, y que da lugar a variaciones tanto de la cantidad de energía eléctrica generada como el tipo de radiación electromagnética que utiliza en la conversión. Si nos fijamos en la tabla periódica de los elementos (ver Figura 4), que es una manera de ordenarlos atendiendo a su número atómico, es decir, al número total de protones que tienen en su núcleo, los materiales que son susceptibles de experimentar el efecto fotoeléctrico son aquellos que se encuentran en la región intermedia, específicamente en el grupo IV y algunos elementos del grupo III y grupo V. Los elementos más comunes en esta categoría son el silicio (Si) y el germanio (Ge), que son ampliamente utilizados en la fabricación de células solares fotovoltaicas.

Empecemos describiendo las células solares de Primera Generación [16]. Si nos fijamos en los átomos correspondientes al grupo IV, marcado por un recuadro rojo en la Figura 4, de los elementos que ahí figuran, el más común que existe en la corteza terrestre es el silicio [17]. Todos los elementos de este grupo (incluyendo el Si), tienen 4 electrones en la capa de valencia. Esto hace que tenga preferencia por compartir esos cuatro electrones con otros elementos, formando lo que se conoce como enlaces covalentes.

En condiciones altamente controladas, que requieren operar en hornos a elevadas temperaturas y a partir de materiales de alta pureza, se consigue la producción de sólidos compuestos exclusivamente por átomos de silicio dispuestos en una estructura cristalina, es decir, una red ordenada y periódica de átomos, unidos por enlaces covalentes [18]. Estos sólidos cristalinos tienen propiedades muy útiles y, en particular, para el caso que nos ocupa, nos interesa la capacidad que les infiere de comportarse como un elemento semiconductor (es decir, o bien como conductor o bien como un aislante) [19].

Como ya se ha dicho, a ambos lados del grupo IV de elementos, se encuentran los grupos III y V. En su estructura interna, los átomos del grupo III tienen tres electrones en la capa de valencia, mientras que los del grupo V tienen cinco.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Tabla periódica de los elementos. El título es "Tabla periódica de los elementos". Se muestran los grupos III, IV y V resaltados con un recuadro rojo. El grupo III incluye B, Al, Ga, In, Tl. El grupo IV incluye C, Si, Ge, Sn, Pb. El grupo V incluye N, P, As, Sb, Bi. También se ven otros grupos como el grupo 14 (C, Si, Ge, Sn, Pb) y el grupo 15 (N, P, As, Sb, Bi).

Figura 4: Tabla periódica de los elementos, con primer plano de los grupos III, IV y V.

Tal y como se puede ver en la Figura 5, si de alguna manera, a una matriz cristalina formada por átomos de silicio, somos capaces de introducirle algunos átomos del grupo III, por ejemplo, átomos de boro, por el hecho de que estos átomos sólo aportan tres electrones por cada átomo a la red cristalina, estaremos cambiando netamente su naturaleza eléctrica, creando un semiconductor de tipo P (por positivo), pues en él existe déficit de electrones (lo que convencionalmente se llama “huecos”).

Del mismo modo, si introducimos átomos del grupo V, por ejemplo, átomos de fósforo, por el hecho de que estos átomos aportan cinco electrones a la red cristalina, es decir, uno más de los que son “necesarios” por cada átomo, estaremos también cambiando su naturaleza eléctrica, creando un semiconductor de tipo N (por negativo), debido a la existencia de un exceso de electrones en la misma.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

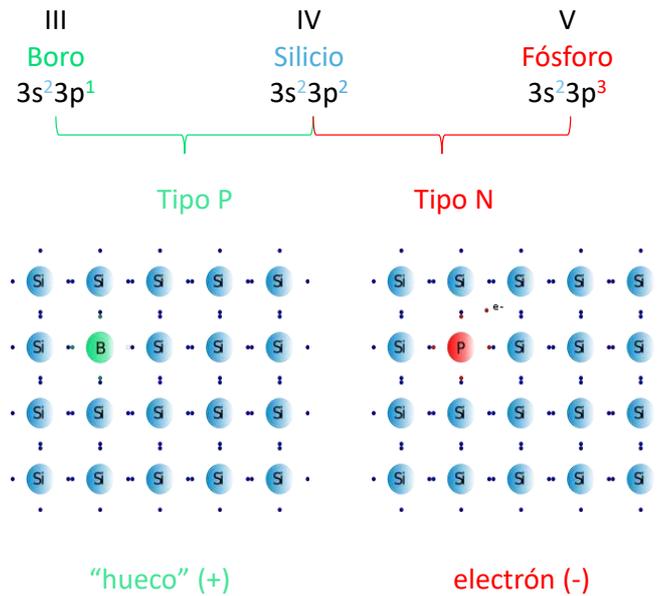


Figura 5: Diagrama de una estructura cristalina de Silicio dopada con boro (izquierda) y fósforo (derecha).

Cuando se une de forma adecuada un semiconductor de tipo N con un semiconductor de tipo P, se forma un dispositivo conocido como “diodo”, y la región donde estos dos semiconductores se tocan se conoce como unión PN. Tal y como se puede ver en la Figura 6, en esta región tiene lugar un fenómeno muy curioso, y es que ocurre una difusión de electrones desde el semiconductor N hacia el semiconductor P (y viceversa, es decir, “huecos” desde el semiconductor P hacia el semiconductor N), creando una acumulación de cargas opuestas en los bordes de ambos semiconductores, conocida como Zona de Carga Espacial que, cuando alcanza el equilibrio, suele ser del orden de 0,5 micras.

Esta zona de carga genera un gradiente eléctrico que lleva asociado un campo eléctrico, con su correspondiente diferencia de potencial que, para semiconductores de este tipo está teóricamente en torno a los 0,7 voltios [20].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

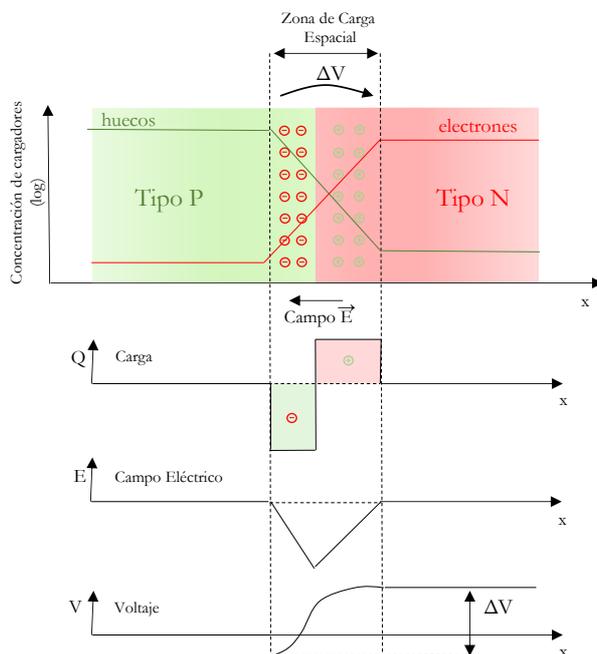


Figura 6: Diagrama de distribución de cargas en una unión PN.

En el contexto de la fabricación de una célula fotovoltaica, se aplican los dos conceptos fundamentales previamente mencionados: el efecto fotovoltaico y el gradiente eléctrico que se origina en un semiconductor dotado de una unión PN: Así, cuando uno de estos dispositivos es iluminado con fotones con cierta energía (es decir, con luz de una frecuencia determinada), dicha energía es absorbida por el material semiconductor, moviendo electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, dando lugar a lo que se conoce como “pares de electrón-hueco” en el medio en el que se han producido e, inmediatamente, sienten el efecto del campo eléctrico asociado a la unión PN, con lo que tienden a fluir preferentemente cada uno en la dirección deseada, es decir, el electrón en la dirección del semiconductor de tipo N, y el hueco en la dirección del semiconductor de tipo P.

El dispositivo se completa colocando electrodos a ambos extremos de los semiconductores, de manera que, conectada una carga, se pueda transferir a la misma los electrones y por tanto la energía eléctrica foto-generada (ver Figura 7).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

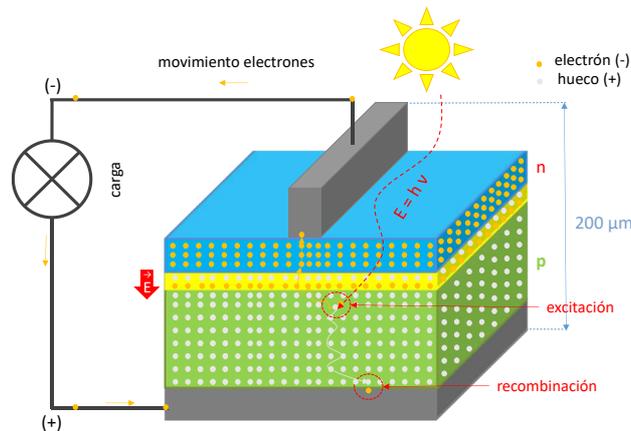


Figura 7: Diagrama del funcionamiento de una célula fotovoltaica.

Todo esto lo hace la célula fotovoltaica con un área que actualmente suele ser de 156mm x 156mm y con un grosor de aproximadamente 200 micras ( $\mu\text{m}$ ).

En términos económicos, un dispositivo que requiere 200 micras de grosor supone un considerable gasto en material. Esto dio lugar al nacimiento de una Segunda Generación de células fotovoltaicas, en las que se busca que el grosor de las mismas varíe desde unos pocos nanómetros (nm) hasta decenas de  $\mu\text{m}$ . La principal ventaja de esta tecnología es el bajo coste, tanto de fabricación como en uso de materiales, debido a la cantidad limitada de material semiconductor requerido para cada célula. A esta generación, conocida también como células de capa delgada (Thin Film Solar Cells o TFSCs) se fabrican mediante técnicas de deposición como las de pulverización catódica (o sputtering) directamente sobre sustratos de vidrio, plástico o acero inoxidable. Ejemplos de estas células son las de Silicio Amorfo (a-Si), Arseniuro de Galio (GaAs), Teluro de Cadmio (CdTe), etc [16].

#### 1.4 Las células solares de perovskita. Tercera generación de células fotovoltaicas.

Las células solares de perovskita (generalmente conocidas como Perovskite Solar Cells o PCSs) pertenecen al grupo de células fotovoltaicas de Tercera Generación, es decir, aquellas que son potencialmente capaces de superar el límite teórico de eficiencia de conversión de energía solar para un solo material, que fue estimado en estar entre un 30 y un 32% del total de la energía incidente [21].

Este tipo de células solares han logrado llamar la atención de la comunidad fotovoltaica internacional debido a la rápida evolución que han experimentado en los últimos años, pasando de un 3,8% [22] de eficiencia en conversión de energía (o Power Conversion Efficiency, PCE por sus siglas en inglés), en prototipos obtenidos en 2009, hasta los 26,1% del record actual de PCE, publicado en agosto de 2023 [23] (ver Figura 8).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

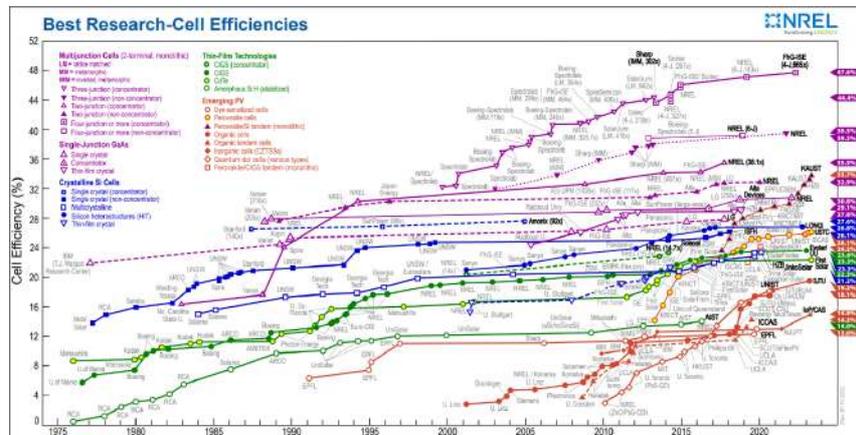


Figura 8: Gráfico de Eficiencia de las Mejores Células Solares en Investigación por tecnología. Imagen obtenida de la página web de NREL [23].

En general, las células solares de perovskita se pueden clasificar atendiendo a diversos criterios. Uno tiene que ver con la morfología de sus elementos constituyentes, otro tiene en cuenta la metodología de deposición utilizada para su fabricación y, por fin, una tercera, quizás la más objetiva entre todas ellas, se centra en el tipo de estratificación funcional de sus elementos integrantes. Así, atendiendo a la morfología, existen dos grandes grupos: las células de perovskita con estructuras mesoporosas y con estructuras planas. Las estructuras mesoporosas se caracterizan por tener una naturaleza esponjosa, con poros de un diámetro entre los 2 y los 50 nm [24]. Estas oquedades cumplen una doble funcionalidad ya que, por un lado, actúan a modo de andamio, habilitando espacio para incorporar otros materiales en un mismo volumen a la vez que, por otro, contribuyen a aumentar la superficie de contacto entre dichos materiales [25]. Las estructuras planas, por el contrario, carecen de este tipo de andamiaje mesoporoso, ubicándose sus elementos integrantes de forma estratificada [26].

Atendiendo a los procesos de fabricación, actualmente es posible producir células de perovskita a partir de distintos métodos, siendo los más importantes los de deposición por centrifugado, también conocido como “spin coating” o “spin casting”, deposición por impresión utilizando técnicas como las de impresión de cuchilla, también conocida como “blade casting” o “doctor blading”, así como deposición en vacío asistida por vapor. Dado que la cobertura superficial, tamaño de grano y uniformidad, rugosidad, etc. de las capas depositadas afecta significativamente al funcionamiento del dispositivo resultante, es muy importante tener un buen control de los parámetros inherentes a cada método de fabricación.

El método de “spin coating” es un procedimiento que se utiliza para depositar capas delgadas uniformes sobre sustratos planos de tamaño reducido a partir de disoluciones de sus elementos precursores. Esto se consigue vertiendo una pequeña cantidad de disolución en el centro del sustrato sobre el que se quiere depositar, estando este en reposo o girando a poca velocidad. A continuación se pone a rotar el sustrato a muy altas velocidades, con el fin de esparcir el material depositado sobre su superficie, haciendo uso de la fuerza centrífuga. El grosor de la capa depositada se controla ajustando la velocidad angular en función de la

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

viscosidad del fluido teniendo en cuenta, además, el tiempo de rotación considerando la volatilidad del disolvente empleado para hacer la disolución. Finalmente, una vez la capa ha sido depositada, se la somete a un proceso de curado con el fin de asegurar su fijación al sustrato[27]. Métodos que utilizan este tipo de deposición para fabricar células solares de perovskita son el de spin coating de un paso [28]–[30] y el de spin coating secuencial [31]. El spin coating de un paso es, básicamente, lo que se ha descrito en este párrafo, si acaso con ligeras modificaciones como la que contempla la inclusión de una etapa de modificación de la viscosidad del fluido depositado que se realiza mediante el lavado del exceso de disolvente, que se tiene que ajustar al momento en el que la viscosidad del fluido es tan alta que su flujo neto por efecto centrífugo es prácticamente despreciable, siendo la evaporación del disolvente el principal responsable del adelgazamiento de la capa resultante [32], generándose una disolución supersaturada que facilita el crecimiento cristalino de la perovskita [33]. Tal como indica su nombre, en la deposición por spin coating de tipo secuencial se realizan procesos de deposición por centrifugado en los que se intercalan etapas intermedias en las que se somete al sustrato a procesos de curado, de inmersión en disoluciones ricas en elementos precursores e incluso de lavado del exceso de reactivos [34].

El método de deposición por impresión de cuchilla, también llamado “blade coating”, “doctor blading” o “Dr. Blade”, es un procedimiento de fabricación en el cual se prepara una tinta a base de los elementos precursores del compuesto que se quiere depositar, convenientemente dispersados en un medio líquido de viscosidad variable llamado vehículo o ligante, para realizar a continuación una impresión en la que se limita la cantidad de tinta utilizada por medio de una cuchilla que se desliza sobre el sustrato sobre el que se quiere depositar. El control de la capa depositada se obtiene en función de la viscosidad de la tinta empleada, el espacio que se habilita entre el sustrato y la cuchilla, la velocidad a la que se realiza la impresión, así como de la temperatura a la que se encuentran las superficies de contacto [35]–[38].

En cuanto a la deposición asistida por vapor en vacío de células de perovskita, se trata de una técnica que consiste en generar, dentro de una cámara a la que previamente se le ha efectuado condiciones de vacío extremo, un vapor por ebullición o sublimación de alguno de los materiales precursores a modo de fuente del compuesto que se quiere depositar, los cuales son transportados hasta la superficie del sustrato, provocando la condensación del vapor, y por consiguiente, formando una película sólida sobre su superficie [39]–[41].

Por último, atendiendo a la estratificación funcional de sus elementos constituyentes, las células de perovskita se distinguen entre las que tienen una estructura de tipo n-i-p, de tipo p-i-n, o las que se caracterizan por la ausencia de alguno de sus estratos funcionales. Así, por ejemplo, una célula de estructura n-i-p, está estratificada tal y como se muestra en la Figura 9, en la que se identifican las siguientes partes: (i) un sustrato transparente (generalmente de vidrio, aunque también puede usarse materiales plásticos) el cual sustenta el resto de capas y permite el paso de la luz a su través, (ii) una capa de óxido conductor transparente (TCO, por sus siglas en inglés, “transparent conductive oxide”), cuya función es la de extraer los electrones generados en el dispositivo, (iii) una capa compacta (iii) que hace de puente entre el TCO y la capa absorbidora (perovskita), permitiendo extraer y transportar los electrones generados, a la vez que bloquear el paso de los huecos (de ahí que se refiera a la misma indistintamente como “Electron Transport Layer” o ETL por sus siglas en inglés, o como BL que son las siglas de “Blocking Layer”, también en inglés). Es esta parte la que proporciona al dispositivo de un comportamiento de semiconductor tipo “n”. A

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

continuación va la capa formada por la perovskita propiamente dicha (iv), que explicaremos con un poco más de detalle más adelante, y que es donde tiene lugar la absorción de la radiación solar, produciéndose la generación de pares electrón hueco, aportando al dispositivo la parte que tiene un comportamiento de semiconductor intrínseco o “i”. Seguidamente va (v) una capa transportadora de huecos (HTM, por sus siglas en inglés, “hole transport material”) que aporta un comportamiento de semiconductor tipo “p” al dispositivo, por ser la encargada de recoger los huecos de la capa absorbidora y transportarlos hasta (vi) el contacto metálico trasero (BC, por sus siglas en inglés, “back contact”), que normalmente está formado por metales de alta calidad conductiva como el oro o la plata.

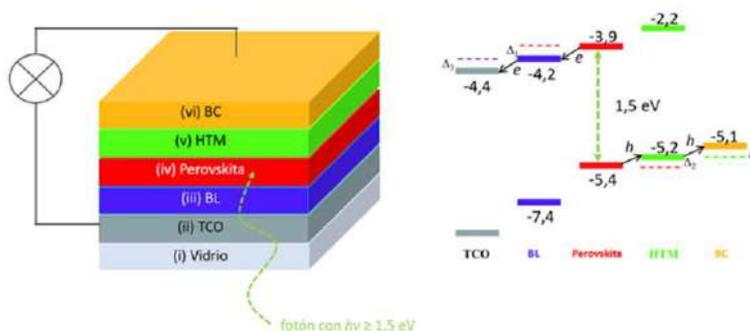


Figura 9: Diagrama de una célula solar de perovskita de estructura plana tipo n-i-p (izquierda) y diagrama de bandas de sus elementos constituyentes mostrando el movimiento del par electrón/hueco generado en la absorción de un fotón (derecha)

Así, si intercambiamos las localizaciones relativas de las capas transportadoras de electrones y de huecos en las células de tipo n-i-p, nos encontraremos con las células de tipo p-i-n y, si directamente eliminamos alguna de las mismas, tendremos las células “ETL-free” o “HTM-free”.

Las perovskitas, que reciben su nombre del estadista y minerólogo ruso del siglo XIX, el conde Lev Aleksevich von Perovski [42], en lo que concierne a su uso fotovoltaico, consisten en materiales formados por haluros organometálicos que cristalizan con una estequiometría  $ABX_3$ , donde A y B son cationes de diferentes tamaños, siendo A un catión orgánico de mayor tamaño, generalmente copuesto por metilamonio ( $CH_3NH_3$  o MA) o formamida ( $CH_3NO$  o FA) y B un catión inorgánico de tamaño medio, generalmente compuesto por un metal de transición como el plomo (Pb) o el estaño (Sn), con preferencia por la coordinación octaédrica. Finalmente X es un anión halogenuro, como el cloro (Cl), bromo (Br) o yodo (I) [43]–[45]. En general, la Perovskita más utilizada hoy en día está formada por metilamonio de triyoduro de plomo ( $MAPbI_3$ ), debido a presentar una estructura de banda directa, con un bandgap de 1,5 eV [25], [32], [46]–[48] en la que la banda de valencia mínima está formada por una hibridación de orbitales “s” de plomo y “p” de yodo y la banda de conducción máxima está formada por orbitales “p” de plomo. Por tanto, su estructura de bandas de energía y sus propiedades eléctricas, dependen principalmente del octaedro formado por el

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

PbI<sub>6</sub> ya que el transporte de los electrones se realiza esencialmente a lo largo de las cadenas Pb-I-Pb [49]. Debido a esta estructura de bandas de energía, la perovskita formada por octaedros de PbI<sub>6</sub> (ver Figura 10), consigue buenas propiedades ópticas y de absorción de luz, alcanzando un coeficiente de absorción que excede los 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> [47], [48], [50], con lo que una fina capa de perovskita puede absorber la mayor parte de la luz incidente. Sin embargo, debido a su naturaleza química, este tipo de material presenta una alta inestabilidad frente a los agentes ambientales, principalmente a la humedad. Esta vulnerabilidad da como resultado una rápida degradación cuando se expone a dichos factores, lo que plantea un desafío técnico y de fabricación que los investigadores han estado abordando en los últimos años [51]–[53].

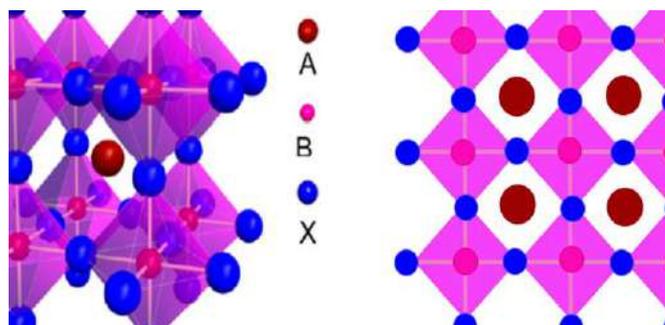


Figura 10: Representación de la estructura perovskita cúbica ideal. La imagen de la izquierda muestra los poliedros de coordinación y la imagen de la derecha el enlace de octaedros.

Otro de los retos que han presentado las PSCs tiene que ver con las fluctuaciones que ocurren en las curvas de corriente-tensión (o curvas I-V), que se realizan para derivar sus parámetros fotovoltaicos (corriente de cortocircuito o I<sub>sc</sub>, tensión de circuito abierto o V<sub>oc</sub>, factor de forma o FF, eficiencia de conversión de potencia o PCE, etc.), en las que los valores de voltaje frente a los de corriente varían dependiendo de la dirección y la velocidad de barrido, tal y como se muestra en la Figura 11 [54]–[56]. Así, si se escanea haciendo un barrido en la dirección inversa, es decir, haciendo que el voltaje varíe de positivo (circuito abierto) a negativo (cortocircuito), resulta en mejores parámetros fotovoltaicos que si se hace en la otra dirección (o escaneo directo), encontrándose también dependencia en función de la velocidad del barrido y las condiciones de voltaje de bias e iluminación empleadas [57], [58]. Este fenómeno de histéresis obliga a ser muy cuidadoso a la hora de caracterizar eléctricamente a este tipo de dispositivos [59], [60].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

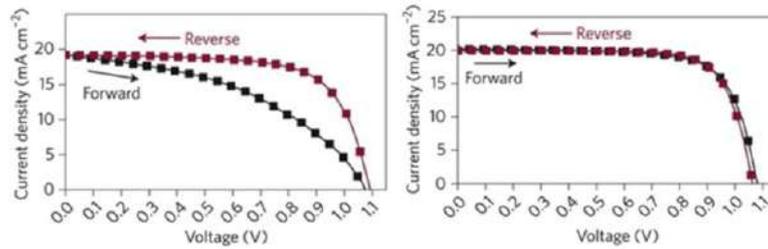


Figura 11: Muestra una curva de corriente-tensión (curva I-V) con histéresis (izquierda) y casi sin histéresis (derecha) de dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas [56].

### 1.5 Líneas de investigación desarrolladas durante el doctorado.

La presente tesis doctoral se ha centrado en el desarrollo de una metodología de fabricación para producir PSCs totalmente funcionales en entorno de sala limpia. Tal y como se puede ver en la Figura 12, este trabajo resultó en la implementación de tres generaciones de este tipo de dispositivo y, además, supuso la realización de una línea de investigación paralela, centrada en el desarrollo de tintas conductoras para la deposición de contactos.

En la etapa inicial, se diseñó y fabricó la 1ª Generación de PSCs de nuestro laboratorio de células. Para ello, se exploró la técnica de “spin coating”, con el fin de depositar las diversas capas que componen una PSC de tipo n-i-p, se empleó una disolución comercial para crear la capa compacta de TiO<sub>2</sub> y se realizaron experimentos con la impresión por serigrafía para metalizar los contactos traseros, utilizando una tinta conductiva comercial de curado a baja temperatura. Durante esta fase, se llevaron a cabo estudios exhaustivos de caracterización morfológica y óptica de las capas depositadas, tanto individualmente como en conjunto, con el objetivo de identificar sus características y buscar formas de optimizar sus propiedades. Sin embargo, la impresión de contactos por serigrafía con la tinta comercial presentó problemas, ya que dañaba las capas previamente depositadas en los dispositivos, lo que limitó la capacidad de llevar a cabo estudios de caracterización eléctrica.

Los resultados obtenidos en esta primera etapa de la investigación, dieron paso a una nueva área de investigación que implicaba el desarrollo de una tinta conductiva específicamente diseñada para la impresión por serigrafía y compatible con las PSCs. Se llevaron a cabo experimentos utilizando diversas formulaciones, que involucraban la combinación de polvos conductivos no preciosos, como grafito, níquel, aluminio o cobre, con aglutinantes comerciales como la resina epoxi o aglutinantes fabricados a medida como el colodión o los basados en disoluciones de etil vinil acetato (EVA) en tolueno.

En una segunda etapa de la investigación, se perfeccionó una técnica para proporcionar a los dispositivos la capa compacta de TiO<sub>2</sub> sin depender de soluciones comerciales. Además, se realizó una modificación en la disolución de los elementos precursores de la capa de perovskita, con el objetivo de mejorar su estabilidad en condiciones ambientales durante el proceso de deposición. Así mismo, se aplicó técnicas de deposición por pulverización catódica (o “sputtering”) para conferir a los dispositivos de los contactos traseros. Los dispositivos fabricados en esta etapa, que denominamos de 2ª Generación, permitieron la realización de estudios de caracterización eléctrica, aunque presentaron problemas de deterioro y baja eficiencia.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos en las etapas de investigación previas, se desarrolló una 3ª Generación de PSCs. En estos dispositivos, se introdujeron mejoras significativas, como eliminar la capa transportadora de huecos y el electrodo metálico trasero convencional. En su lugar, aprovechando los conocimientos adquiridos en el desarrollo de tintas conductivas, se incorporó una capa fabricada con pasta conductiva de grafito, que se integró en los dispositivos mediante técnicas de laminación. Esta capa realiza las funciones de transportadora de huecos, electrodo trasero y agente encapsulante. Además, para esta generación de PSCs se llevaron a cabo estudios mejorados de caracterización eléctrica, los cuales arrojaron resultados que indican que, en promedio, estos dispositivos tienen una PCE del 1% (con un 1,646% en la célula de mayor rendimiento, también conocida como célula campeona), y se identificaron vías para mejorar significativamente esta eficiencia en el futuro.

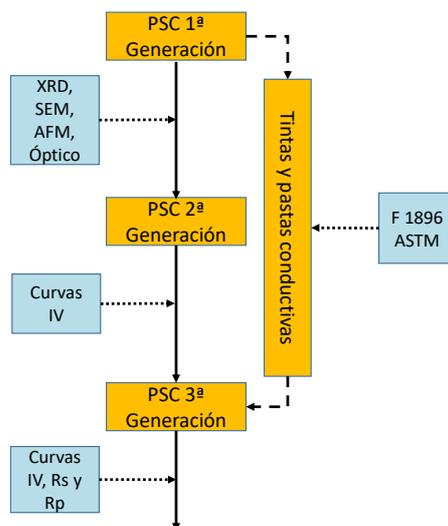


Figura 12: Diagrama del proceso de investigación presentado en esta tesis.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKeT02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

## 2. Equipos y técnicas de caracterización

En este apartado, se presenta una breve introducción a los equipos utilizados durante la realización de la presente tesis doctoral. Es fundamental destacar que la singularidad de este trabajo de investigación radica en la fabricación de las PSCs en un entorno controlado de sala limpia, con la colaboración de dos laboratorios distintos: el Laboratorio de Células Fotovoltaicas (LabCelFV), adscrito al Instituto Tecnológico y de Energías Renovables (ITER), y el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI), perteneciente a la Universidad de La Laguna (ULL).

La colaboración entre los laboratorios LabCelFV y SEGAI se erige como un aspecto destacado de esta tesis, ya que permitió aprovechar la experiencia y los recursos de ambas instituciones para llevar a cabo la investigación en un entorno controlado y avanzar en el desarrollo de las PSCs en condiciones óptimas de sala limpia.

### 2.1. Laboratorio de Células Fotovoltaicas del ITER

El LabCelFV, que forma parte del Departamento de Fotovoltaica del Área de Energías Renovables del ITER, se estableció en 2013 con el propósito de contribuir al desarrollo de células fotovoltaicas. El ITER, fundado en 1990, es un renombrado centro de investigación y desarrollo tecnológico ubicado en el Polígono Industrial de Granadilla, al sur de Tenerife (Islas Canarias, España), dedicado a promover tecnologías sostenibles y energías renovables en diversas áreas, incluyendo solar, eólica, gestión de residuos y eficiencia energética. Colabora activamente con instituciones académicas y empresas para fomentar la innovación y aplicar soluciones sostenibles tanto a nivel regional como global, desempeñando un papel crucial en la transición hacia un futuro más verde y sostenible.

El laboratorio se encuentra situado en el complejo de naves de ingeniería de ITER y ocupa 390 m<sup>2</sup>. Sus dimensiones y el carácter modular de los equipos allí instalados le confieren flexibilidad y adaptabilidad para abordar con garantías diversas líneas de investigación dentro de las tecnologías fotovoltaicas. Por su funcionalidad, el laboratorio se puede dividir en dos áreas de trabajo:

#### 2.1.1. Zona de fabricación

##### 2.1.1.1 Sala limpia

Una sala limpia, también conocida como sala blanca, es un espacio altamente controlado concebido para prevenir la contaminación de productos y procesos altamente sensibles. El objetivo principal de estas instalaciones radica en mantener niveles ínfimos de partículas suspendidas en el aire, lo cual se logra mediante sistemas de filtración avanzados y riguroso control de la presión atmosférica, además del ajuste de otros factores ambientales como la temperatura y la humedad. El uso de salas limpias se considera esencial en numerosas industrias y campos científicos en los cuales la integridad y la calidad resultan fundamentales. En este sentido, todos los procesos de fabricación se llevaron a cabo en la sala limpia ISO 7 (clase 10.000) del LabCelFV, de 65 m<sup>2</sup>, dotada con un Sistema de Acceso Estéril (SAS) para reducir la contaminación externa y una Unidad de Tratamiento de Aire (UTA) que se encarga de realizar el filtrado y el acondicionamiento del aire en bucle semi-cerrado.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10



Figura 13: Imagen del interior de la Sala Limpia del Laboratorio de Células del ITER (modelo ISO7, fabricante INGECLIMA).

### 2.1.1.2 Campana de gases

Es un elemento indispensable en todo laboratorio en el que se realicen mezclas y disoluciones en los que haya algún reactivo o de los que resulte un producto que tenga algún tipo de toxicidad. Consiste en una estructura cerrada con una abertura frontal y una superficie de trabajo en su interior. Su función principal es capturar, contener y eliminar gases, vapores, partículas o sustancias químicas peligrosas que pueden ser liberadas durante procesos experimentales o industriales. La campana de gases cuenta con un sistema de extracción que crea un flujo de aire hacia el interior de la campana, atrapando los contaminantes y dirigiéndolos a través de un conducto de ventilación hacia el sistema de tratamiento que se encuentra en el exterior del edificio donde se encuentra la sala limpia. Esto permite que los usuarios trabajen de manera segura dentro de la campana, evitando la inhalación de gases tóxicos o nocivos, mientras que los contaminantes son evacuados de manera segura, minimizando el riesgo de exposición y contaminación ambiental.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10



Figura 14: Imagen de la campana de gases (autofabricada por ITER).

### 2.1.1.3 Centrifugador de sustratos

Se trata de un dispositivo que utiliza la fuerza centrífuga para depositar capas delgadas sobre sustratos planos. En un proceso de centrifugación primero se deja caer pequeñas cantidades de una disolución que contiene el elemento que se quiere depositar (para el silicio, típicamente un agente dopante, para la perovskita, una disolución de precursores) sobre la superficie del sustrato y luego se hace girar éste a muy alta velocidad con el fin de extender la disolución, a la par que eliminar el exceso que pudiera haber de la misma, por último se mantiene el giro el tiempo necesario para evaporar el disolvente.



Figura 15: Imagen del centrifugador de obleas (modelo Polos HD 300, fabricante SPS).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Las características técnicas del centrifugador POLOS HD son:

- Capaz de mover obleas de silicio o sustratos de vidrio de hasta 6" (150 mm).
- Construcción en polipropileno natural (NPP).
- Teclado con pulsadores de membrana, sensibles al tacto.
- Programación paso a paso.
- Tapa transparente con agujero para dispensación central.
- Cierre de seguridad electromagnético de la tapa.
- Difusor de aire comprimido o nitrógeno para purga durante el proceso.
- Velocidad máxima 12.000 RPM (según el sustrato / portasustrato).
- Alta aceleración y precisión.
- Dispensación química manual.
- Rotación en sentido horario y antihorario.
- Almacenamiento limitado de programas para recetas con múltiples pasos cada una.
- Portasustrato al vacío A-V36-S45-NPP-HD.
- Plataforma de muestras con sistema de sujeción por vacío.
- Bomba de vacío de apoyo Dürr Technik, modelo TD-801T con capacidad de succión de 80 l/min.

#### 2.1.1.4 Sistema de impresión por serigrafía

Dispositivo para depositar contactos metálicos utilizando la técnica de impresión por serigrafía, según la cual se utiliza una malla para transferir tinta (conductiva) a un sustrato, excepto en áreas impermeables a la tinta mediante una plantilla de bloqueo. Se mueve una cuchilla o rasqueta a través de la pantalla para llenar las aberturas de malla abiertas con tinta, haciendo que la pantalla toque el sustrato momentáneamente a lo largo de una línea de contacto. Esto hace que la tinta humedezca el sustrato y se extraiga de las aberturas de malla a medida que la pantalla retrocede una vez que la cuchilla ha pasado.



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Figura 16: Imagen de la impresora por serigrafía (modelo MSP-485, fabricante HMI).

Las características técnicas de la impresora por serigrafía MSP-485 son:

- Dimensiones: 0,82m x 0,82m x 1,30m
- Peso: 250 kg.
- Controlador Lógico Programable (PLC).
- Alineación de sustratos manual.
- Cabezal de impresión por barra de torsión.
- Accionamiento hidráulico de la rasqueta (squeegee).
- Transporte de sustrato por accionamiento de carro.
- Método de alineación de pantalla por ajuste manual con micrómetros independientes para ejes X e Y.
- Precisión del posicionamiento:  $\pm 0,005\text{mm}$ .
- Sujeción de pantalla por tornillos.
- Tamaño máximo de pantalla: 304mm x 304mm
- Área máxima de impresión: 203mm x 203mm

#### 2.1.1.5 Agitador de varilla

Se trata de un instrumento para realizar mezclas de fluidos poco densos o semi-densos. Se utiliza para la fabricación de tintas conductivas para su uso con en impresión por serigrafía o Dr. Blade.



Figura 17: Imagen del agitador de varilla (modelo Hei-TORQUE Expert 400, fabricante Heidolph).

Las características técnicas del agitador de varilla Hei-TORQUE Expert 400:

- Número de marchas: 2.
- Rango de velocidades de rotación: 10 – 400 rpm / 20 – 2.000 rpm.
- Control de velocidad electrónico.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

- Indicador de la velocidad de rotación digital en pantalla de 2”.
- 400 Ncm de par máximo.
- Protección frente a sobrecalentamientos por desconexión automática.
- Viscosidad máxima: 250.000 mPa s.
- Capacidad de agitación (en agua): 100 litros.
- Potencia nominal de alimentación del motor: 150 W.

#### 2.1.1.6 Agitador magnético y agitador magnético calefactado

Son dispositivos que se utilizan para realizar disoluciones. En ambos casos, se introduce en el recipiente de mezclado, junto con los reactivos a disolver, pequeñas pastillas magnéticas (llamadas barras de agitación) que están recubiertas de un material inerte (teflón o PVDF) a las que se hace girar mediante un imán rotatorio o una serie de electroimanes dispuestos en forma circular, a fin de crear un campo magnético rotatorio, que se encuentran ubicados debajo de la placa donde se asienta el recipiente de mezcla. En dicha placa, además, puede haber elementos resistivos que permitan su calefacción de forma controlada.



Figura 18: Imagen del Agitador magnético (derecha, modelo S03D 3L, fabricante Ibc Instruments) y del agitador magnético calefactado (izquierda, modelo BasicMagMix, fabricante O.V.A.N).

Las características técnicas del agitador magnético S03D 3L son:

- Dimensiones exteriores: 260 x 150 x 80 mm
- Velocidad regulable entre 200 y 1.500 rpm.
- Capacidad de 3 litros.
- Chasis en ABS ignífugo.
- Pantalla LED que muestra la velocidad real y programada.
- Regulación de la velocidad electrónico.
- Para vasos de hasta 135 mm de diámetro
- Varillas magnéticas de 30 mm hasta 50 mm.
- Motor sin escobillas, libre de mantenimiento

Las características técnicas del agitador magnético calefactado S03D 3L son:

- Dimensiones exteriores: 210 x 260 x 130 mm
- Velocidad regulable entre 300 y 1.500 rpm.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

- Teclado con pulsadores de membrana, sensibles al tacto.
- Display de LEDs con indicación de los valores seleccionados.
- Capacidad de 5 litros.
- Potencia de calefacción: 500W
- Resolución en °C: 37, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300-max.
- Máxima viscosidad: 10 CSt.
- Plato extraíble para poder sustituirse en caso de deterioro.
- Material del plato: Aleación de aluminio
- Diámetro del plato: 154mm
- Varillas magnéticas de 30 mm hasta 50 mm.
- Motor sin escobillas, libre de mantenimiento

#### 2.1.1.7 Conjunto de micropipetas.

Son instrumentos de laboratorio que se emplean para succionar y transferir pequeños volúmenes de líquidos. Los instrumentos captables por estos instrumentos varían en función de su tipo.



Figura 19: Imagen de las micropipetas en sus soportes (derecha, modelo BasicMagMix, fabricante Eppendorf y Accumax).

#### 2.1.1.8 Balanzas.

Son instrumentos de para medir pesos con muy alta precisión. Las balanzas de precisión tienen resolución del 0.001 g, mientras que las analíticas bajan un orden de magnitud más (0.0001 g). En el primer caso se usa para la preparación de mezclas para elaborar tintas de impresión y en el segundo para hacer disoluciones en las que es necesario tener un control exhaustivo de la cantidad de reactivo necesaria.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10



Figura 20: Imagen de la balanza de precisión (derecha, modelo PGL303, fabricante Adam Equipment) y de la balanza analítica (izquierda, modelo Entris 124i-1S, fabricante Sartorius).

Las características técnicas de la balanza PGL303 son:

- Capacidad máxima: 300g
- Precisión:  $\pm 0.001$  g
- Tiempo típico de estabilización: 2 – 3 seg.
- Pantalla LCD retroiluminada con dígitos dobles y seguimiento de capacidad.
- Dimensiones exteriores: 251 x 358 x 104 mm.
- Calibración automática externa.

Las características técnicas de la balanza Entris 124i-1S son:

- Capacidad máxima: 120g
- Precisión:  $\pm 0.0001$  g
- Tiempo típico de estabilización:  $\geq 1,5$  seg.
- Pantalla LCD retroiluminada con dígitos dobles y seguimiento de capacidad.
- Dimensiones exteriores: 219 x 317 x 345 mm
- Calibración automática externa.

#### 2.1.1.9 Desecadora de muestras (campana de vacío).

Es otro instrumento de laboratorio que se utiliza para mantener limpia y deshidratada una muestra o sustancia por medio del vacío. Está formado por una campana de vidrio muy grueso a la que se le practica una vía dotada de una llave de paso, por la que se le extrae el aire utilizando una bomba de vacío. Para mejorar la eficiencia desecadora, estos dispositivos llevan una cavidad en la que se aloja un agente desecante (comúnmente gel de sílice).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10



Figura 21: Imagen de dos campanas de vacío (modelo DE05-250-001, fabricante LBG).

Las características técnicas de las campanas de vacío DE05-250-001 son:

- Capacidad máxima: 6 litros.
- Fabricación en vidrio de soda.
- Con oliva de llave para tubos de 8 mm de diámetro interior
- Diámetro del cuerpo: 250 mm.
- Diámetro de la placa de porcelana: 240 mm.
- Altura total: 280 mm.
- Bomba de vacío de apoyo Edwards, modelo E2M 1.5, con capacidad de succión de 26,7 l/min.

#### 2.1.1.10 Estufa y horno de mufla.

Son dos tipos de hornos, generalmente utilizados para realizar tratamientos térmicos a temperaturas de hasta 250 °C (estufa u horno de secado) o de hasta 1.100 °C (horno de mufla). Normalmente se utiliza para realizar los curados o recocidos (en inglés conocidos como “annealing”) de las capas depositadas, con el fin de cambiar sus características morfológicas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

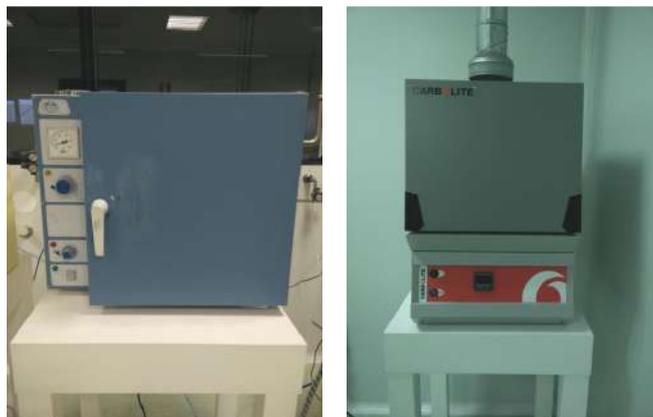


Figura 22: Imagen de la estufa (izquierda, modelo CONTERM, fabricante JPSelecta) y del horno de mufla (derecha, modelo CWF 11/13, fabricante CARBOLITE).

Las características técnicas de la estufa CONTERM son:

- Función: secado y esterilización.
- Configuración en cámara.
- Volumen: 19 litros.
- Fuente de calor eléctrica.
- Atmósfera de convección natural con salida por chimenea.
- Panel de control analógico.
- Rango de temperaturas: 40 – 250 °C.

Las características técnicas del horno de mufla CWF 11/13 son:

- Temperatura máxima de operación: 1300 °C.
- Configuración en cámara con puerta vertical abatible.
- Volumen: 13 litros.
- Controlador de rampa sencilla, con temperatura de referencia y temporizador.
- Aislamiento térmico.
- Elementos calefactores de alambre enrollado de radiación directa.
- Flujo de aire mejorado a través de chimenea alta y abertura en la puerta.

#### 2.1.1.11 Baño de Ultrasonidos.

Este es un equipo que se utiliza para la limpieza de sustratos, así como para la limpieza de los instrumentos del laboratorio (viales, puntas, pinzas, pipetas, agitadores, etc.). En ellos se usan ondas acústicas (ultrasonidos) que, a su vez, generan vibraciones en el material objetivo, produciendo millones de burbujas microscópicas, las cuales sufren rapidísimos procesos de expansión y colapso que pueden transmitir su energía a otros materiales. Este fenómeno se llama cavitación y actúa despegando las partículas de suciedad que haya adheridas a las superficies que se quiere limpiar.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10



Figura 23: Imagen del baño de ultrasonidos (modelo ULTRASONS-HD 5L, fabricante JPSelecta).

Las características técnicas del baño de ultrasonidos ULTRASONS-HD son:

- Capacidad: 5 litros.
- Dimensiones útiles: 15 cm x 24 cm x 14 cm.
- Dimensiones exteriores: 27 cm x 31 cm x 18 cm.
- Potencia generador ultrasonidos: 120 W.
- Potencia calefactora: 75 W.
- Peso: 3,8 kg.

#### 2.1.1.12 Sistema de limpieza por radiación Ultravioleta y Ozono.

Este equipo elimina la contaminación de la superficie de sustratos y muestras, proporcionando superficies ultralimpias, utilizando una fuente de luz ultravioleta de alta potencia para generar ozono y descomponer los contaminantes orgánicos que haya sobre la superficie iluminada, sin causarle ningún daño. Estos contaminantes se convierten en compuestos volátiles que, a su vez, se evaporan rápidamente.



Figura 24: Imagen del sistema de limpieza por UV y O<sub>3</sub> (modelo L2002A3, fabricante OSSILA).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKeT02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Las características técnicas del sistema de limpieza por UV y O3 L2002A3 son:

- 4 lámparas de descarga de mercurio a baja presión con picos en 185 nm y 250 nm.
- Intensidad UV de la muestra:  $15 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  (a 185 nm)
- Vida útil de las lámparas: 2000 horas (a T80).
- Diámetro del area de limpieza: 153 mm.
- Altura máxima de muestra: 12 mm.
- Control digital de exposición desde 1 segundo hasta 60 minutos.
- Dimensiones externas: 210 mm x 310 mm x 228 mm.
- Peso: 5,45 kg.

#### 2.1.1.13 Molino de tres ejes (tricilíndrica).

Es un dispositivo que utiliza la fuerza de compresión creada por tres rodillos posicionados horizontalmente, que giran en direcciones opuestas y a diferentes velocidades entre sí, con el fin de mezclar, refinar, dispersar u homogeneizar materiales con un alto nivel de viscosidad. En el Laboratorio se utiliza para la preparación de tintas conductivas.



Figura 25: Imagen de la tricilíndrica (modelo ESSG65, fabricante Shanghai Espread).

Las características técnicas de la tricilíndrica ESSG65 son:

- Diámetro de los cilindros: 65mm.
- Longitud de la zona de trabajo de los cilindros: 125mm.
- Material de los cilindros: cerámica de circonio.
- Material de la cuchilla: plástico resistente.
- Material del deflector: politetrafluoroetileno.
- Velocidad de giro: 89 rpm.
- Potencia: 750 W.
- Dimensiones: 400 mm x 480 mm x 470 mm.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

- Peso: 40 kg.

### 2.1.2. Zona de caracterización

En la zona de caracterización del Laboratorio de Células del ITER se utilizaron los siguientes equipos:

#### 2.1.2.1 Láser pulsado.

Se trata de un sistema de procesado y corte por ablación, que se sirve de un láser pulsado (es decir, que emite luz en forma de pulsos o “flashes”). En el laboratorio se utiliza principalmente para pasivar selectivamente zonas activas en sustratos (es decir, inhabilitar sus propiedades conductivas), aunque también se utiliza como herramienta general de corte. Así, por ejemplo, se utiliza para hacer pantallas para las muestras sobre las que se depositan contactos metálicos vía pulverización catódica (o sputtering).



Figura 26: Imagen del láser pulsado (modelo LS-MarkIR, fabricante Lasing S.A).

Las características técnicas del láser KS-MarkIR son:

- Láser de fibra pulsado de clase 4.
- Longitud de onda: 1064 nm
- Máxima potencia media: 20 W.
- Máxima potencia de pico: > 17 kW.
- Frecuencia de repetición: 5 – 1000 kHz.
- Energía por pulso: < 0,7 mJ (PPR = 20 kHz).
- Anchura de pulso: 4 – 200 ns (FWHM)
- Cabezal de escaneo galvanométrico bidimensional.
- Control por ordenador
- Longitud de la fibra: 3 m.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

### 2.1.2.2 Sputter Coater.

Se trata de un dispositivo que se utiliza el método de deposición por pulverización catódica para depositar contactos metálicos de muy alta pureza. La deposición pulverización catódica es un método de deposición física de vapor (en inglés PVD) que implica expulsar material de un "objetivo" (que normalmente está hecho de un metal como oro o plata) de modo que este caiga sobre el sustrato que se quiere recubrir. Para que esto tenga lugar, se debe obtener un entorno de muy alto vacío, en el cual se induce un plasma de gas inerte como el argón. Este dispositivo, además, permite también la deposición de capas delgadas de carbono, en este caso utilizando técnicas de evaporación térmica. En este caso, utilizando también condiciones de alto vacío, se evapora por temperatura el elemento que se quiere depositar, haciéndolo incidir directamente sobre el sustrato que se quiere recubrir.



Figura 27: Imagen del Sputter coater (modelo SCD 005, fabricante BAL-TEC).

Las características técnicas del sputter coater SCD 005 son:

- “Sputter” de tipo DC.
- Sistema de magnetrón plano integrado.
- Sistema de ajuste en anillo para instalar blacos de metales preciosos (oro, oro/paladio, iridio, plata y platino).
- Evaporador térmico por fibras de carbono.
- Regulación en altura de la superficie de deposición.
- Regulación analógica de la corriente durante la deposición.
- Regulación manual del flujo de argón durante la deposición.
- Cámara de vacío con envolvente de pyrex desmontable.
- Control de purga de argón para condiciones de vacío limpias.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

- Temporizador programable de 3 dígitos integrado con terminación del proceso.
- Bomba de vacío de apoyo de dos etapas, con capacidad de succión de 166 l/min.

### 2.1.2.3 Sistema de medición de respuesta espectral.

Es un equipo que permite evaluar la relación entre la corriente generada por una célula solar y la energía incidente sobre dicha célula. El sistema lleva, además, un monocromador, con el fin de obtener una lectura espectral, es decir, una respuesta en función de la longitud de onda con la que se ilumina a la célula. Este equipo además permite inferir la eficiencia cuántica externa de la célula, considerando el número de electrones emitidos por la misma en función del número de fotones incidente.



Figura 28: Imagen del Sistema de Respuesta Espectral (modelo PVE 300, fabricante Bentham).

Las características técnicas del PVE 300 son:

- Fuente de luz optimizada y ajustable formada por dos lámparas, una de xenón y otra halógena con tungsteno.
- Monocromador único con rango de operación entre 300 y 2500 nm.
- Proyección del haz óptico mediante óptica reflectante en el plano de la muestra.
- Una variedad de soportes para muestras y electrónica de detección para adaptarse a todos los tipos y arquitecturas de dispositivos.
- Software de control para Windows con automatización completa y conexión vía USB 2.0.
- Determinación directa de la respuesta espectral del dispositivo (SR, A W-1).
- Determinación directa de la eficiencia cuántica externa del dispositivo (EQE/IPCE, %).

### 2.1.2.4 Elipsómetro espectral.

Se trata de un dispositivo para investigar las propiedades ópticas (índice de refracción complejo) de capas delgadas. Básicamente estudia el cambio de polarización de un haz tras la reflexión o transmisión a través de una capa delgada y lo compara con un modelo a partir del cual se puede inferir la composición, rugosidad, grosor (profundidad), naturaleza cristalina, concentración de dopaje, conductividad eléctrica y otras propiedades del material.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10



Figura 29: Imagen del Elipsómetro espectral (modelo ESM-300, fabricante J.A. Woollam).

Las características técnicas del ESM-300 son:

- Utiliza tecnología de elipsometría con compensador rotativo (RCE).
- Rango espectral: 245 – 1000 nm.
- Muestreo: 470 longitudes de onda.
- Detector CCD.
- Ángulos de incidencia: 20° - 90°
- Tasa de adquisición de datos: 0.05 segundos
- Grosor de sustrato máximo: 18mm.

En general, las mediciones experimentales realizadas con el elipsómetro definen los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ . Estos parámetros luego se usan para calcular, a partir de los modelos de ajuste teórico implementados por el software de procesamiento de datos CompleteEASE de J.A. Woolam Co, el índice de refracción ( $n$ ), el coeficiente de extinción ( $k$ ), la reflectancia ( $R$ ) y la transmitancia ( $T$ ) en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ), así como el espesor promedio de las capas depositadas (ver Figura 30: Esquema del proceso de caracterización a partir de un modelo de ajuste, imagen obtenida del manual del elipsómetro. Figura 30).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

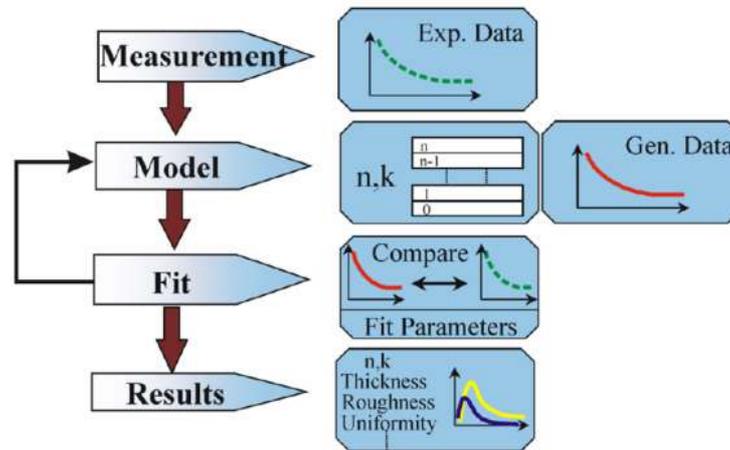


Figura 30: Esquema del proceso de caracterización a partir de un modelo de ajuste, imagen obtenida del manual del elipsómetro.

El modelo de ajuste teórico se basó en la parametrización de la función dieléctrica compleja utilizando la función B-spline, una técnica ampliamente empleada en el análisis de las propiedades ópticas de capas delgadas que interactúan con la luz en el espectro visible. Durante el proceso de cálculo, se emplearon las constantes ópticas previamente documentadas en la literatura como puntos de referencia para el estudio de cada capa. Estos valores, considerados como puntos de control, desempeñaron un papel crucial en la caracterización de las propiedades ópticas y dieléctricas de las capas analizadas.

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) para cada muestra procesada se calculó a partir de  $k$ , según la Ley de Lambert definida en la ecuación (2):

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot \kappa}{\lambda} \quad (2)$$

Finalmente, teniendo en cuenta que para los fotones que tienen una energía muy cercana a la de la banda prohibida, su absorción es relativamente baja (ya que solo los electrones directamente en el borde de la banda de valencia pueden interactuar con el fotón para causar la absorción), se puede deducir el valor de dicha banda asimilándola al valor espectral mínimo obtenido en el coeficiente de absorción. Este valor también suele encontrarse en la literatura expresado utilizando la energía de los fotones a la longitud de onda referida. La conversión de unos valores a otros se obtiene a partir de la ecuación (3):

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ) y  $c$  es la velocidad de la luz ( $2,9979 \times 10^8 \text{ m/s}$ ). Ahora bien,  $1 \text{ eV}$  se define como el valor exacto de  $1,602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$ . Por

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

lo tanto, la ecuación (7) se puede reescribir para la energía del fotón en eV y la longitud de onda en nm como:

$$E = \frac{1239,8}{\lambda(nm)} \quad (4)$$

#### 2.1.2.5 Sistema de caracterización de semiconductores y simulador solar.

Se trata de un dispositivo para hacer análisis eléctricos ultra-precisos para estudiar semiconductores con precisión femtoamperimétrica. En función del estudio que se vaya a realizar, este sistema permite distintas configuraciones, que además se pueden automatizar, simplificando significativamente el procedimiento de medida, así como la manipulación y la visualización de los datos obtenidos.



Figura 31: Imagen del Sistema de caracterización de semiconductores (modelo SCS-4200, fabricante Keithley).

Las características técnicas del SCS-4200 son:

- Controlador industrial integrado y memoria RAM adicional garantizan una alta capacidad de procesamiento de pruebas, además de brindar robustez, estabilidad y seguridad al sistema.
- Almacena configuraciones de pruebas y resultados directamente en el sistema con una unidad de disco fijo de alta capacidad.
- Interfaz USB incorporada.
- Puerto RS-232.
- Unidad de tierra de bajo ruido con sensor remoto.
- Configurable con hasta 9 SMUs (Unidad de Medición de Fuente) y preamplificadores remotos opcionales de sub-femtoamperios.
- Parámetros analizables:

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

- Corriente-Voltaje en continua (I-V). Rango. 10 attoamperios (aA) - 1 amperio (A). 0.2 microvoltios ( $\mu$ V) - 210 voltios (V).
- Capacitancia-Voltaje (C-V). Rango. 1 kilohercio (kHz) - 10 megahercios (MHz). Sesgo de corriente continua de  $\pm 30$ V.
- Corriente-Voltaje pulsado (I-V). Rango.  $\pm 40$  V (80 V pico a pico),  $\pm 800$  mA. 200 megasamples por segundo, velocidad de muestreo de 5 nanosegundos.

Por otro lado, un simulador solar se trata básicamente de una lámpara dotada de una fuente de alimentación estabilizada para dar, a una distancia de trabajo determinada, el equivalente a 1 sol ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) sobre una superficie también determinada. Además, va dotada de un filtro, el cual permite iluminar con un espectro AM 1.5G, de forma que cumpla con las condiciones estándar de medida (o STC).



Figura 32: Imagen del Simulador solar (modelo 10500, fabricante ABET Technologies).

Las características técnicas del simulador solar ABET 10500 son:

- Simulador solar clase AAB.
- Proyecta 1 sol sobre una superficie de 35 mm diámetro.
- Iluminación con lámpara Xenón de 150 W libre de ozono con 1500 h de vida media.
- Fuente de alimentación estabilizada.
- Filtro AM 1.5 G para cumplir STC.
- Accesorio de uniformidad para iluminación a  $90^\circ$  con obturador mecánico.
- Distancia de trabajo 100 mm
- Célula de referencia de 10x10 mm con una respuesta de 100 mV para AM 1.5G y 1 sol.

#### 2.1.2.5.1 Resistividad volumétrica

La metodología empleada para caracterizar los contactos impresos se basó en la formulada en el Método Estándar F 1896 de la American Society for Testing Materials (ASTM)[61],

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

según el cual, la resistencia de capa o superficial (sheet resistance o surface resistivity,  $R_s$ ) puede derivarse de contactos impresos que cumplan con una longitud ( $L$ ) a una relación geométrica de ancho ( $W$ ) de al menos 50:1 ( $L:W$ ).

$$R_s = R \frac{W}{L} \quad (5)$$

Las unidades de resistencia de capa o superficial son  $\Omega/\square$  (o  $\Omega/\text{square}$ ).

Además, cuando se conoce el espesor ( $t$ ) del contacto, es posible obtener su resistividad volumétrica ( $\rho$ ) mediante la siguiente fórmula:

$$\rho = R_s \cdot t \quad (6)$$

Las unidades en las que se expresa la resistividad volumétrica son  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

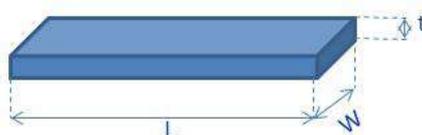
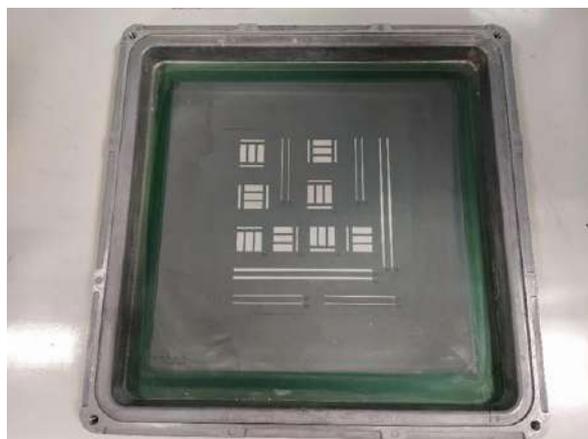


Figura 33: Geometría de un contacto impreso.

En la Figura 34 se puede ver una pantalla de impresión por serigrafía, expresamente diseñada y fabricada para depositar contactos traseros para PSCs (patrones cortos y anchos) y contactos para medir su resistividad volumétrica (patrones estrechos y alargados, con geometría 50:1).



Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Figura 34: Pantalla de impresión para serigrafía, mostrando patrones diseñados para depositar contactos traseros en PSCs y contactos con la geometría necesaria para obtener su resistividad volumétrica.

Para medir las resistencias de los contactos impresos y curados, se utilizó el sistema de caracterización de semiconductores, configurado como ohmímetro de muy alta resolución.

#### 2.1.2.5.2 Curvas IV.

El sistema de caracterización de semiconductores, junto con el simulador solar, se ha utilizado para realizar el análisis de las curvas IV de los dispositivos desarrollados.

Idealmente, la curva IV de una célula solar se obtiene aproximando su funcionamiento al modelo de los dos diodos, entendido como la superposición de la curva IV del diodo en oscuridad junto con la curva generada por la luz:

$$I = I_0 \left[ e^{\left(\frac{qV}{nKT}\right)} - 1 \right] - I_L \quad (7)$$

Donde  $I_L$  es la corriente fotogenerada.

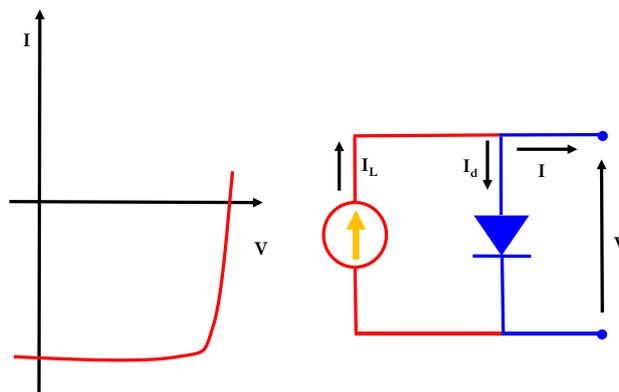


Figura 35: Imagen del modelo ideal de dos diodos junto con la correspondiente curva IV.

Si pasamos la curva al primer cuadrante y despreciamos el término  $-1$  (suponemos que está en condiciones de iluminación) la fórmula anterior se convierte en:

$$I = I_L - I_0 e^{\left(\frac{qV}{nKT}\right)} \quad (8)$$

Si se representa gráficamente esta curva muestra la forma que indica la Figura 36:

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

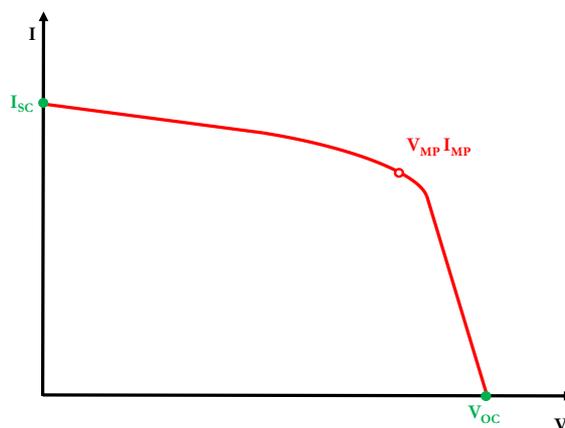


Figura 36: Imagen de la curva IV de una célula solar, mostrando sus puntos más relevantes, es decir, aquellos donde la curva obtiene su valor máximo (IMP y VMP), así como en los que toca los ejes: I<sub>sc</sub>, cuando V=0 (cortocircuito) y V<sub>oc</sub>, cuando I=0 (circuito abierto), del modelo ideal de dos diodos junto con la correspondiente curva IV.

#### 2.1.2.5.3 Resistencias en serie y en paralelo

El modelo de dos diodos puede ser refinado para tener en cuenta la disipación de potencia debido a la existencia de resistencias parasitarias en el mismo [62]. Las dos resistencias que comúnmente se consideran son la resistencia en serie (R<sub>s</sub>) y la resistencia en paralelo (R<sub>p</sub>), que en dicho modelo se representan como sigue:

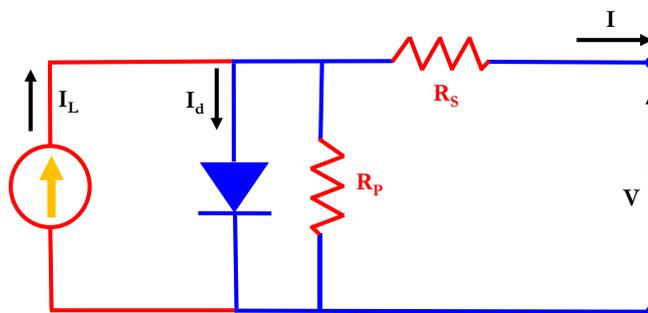


Figura 37: Imagen del modelo de dos diodos, considerando las resistencias parasitarias.

Una primera aproximación para estimar estas resistencias se puede obtener a partir de la ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad (9)$$

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Considerando que la resistencia en serie es la inversa de la pendiente de la curva IV en el tramo en el cual la corriente se hace cero (circuito abierto) y la resistencia en paralelo es la inversa de la pendiente de la curva IV en el tramo en el que el voltaje se hace cero (cortocircuito).

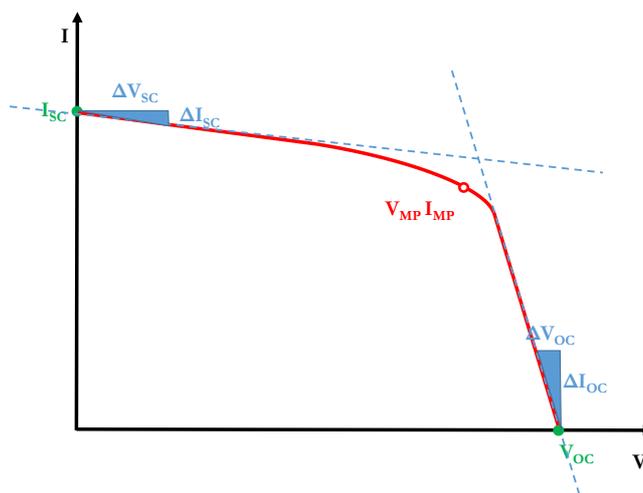


Figura 38: Imagen de la curva IV mostrando las zonas de obtención de las resistencias parasitarias.

Así, para el tramo de circuito abierto ( $I_{oc} = 0$ ):

$$R_s = \frac{\Delta V_{oc}}{\Delta I_{oc}} = \frac{V_{oc} - V_i}{I_{oc} - I_i} = -\frac{V_{oc} - V_i}{I_i} = \frac{V_i - V_{oc}}{I_i} \quad (10)$$

Como:

$$a = \frac{I_{oc} - I_i}{V_{oc} - V_i} = -\frac{I_i}{V_{oc} - V_i} = \frac{I_i}{V_i - V_{oc}} \quad (11)$$

$$R_s = \frac{1}{a} \quad (12)$$

Así, para el tramo de cortocircuito ( $V_{sc} = 0$ ):

$$R_p = \frac{\Delta V_{sc}}{\Delta I_{sc}} = \frac{V_i - V_{sc}}{I_i - I_{sc}} = \frac{V_i}{I_i - I_{sc}} \quad (13)$$

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Como:

$$b = \frac{I_i - I_{SC}}{V_i - V_{SC}} = \frac{I_i - I_{SC}}{V_i} \quad (14)$$

$$R_p = \frac{1}{b} \quad (15)$$

## 2.2. Equipos utilizados en el SEGAI de la ULL

El Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) es un servicio especializado en el respaldo de proyectos científicos y tecnológicos. Este servicio, vinculado a la ULL, facilita el acceso a infraestructuras y equipos especializados, promoviendo la investigación multidisciplinaria. Por otro lado, la ULL, fundada en 1792, es una destacada institución educativa con sede en la ciudad de San Cristobal de La Laguna, al sur de Tenerife (Islas Canarias, España). Es una de las universidades más antiguas de España y juega un papel esencial en la educación superior y la investigación en la región. La ULL ofrece una amplia variedad de programas académicos en diversas disciplinas y se distingue por su compromiso con la excelencia académica, la investigación innovadora y la promoción de la cultura y el conocimiento en el archipiélago canario y más allá.

En particular, durante el desarrollo de esta investigación, se tuvo acceso a los siguientes equipos pertenecientes al SEGAI:

### 2.2.1. Servicio Integrado de Difracción de Rayos X

En este servicio se tuvo acceso a un difractor de rayos X, el cual funciona emitiendo rayos X, dirigiéndolos hacia una muestra cristalina, registrando el patrón de difracción resultante y analizando los datos para determinar la estructura cristalina de la muestra. En suma, el difractor recoge los rayos X difractados a diferentes ángulos y registra su intensidad. Este patrón de difracción es único para la estructura cristalina de la muestra y contiene información sobre la disposición de los átomos en la red cristalina.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10



Figura 39: Imagen del Difractómetro de Rayos X modelo Rigaku Oxford Diffraction SuperNOV Ag (obtenida de la Web del SEGAI [63]).

Las características técnicas del difractómetro de Rayos X Supernova son:

- Difractómetro diseñado principalmente para mediciones de monocristales, permite también realizar mediciones sencillas de muestras en polvo.
- Equipado con dos fuentes de rayos X de microenfoque: molibdeno (Mova  $\lambda = 0.71073$ ) y cobre (Nova  $\lambda = 1.54178$ ).
- Goniómetro de cuatro ruedas en geometría kappa.
- Detector CCD Atlas.
- Sistema de enfriamiento externo con un circuito de refrigerante cerrado.
- Permite un análisis completo de DRX mediante integración con el programa CrysAlis.

### 2.2.2. Servicio de Microscopía electrónica

En este servicio se tuvo acceso a un microscopio de barrido electrónico (Scannin Electron Microscope) para observar la morfología y relieve de las muestras, a tamaño de nanoescala. Los microscopios electrónicos de barrido utilizan electrones en lugar de luz para iluminar las muestras. Debido a que los electrones tienen longitudes de onda mucho más cortas que la luz, es posible lograr una ampliación mucho mayor. El proceso de formar una imagen en el microscopio electrónico comienza creando un haz de electrones. Luego, estos electrones se

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

enfocan en un haz estrecho utilizando una serie de lentes magnéticas. Para formar una imagen, el haz se escanea sobre una muestra en un patrón de cuadrícula y los detectores registran lo que proviene de la muestra. Generalmente utilizando la detección de electrones secundarios, o del contraste composicional y topográfico, por la detección de electrones retrodispersados.



Figura 40: Imagen del Microscopio de barrido electrónico modelo EVO 15 de Zeiss (obtenida de la Web del SEGAI [64]).

Las características técnicas del SEM EVO 15 son:

- El haz de electrones es producido por un filamento de LaB6.
- Detectores: SE, VPSE G3, EPSE, BSD (5 segmentos), STEM (para rejillas TEM individuales).
- En el modo de "alto vacío estándar", se pueden obtener imágenes de muestras conductoras utilizando tanto el detector convencional de electrones secundarios como el detector de retrodispersión (que recopila electrones dispersados en función de la composición de la muestra).
- El modo de presión variable está disponible para examinar muestras no conductoras con poca o ninguna preparación de muestra necesaria (por ejemplo, muestras sin recubrimiento). También se puede utilizar para muestras que no son compatibles con el alto vacío.
- Plataforma de preparación criogénica que mantiene las muestras a -145°C.
- Software: SmartSEM, incluyendo el módulo SmartStitch para la captura de imágenes de mosaico de áreas grandes a alta magnificación.

### 2.2.3. Servicio de Microscopía de fuerzas atómicas

En este servicio se tuvo acceso a un microscopio de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscope) para observar la morfología y relieve de las muestras, a tamaño sub-nanoescala, el cual utiliza una punta afilada, controlada por un escáner piezoeléctrico, cuya posición va ópticamente controlada utilizando un láser y un fotodetector.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10



Figura 41: Imagen del AFM modelo Dimension ICON de Bruker (obtenida de la Web del SEGAI [65]).

Las características técnicas del AFM Dimension Icon son:

- Rango de escaneo XYZ típico de 90  $\mu\text{m}$  x 90  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$
- Tamaño de muestra: diámetro de 210 mm y espesor de 15 mm o menos.
- Contenido dentro de una unidad de aislamiento de vibraciones muy efectiva, lo que permite una resolución en Z de aproximadamente 1 nm.
- Óptica del microscopio: cámara digital de 5 megapíxeles
- Área de visualización de 180 a 1465  $\mu\text{m}$ ;
- Las dimensiones típicas de las puntas de silicio son: altura de 8-20  $\mu\text{m}$ , ángulo de apertura de aproximadamente 30-40°, radio del ápice de 10 nm y forma piramidal.
- Kit de gas que permite controlar la atmósfera ambiente.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

### 3. Desarrollo experimental: Fabricación de PSCs y desarrollo de tintas y pastas conductivas.

#### 3.1. Introducción

En este capítulo se expondrán los resultados obtenidos en las dos líneas de investigación principales que se han desarrollado en el transcurso de esta tesis doctoral. En primer lugar, se ha desarrollado un método de deposición por centrifugación (o “spin coating”) de un paso, asistida por tratamiento de lavado con disolvente no polar, para producir capas delgadas de perovskita. Siguiendo este método, se han desarrollado tres generaciones de células solares fotovoltaicas [50], [66]–[72]. En segundo lugar, se han desarrollado tintas y pastas conductivas que hacen uso de vehículos compatibles con capas delgadas de perovskita, para realizar su metalización utilizando técnicas de impresión por serigrafía (o “screen printing”) y de laminación para las células fabricadas [73]–[79].

#### 3.2 Método de fabricación de células solares fotovoltaicas basadas en capas delgadas de perovskita en entorno de sala blanca.

En este apartado describiremos el procedimiento de fabricación para producir tres generaciones de células solares basadas en perovskitas. Con el propósito de maximizar la utilización de los recursos del laboratorio y minimizar la adquisición de nuevos equipos, se optó por un enfoque de investigación que consiste en la fabricación de células solares de perovskita de estructura plana, prescindiendo de capas mesoporosas, debido a su aparente facilidad de producción y su alta eficiencia en la conversión de energía. [26], [31], [32], [39]. En el capítulo 4 de la presente tesis, se procederá a analizar los resultados de caracterización en los dispositivos fabricados.

##### 3.2.1. 1ª Generación de células solares basadas en perovskitas

El procedimiento de fabricación elegido se centró en la obtención de células solares de estructura plana, utilizando perovskitas de triioduro de metilamonio y plomo ( $\text{MAPbI}_3$ ) como capa absorbente de fotones. Inmediatamente por debajo de dicha capa, se encuentra una capa transportadora de electrones formada por óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) mientras que, por encima de la misma, va ubicada una capa transportadora de huecos (en inglés, Hole Transport Material o HTM) de Spiro OMeTAD ( $\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$ ). Estas tres capas se preparan a partir de disoluciones químicas de sus elementos precursores y son depositadas usando técnicas de “spin coating” sobre sustratos de vidrio dotados de una capa de óxido de titanio dopado con flúor (“Fluorine doped Tin Oxide” o FTO). Para la metalización de los contactos traseros, se utilizaron técnicas de impresión por serigrafía como las que normalmente se aplican durante la fabricación de células de silicio cristalino [80]. La arquitectura elegida para la fabricación de los dispositivos se muestra en la Figura 42.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

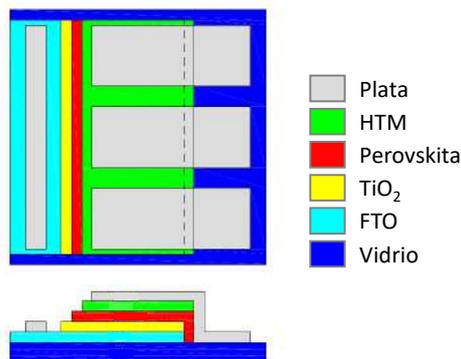


Figura 42: Diagrama en planta y perfil de la arquitectura de las células solares de perovskita de 1ª Generación.

En la Figura 43 se puede ver los diversos procesos involucrados en la fabricación de las células solares basadas en capas delgadas de perovskita de 1ª Generación, así como los equipos requeridos en cada etapa.

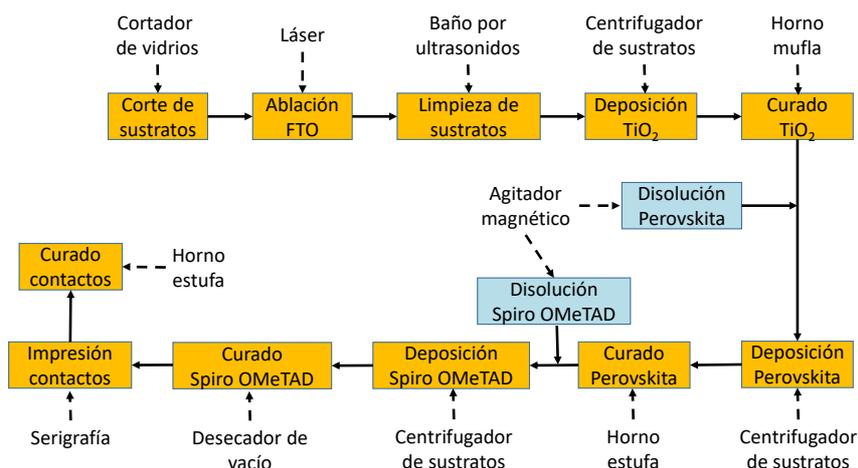


Figura 43: Diagrama del proceso de fabricación de células de perovskita de 1ª Generación, indicando los pasos necesarios y los equipos utilizados.

### 3.2.1.1 Preparación de sustratos

El proceso de fabricación propiamente dicho comienza preparando el sustrato sobre el que se va a depositar el resto de las capas. En nuestro caso particular, se utilizan láminas de vidrio revestido de óxido de estaño dopado con flúor (“Fluorine doped tin oxide” o FTO), de un tamaño de 300x300x2 mm, con una resistividad superficial de  $\sim 7 \Omega/\text{sq}$  (Sigma Aldrich

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

735167). Dichas láminas se cortan con el cortador de vidrio para laboratorio, con el fin de obtener sustratos de 25x25 mm.

A continuación se usa un láser pulsado para eliminar por ablación el FTO de la zona perimetral de cada sustrato. Para poder llevar a cabo este procedimiento, previamente se realizó un estudio de microscopía con el SEM (ver Figura 44), con el fin de obtener una configuración óptima de los parámetros del láser, los cuales resultaron ser:

- Pulsos de 100 ns
- Frecuencia de 100 kHz
- Potencia de 8W

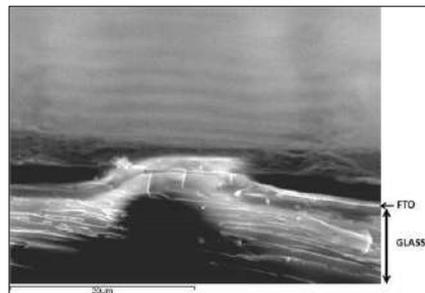


Figura 44: Imagen SEM de una sección de sustrato, con una inclinación de 7 grados y un aumento de 5000X, enfocando un área que se muestra cómo los pulsos del haz láser se solapan, eliminando por ablación la capa de FTO.

El proceso de fabricación de células se realiza a partir de este punto en la sala limpia, a una temperatura de 23°C y una humedad relativa (HR%) entre el 40 y el 80%, en función de las condiciones ambientales externas durante la jornada de trabajo.

En primer lugar, se lleva a cabo un proceso de limpieza de los sustratos por ultrasonidos [81], que consiste en ubicarlos en una cubeta de tintura que, a su vez, es sometida a cuatro etapas de inmersión en un baño por ultrasonidos, con el líquido a 40°C, cada una de 10 minutos de duración. Los pasos a seguir, requieren introducir en la citada cubeta:

1. Una solución de jabón (Hellmanex, Sigma Aldrich Z805939) al 2% en agua desionizada.
2. Agua desionizada.
3. Acetona.
4. Alcohol isopropílico (esta vez con el líquido del baño de ultrasonidos puesto a 60°C).

Por último, se realiza el secado de los sustratos con nitrógeno a una presión de 2 bares.

### 3.2.1.2 Deposición y curado de la capa transportadora de electrones

El siguiente paso en la fabricación de las PSCs es la deposición y curado de la capa transportadora de electrones. Para ello, en primer lugar, se procede a enmascarar los sustratos con cinta de poliimida (cinta de enmascarar 51408, de Tesa), tapando la zona de FTO elegida como polo positivo de la célula, con el fin de proteger dicha la zona, evitando que se contamine (ver Figura 45). La deposición de la capa transportadora de electrones de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

TiO<sub>2</sub> se hace por spin coating, depositando en estático (es decir, sin haber puesto a girar el sustrato), mediante el uso de una micro pipeta, 150 µl de una disolución comercial de este compuesto (Ti-Nanoxide BL/SC de Solaronix). Posteriormente se hace girar a 5000 revoluciones por minuto (rpm) durante 30 segundos, con una aceleración de 2000 rpm/s.

El curado de esta capa se realiza en un horno de mufla con una etapa inicial de 10 minutos a 125 °C y una segunda etapa de 70 minutos a 550 °C. Se retira la cinta de poliimida antes de realizar el curado, puesto que este material no resiste tan altas temperaturas y se calcina, dañando la capa de FTO que debía proteger.

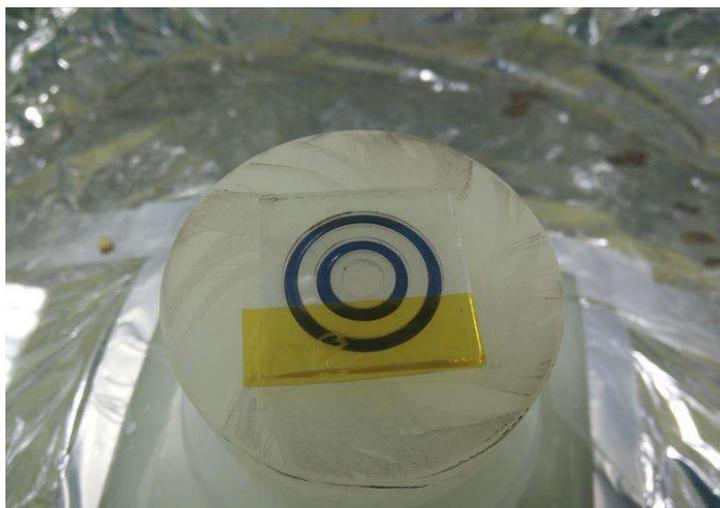


Figura 45: Imagen de un sustrato en la cámara del centrifugador con la capa de TiO<sub>2</sub> recién depositada, aún sin quitar la máscara de poliimida que protege la capa de FTO.

### 3.2.1.3 Preparación de la disolución de precursores, deposición y curado de la capa de perovskita

La disolución de precursores de perovskita se prepara en un vial con tapa y en condiciones ambientales siguiendo la receta de M. Xiao et al [32], es decir, utilizando un 45% de concentración en peso (wt%) de MAPbI<sub>3</sub>. Esto se obtiene mezclando 557 µl de N,N-dimetilformamida anhidra (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO, o DMF, Sigma Aldrich 227056) y 0,338 g de yoduro de plomo(II) (PbI<sub>2</sub>, Sigma Aldrich 900168) en un agitador magnético calefactado durante 30 minutos a 300 rpm y 75 °C. El siguiente paso consiste en añadir a dicha disolución 0,119 g de hidruro de metanamina (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> • HI, Sigma Aldrich 793493) y se continúa agitando en las mismas condiciones durante otros 20 minutos. La disolución final se deja reposar a temperatura ambiente al menos 12 horas.

El siguiente paso consiste en enmascarar nuevamente los sustratos con cinta de poliimida, esta vez cubriendo toda la zona de FTO y extendiéndose unos milímetros en la capa de TiO<sub>2</sub>, con el fin de proteger dichas zonas y evitar que se contaminen (ver Figura 46).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por:	Fecha
CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

La capa de perovskita propiamente dicha se deposita por “spin coating” sobre sustratos de 25x25x2 mm formados por vidrio/FTO/TiO<sub>2</sub> mediante el siguiente método:

1. Utilizando una micropipeta se depositan en estático sobre el sustrato 313,5 µl de la disolución.
2. Se pone el sustrato a girar a 5000 rpm durante 60 segundos con una aceleración de 2000 rpm/s.
3. Alcanzado el sexto segundo de centrifugación, se depositan sobre el sustrato 940 µl de clorobenceno anhidro (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, Sigma Aldrich 284513).

Durante la realización de las deposiciones la humedad relativa (HR) dentro de la cámara del “spin coater” se mantuvo en torno al 10%, inyectando en la misma un flujo de aire comprimido limpio y seco con una presión de 0,2 bares (bar).

Finalmente, se quita la cinta de poliimida y se realiza la operación de curado de la capa recién depositada en una estufa a 100 °C durante 10 minutos.

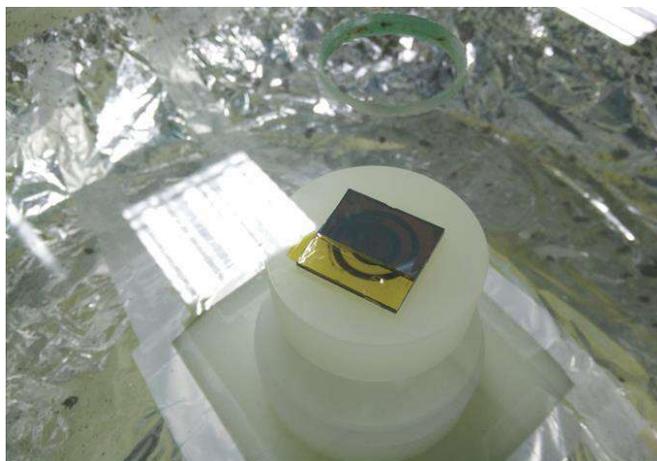


Figura 46: Imagen de un dispositivo en la cámara del centrifugador, con la capa de perovskita recién depositada. Obsérvese que aún no se ha retirado la máscara de cinta de poliimida que protege la capa de FTO y una pequeña área de TiO<sub>2</sub>.

### 3.2.1.4 Preparación de la disolución, deposición y curado de la capa transportadora de huecos

La disolución de la capa transportadora de huecos se realiza mezclando 20 µl de una solución madre compuesta por 1000 µl de acetonitrilo anhidro (CH<sub>3</sub>CN, Sigma Aldrich 271004) y 0,522 g de bis(trifluorometano) sulfonamida sal de litio (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NLiSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, Sigma Aldrich 449504), con 0,082 g de Spiro OMeTAD (C<sub>81</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, Sigma Aldrich 923230), 1140 µl de clorobenceno anhidro y 32,9 µl de 4-terc-Butilpirideno (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N, Sigma Aldrich 142379) durante 30 minutos a 300 rpm.

Para su deposición, se procede a enmascarar nuevamente los sustratos con cinta de poliimida, esta vez cubriendo toda la zona de FTO y extendiéndose unos milímetros sobre la capa de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

TiO<sub>2</sub> y otros tantos sobre la capa de perovskita, con el fin de proteger dichas zonas, evitando que se contaminen (ver Figura 47 izquierda). A continuación, se realiza la deposición de la capa HTM por “spin coating”, depositándose en estático, usando una micropipeta, 212,05 µl de esta solución sobre los sustratos (formados por vidrio/FTO/TiO<sub>2</sub>/Perovskita) e, inmediatamente, se ponen a girar a 4000 rpm durante 30 segundos con una aceleración de 1000 rpm/s (ver Figura 47 derecha).

Finalmente, se deja reposar el dispositivo a temperatura ambiente un mínimo de 12 horas en un desecador de vacío.



Figura 47: Imagen de un dispositivo en la cámara del centrifugador, con la capa de perovskita depositada (izquierda) y al que se le está pipeteando la disolución de HTM (derecha). En ambos casos hay una máscara de cinta de poliimida protegiendo el área donde no se quiere que se deposite HTM.

### 3.2.1.5 Impresión y curado de los contactos de plata

El último paso en la fabricación del dispositivo consiste en la deposición de los contactos traseros. En nuestro caso, se utilizó la técnica de impresión por serigrafía, una tinta de plata de curado a baja temperatura comercial (EnTouch S-190A de Metalor) y una pantalla de tejido de acero inoxidable, con malla 200 inox 0,040 D-Ø x 22,5° de alta tensión.

Una vez impresos los contactos, estos se curan en una estufa a 100 °C durante 10 minutos, quedando los dispositivos tal y como se pueden ver en la Figura 48.



Figura 48: Célula Solar de Perovskita de 1ª Generación recién fabricada.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Una vez finalizado el proceso de deposición y curado de los contactos traseros, se pudo observar un deterioro severo en las PSCs, hasta el punto de que fue imposible obtener resultados al hacer medidas de caracterización eléctrica de las muestras fabricadas. Como consecuencia, dicho deterioro fue atribuido al efecto de la tinta utilizada y, en particular, como consecuencia de la naturaleza de los disolventes y aglomerantes utilizados en su formulación.

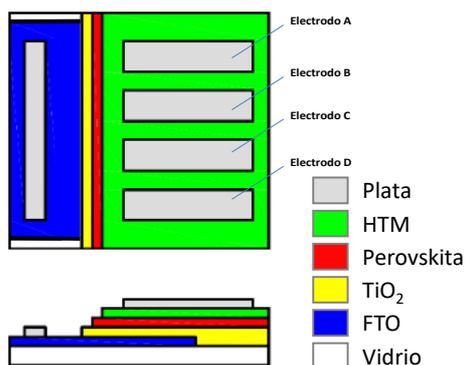
Para satisfacer uno de los objetivos de la investigación, que implicaba la aplicación de técnicas de serigrafía para la deposición de contactos posteriores en células de perovskita de capa delgada, se hizo evidente la necesidad de establecer una segunda línea de investigación. Esta línea, que se detalla en la sección 3.3, se centró en el desarrollo de tintas y conglomerados conductores que emplean vehículos, entendidos como combinaciones de disolventes y aglutinantes, formulados específicamente para su compatibilidad con capas delgadas de perovskita.

### 3.2.2. 2ª Generación de células solares basadas en perovskitas

La 2ª Generación de células solares se diseñó para alcanzar los siguientes objetivos:

- Mejorar la producción de las PSCs sustituyendo la disolución comercial de Ti-Nanoxide BL-SC (adquirida a SOLARONIX) por una basada en el uso de tetraisopropóxido de titanio ( $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  o TTIP) basada en los trabajos de Paola Vivo et al [82].
- Mejorar la estabilidad en ambiente de las PSCs variando la síntesis de precursores de perovskita en base a los trabajos de Nam Joong Jeon et al [83] y Namyoungh Ahn et al [84]. Para ello se planteó utilizar un disolvente mixto a base de DMF y dimetil sulfóxido ( $C_2H_6OS$  o DMSO).
- Mejorar el sistema de deposición de contactos traseros utilizando la técnica de metalización por pulverización catódica (“sputtering”).

En la Figura 49 se presenta la arquitectura elegida para la fabricación de los dispositivos de 2ª Generación.



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Figura 49: Diagrama en planta y perfil de la arquitectura las células solares de perovskita de 2ª Generación.

En la Figura 50 se han representado los distintos pasos seguidos para la fabricación de las PSCs de 2ª Generación. También se han indicado los equipos que son necesarios para realizar cada uno de los pasos de la fabricación.

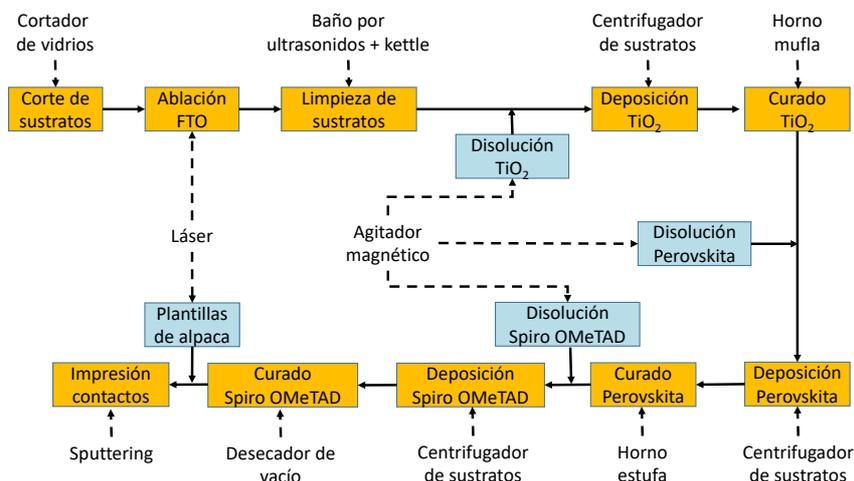


Figura 50: Diagrama del proceso de fabricación de células de perovskita de 2ª Generación, indicando los pasos necesarios y los equipos utilizados.

Como se puede comprobar en la Figura 50, el proceso de preparación y limpieza de sustratos de vidrio con revestimiento FTO se realiza de la misma manera que se describe en la sección 3.2.1.1. Sin embargo, durante la limpieza de los sustratos, se introdujo una mejora que consiste en el uso de agua desionizada a 100 °C para enjuagar después de cada fase de limpieza.

### 3.2.2.1 Preparación de la disolución, deposición y curado de la capa transportadora de electrones

Para fabricar la capa transportadora de electrones, se comienza preparando una disolución 2 molar (2M) de ácido clorhídrico (HCl, 320331 Sigma Aldrich) en agua pura. Esto se consigue mezclando 166,31µl de HCl y 833,69µl de agua desionizada en un vial con tapa. Esta disolución se mezcla utilizando un agitador magnético durante 10 minutos a 300 rpm. A esta disolución la llamaremos *Sol. 1*. Luego se prepara la *Sol. 2* mezclando 175µl de TTIP (205273 Sigma Aldrich) y 1,25ml de etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 32221-M Sigma Aldrich) y se deja agitando durante 10 minutos a 300 rpm. Finalmente, se prepara la *Sol. 3* mezclado 1,27ml de la *Sol. 1* con 1,43ml de la *Sol. 2* y se deja agitando durante 20 minutos a 300 rpm.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Para depositar la capa transportadora de electrones, adaptamos el procedimiento seguido por Jian Wu et al [85] a nuestras condiciones de fabricación. Así, tras enmascarar el sustrato con cinta de poliimida, se deposita en estático una primera capa de TiO<sub>2</sub> usando una micropipeta cargada con 150µl de la síntesis de TTIP antes descrita, luego se centrifuga a 2000 rpm durante 60 segundos, dándole a continuación un proceso de curado de 15 minutos en el horno de mufla a 150°C. A continuación, se deposita una segunda capa de TiO<sub>2</sub> sobre la anterior, repitiendo el mismo procedimiento de depósito mediante micropipeta y centrifugado. Esta vez, el curado de la segunda capa (que afecta también a la previamente depositada) sigue el procedimiento indicado para la 1ª Generación de PSCs, es decir, realizando un recocido que alcanza los 550 °C durante 30 minutos.

### 3.2.2.2 Preparación de la disolución de precursores, deposición y curado de la capa de perovskita

El objetivo es obtener una disolución equimolar (es decir 1:1) de los dos precursores de la perovskita: el yoduro de plomo II (PbI<sub>2</sub>) y el hidruro de metanamina (MAI) con los disolvente cumpliendo una relación en volumen 9:1 de dimetilformamida (DMF) y dimetil sulfóxido (DMSO). Así, utilizando un vial con tapa y varilla de agitación magnética, se mezclan durante 30 minutos 0,7425 g de PbI<sub>2</sub> con 1148µl de DMF y 127,6µl de DMSO ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 276855 Sigma Aldrich) en un agitador calefactado con las consignas de velocidad y temperatura puestas a 300 rpm y 75°C, respectivamente. A la disolución anterior se le añaden 0,2593 g de MAI y se agita durante otros 20 minutos, manteniéndose el régimen de revoluciones y la temperatura anteriores. A continuación, se pasa el vial con la disolución a un agitador no calefactado, con la consigna puesta a 1050 rpm, y se mantiene la agitación hasta su uso.

Además, otra modificación introducida en la preparación de la capa de perovskita para las células de 2ª Generación fue que, previo a la deposición, la síntesis de precursores se hace pasar por un filtro de Politetrafluoroetileno (PTFE) con un tamaño del poro de 0,22µm.

La deposición se realiza tras enmascarar los sustratos con cinta de poliimida, cubriendo toda la zona de FTO y extendiéndose unos milímetros en la capa de TiO<sub>2</sub>, depositando con micropipeta en estático 100 µl de la disolución precursora. A continuación, se pone el sustrato a girar a 5000 rpm durante 30 segundos, teniendo en cuenta que, 6 segundos después del inicio del centrifugado, se deben dejar caer sobre el mismo (usando una micropipeta) 200 µl de clorobenceno anhidro.

Como en el caso de las células de 1ª Generación, el proceso de curado de las muestras se realiza a 100 °C durante 10 minutos, usando un horno estufa.

Finalmente, las PSCs fueron almacenadas en un desecador al vacío para evitar su degradación.

### 3.2.2.3 Deposición de los contactos traseros por pulverización catódica (“sputtering”)

Para crear el patrón de deposición de los contactos traseros de las PSCs, se siguió un proceso específico. En primer lugar, se fabricaron pantallas (ver Figura 51) utilizando el láser pulsado sobre láminas de alpaca [86].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

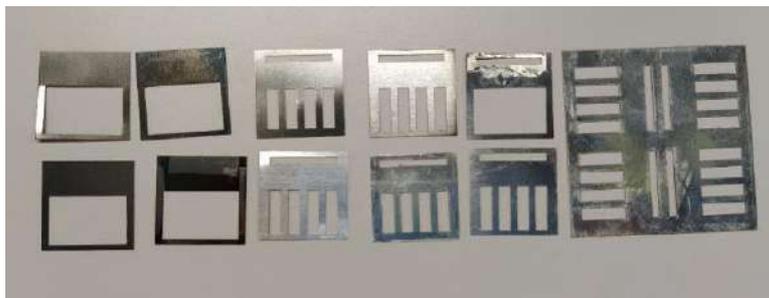


Figura 51: Distintas configuraciones de máscaras hechas por ablación con el láser pulsado sobre láminas de alpaca.

A continuación, estas pantallas se colocan sobre los dispositivos, teniendo cuidado que las aperturas quedaran encima de sus correspondientes zonas activas, es decir, 4 electrodos sobre la capa de HTM y un electrodo común en la capa de FTO.

Tal y como se puede ver en la Figura 52, la deposición de los contactos de plata, de aproximadamente 80 nm de grosor, se realiza utilizando los siguientes parámetros:

- Distancia de trabajo entre la muestra y el blanco de plata: 35 mm.
- Corriente: 34 mA.
- 5 ciclos de 200 segundos de deposición cada uno.

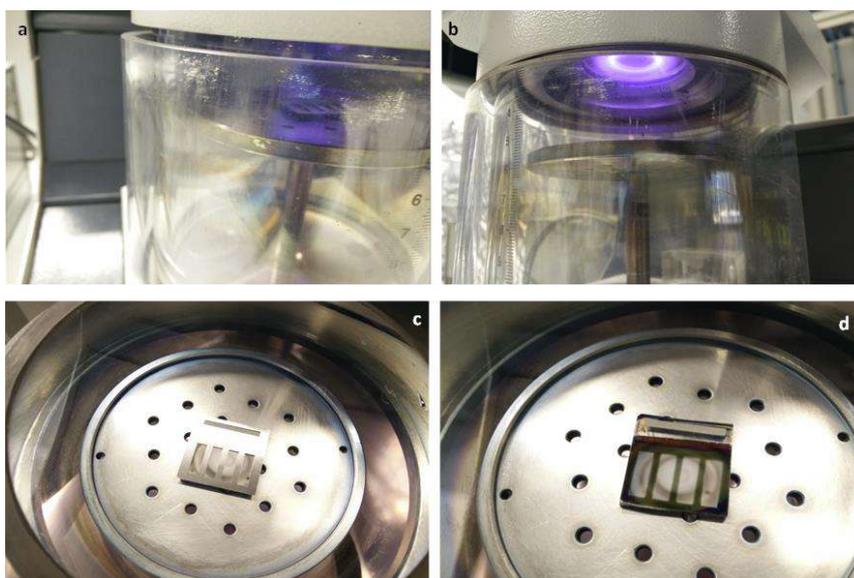


Figura 52: Muestra con pantalla siendo metalizada por sputtering con blanco de plata (a), plasma de argón concentrado por el magnetrón encima del blanco de plata (b), muestra metalizada con la pantalla de alpaca aún puesta (c) y ya sin la pantalla (d).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKeT02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

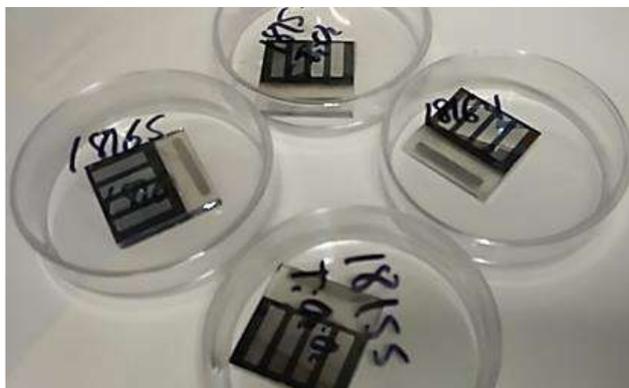


Figura 53: Células Solares de Perovskita de 2ª Generación recién fabricadas.

Aunque los estudios de caracterización realizados en esta generación de células se explicarán en detalle en el Apartado 4, es fundamental resaltar que estas PSCs permitieron llevar a cabo mediciones de caracterización eléctrica. La apariencia general de esta generación de PSCs se puede observar en la Figura 53.

### 3.2.3. 3ª Generación de células solares basadas en perovskitas

La 3ª Generación de PSCs se inspiró en los trabajos de Pei Jiang et al. [87], Fangie Li et al. [88], quienes desarrollaron PSCs de tipo HTM-free, dotados con un contraelectrodo a base de grafito. En nuestro caso, dicho contraelectrodo, se depositó con técnicas de laminación de modo que, además de actuar como material transportador de huecos y contraelectrodo, también sirve como material encapsulante, con el fin de obtener un dispositivo más robusto y estable

El trabajo de Yu et al. [89] fue especialmente influyente para el desarrollo de la pasta de carbono que lleva nuestro contraelectrodo, pues en él se indica cómo habían usado una tinta conductiva comercial de carbono en tereftalato de polietileno (PET), producida por la empresa japonesa JUJO, la cual, una vez seca, mezclaron con clorobenceno para producir una pasta que luego depositaron sobre las capas de perovskita utilizando técnicas de doctor blade, obteniendo eficiencias del 13,52%.

Tintas conductivas a base de carbono similares a las fabricadas por JUJO emplean, como elemento aglomerante, fluoruro de polivinilideno  $-(C_2H_2F_2)_n-$  o PVDF (un ejemplo es el KF Polymer, de Kureha), mezclas de PVDF y poli(metacrilato de metilo) (PMMA) disueltas en N-metil-2-pirrolidona (NMP) [90], dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), dimetil sulfóxido (DMSO) [91] e incluso agua [92]. De todas estas opciones, nos decantamos por el uso del PVDF, debido a su estabilidad electroquímica y mecánica [93], [94].

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

En cuanto al tipo de carbono a utilizar, seguimos el trabajo de C. Phillips et al. [95], en el que demostró una mejora significativa en la conductividad de las tintas basadas en grafito si se les añade negro de carbono.

Por último, para mejorar la uniformidad de la capa de perovskita sobre la cual el electrodo va depositado, se le añadió también una subcapa que, además de grafito y negro de carbono, va enriquecida con MAI, siguiendo los trabajos de Yu et al. [89].

La arquitectura elegida para la fabricación de los dispositivos de tercera generación fue tal y como se puede ver en la Figura 54.

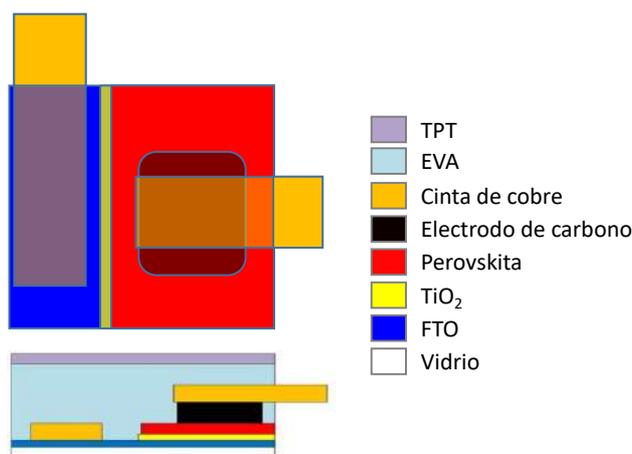


Figura 54: Diagrama en planta y perfil de la arquitectura de las células solares de perovskita de 3ª Generación.

En la Figura 55 se puede ver los distintos pasos que conlleva la fabricación de las células solares basadas en capas delgadas de perovskita de 3ª Generación, así como los equipos que son necesarios en cada paso.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKeT02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

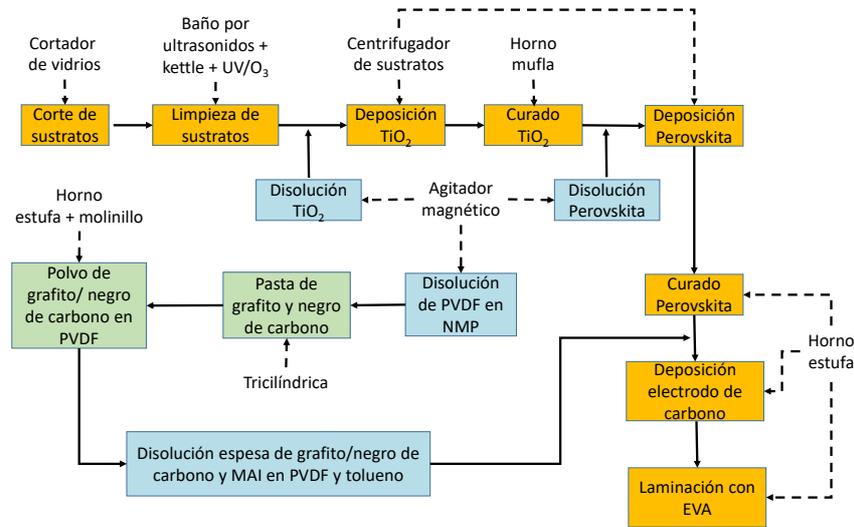


Figura 55: Diagrama del proceso de fabricación de células de perovskita de 3ª Generación, indicando los pasos necesarios y los equipos utilizados.

En resumen, la preparación de este tipo de dispositivos consta de dos etapas claramente diferenciadas. La primera etapa se centra en la preparación de la pasta de grafito, negro de carbono y MAI en PVDF, que se va a utilizar para crear el electrodo. La segunda es la propia fabricación de la célula de perovskita, siguiendo el mismo método de fabricación que en las PSCs de 2ª Generación, obviamente sin la capa HTM ni el electrocodo de plata depositado por “sputtering”, pero añadiendo con técnicas de laminación el nuevo electrodo de carbono.

### 3.2.3.1 Preparación de la pasta de grafito, negro de carbono y MAI en PVDF

El PVDF es un fluoropolímero termoplástico que se encuentra comercialmente en forma de polvos de grano extremadamente fino. El PVDF se caracteriza por tener un punto de fusión relativamente alto, una elevada resistencia mecánica (incluso a altas temperaturas), química, a la radiación ultravioleta, a la hidrólisis y muy baja conductividad térmica. Es decir, se trata de un polímero muy poco reactivo [96]. Como consecuencia, este termoplástico sólo es soluble en disolventes polares tales como el DMF, el DMSO o el gamma-butirolactona ( $C_4H_6O_2$  o GBL). Esto significa que, para poder utilizarlo como material aglomerante en la elaboración de tintas conductivas compatibles con su uso sobre capas delgadas de perovskita (y por lo tanto, que necesariamente tengan una naturaleza no polar), es preciso buscar la manera de mezclar adecuadamente este material con los polvos conductivos sin utilizar disolventes polares.

La solución que se encontró para preparar esta pasta comienza con la creación de una disolución en un vial de 7 ml que contiene PVDF (polvo Kureha KF W#1700) en DMSO (Sigma Aldrich 276855) al 15% en peso (%Wt), mezclando 1,008 g de PVDF en 5 ml de DMSO. Para mezclar los componentes, se inicia el proceso usando una espátula y, posteriormente, se emplea un agitador magnético configurado a 300 rpm durante 5 minutos. A continuación, la mezcla se transfiere a un agitador magnético calefactado, donde se continúa agitando durante 60 minutos a 75 °C y 450 rpm. Cabe señalar que, tan pronto como

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

el PVDF entra en contacto con el DMSO, se forma una dispersión blanquecina, que se asemeja a una aspirina disuelta en agua. A medida que se calienta, esta dispersión se espesa gradualmente hasta gelificar, adquiriendo un tono amarillento claro.

Posteriormente, en un vaso de precipitados, se mezclan 4,875 g de la disolución de PVDF en DMSO mencionada anteriormente, 9,098 g de grafito (Graphite powder SC 20 OS, Graphite Kropfmühl GmbH), y 3,534 g de negro de carbono (Conductex SC Ultra, Birla Carbon), lo que resulta en una mezcla total de 18,184 g (con una composición de 28% de PVDF, 52% de DMSO, 20% de grafito y 9% de negro de carbono, en términos de peso). Para acomodar esta cantidad de polvo conductor en la mezcla, se agregan 20 ml adicionales de DMSO, lo que ajusta los porcentajes de peso final de los componentes de la mezcla a 2% de PVDF, 66% de DMSO, 23% de grafito y 9% de negro de carbono. Posteriormente, la mezcla se somete a un proceso de homogeneización en una tricilíndrica, realizando 5 pasadas, lo que da como resultado una pasta muy oscura y densa.

El siguiente paso consiste en evaporar el DMSO, para lo cual se esparce la pasta anteriormente creada sobre un vidrio utilizando una espátula, de modo que quede una capa lo más fina posible y, a continuación, se mete en una estufa durante siete horas a 130 °C (ver Figura 56 a). Finalmente, se raspa el producto seco del vidrio con una espátula de acero y se coloca la mezcla en un molinillo de café, para pulverizarla (ver Figura 56 b y c).

Tras este proceso, con todo el DMSO evaporado del polvo, se obtiene una mezcla formada por PVDF:Grafito:Negro de carbono con porcentajes en peso 6:68:26%. Esto significa que el 94% del peso total corresponde a los polvos conductivos, y que el pequeño porcentaje de PVDF se encuentra adecuadamente distribuido.



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Figura 56: (a) Aglomerado de PVDF con Grafito y Negro de carbono en DMSO, esparcido sobre un vidrio y listo para ser puesto en la estufa. Mezcla de PVDF seco con Grafito y negro de carbono antes (b) y (c) después de haber sido pulverizado en un molinillo de café.

Para preparar la pasta de grafito, negro de carbono y MAI con PVDF en clorobenceno, se sigue un procedimiento específico. En un vaso de precipitados de pequeño tamaño, se combinan 1,043 g del polvo conductivo preparado siguiendo las indicaciones mencionadas en los párrafos anteriores, junto con 0,241 g de MAI (Sigma Aldrich 793493), y se añaden 4 ml de clorobenceno (Sigma Aldrich 284513). La mezcla se agita meticulosamente durante 5 minutos utilizando una espátula, lo que resulta en una pasta con una composición de aproximadamente 21,7% de polvos conductivos, 0,9% de PVDF y 77,4% de clorobenceno en términos de peso. Es importante destacar que, aunque la apariencia de la pasta no resulta muy cohesiva, los distintos componentes del soluto parecen quedar adecuadamente dispersos en el disolvente. Finalmente, esta mezcla se cubre y se deja reposar hasta que sea requerida para su uso.

### 3.2.3.1 Fabricación del dispositivo

La fabricación del dispositivo propiamente dicho, comienza con el corte, la limpieza y secado de los sustratos de vidrio recubiertos con FTO, tal y como se hizo para la 2ª Generación de células, añadiéndose una nueva etapa de limpieza después del secado de muestras con N<sub>2</sub>, la cual utiliza un limpiador de sustratos por luz ultravioleta y ozono. Con esto se consigue eliminar cualquier residuo orgánico que pudiera quedar de la superficie de las muestras [97], a la vez que ayuda a reducir la recombinación de portadores en las superficies tratadas [98], [99].

La deposición de la capa transportadora de electrones, así como de la capa de perovskita se realiza siguiendo los procedimientos indicados para las células de 2ª Generación (ver apartado 3.2.2).

Después de este paso, se procede a la deposición del electrodo a base de carbono sobre la capa de perovskita. Para ello, se utiliza una pequeña cantidad de pasta aplicada con una espátula, con especial cuidado de evitar que caiga sobre la zona de FTO, intentando que ésta quede lo más fina y homogéneamente posible sobre la capa de perovskita. Durante este proceso, se evita ejercer demasiada presión para no dañar la capa de perovskita. Posteriormente, las muestras se introducen en una estufa, donde se someten a un tratamiento térmico de 30 minutos a 100 °C, con el propósito de evaporar el clorobenceno (ver Figura 57). Como resultado, los electrodos, una vez secos, presentan un contenido de polvos conductivos del 69,1% en peso.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

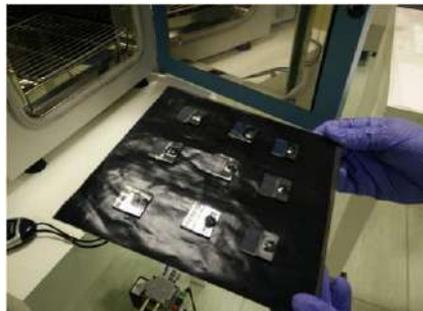


Figura 57: Imagen que muestra un lote de células con los electrodos de carbón recién depositados, a punto de ser introducidos en una estufa para eliminar el clorobenceno.

Para completar el dispositivo, se aplica un método inspirado en la técnica comercial de laminación de módulos fotovoltaicos: Sobre cada muestra, se coloca una lámina de EVA con cintas de cobre preensambladas dispuestas según se indica en la Figura 58 (izquierda), de modo que un extremo de la cinta de cobre se conectara al electrodo de carbón (que previamente se había depositado y curado), mientras que el otro extremo se posiciona sobre la zona donde se había preservado el FTO. Para completar el encapsulado, añadimos una hoja de lámina “back sheet” compuesta por un sándwich de PVDF-PE’T-PVDF comercial (Dymat® KL 80/250, de coveme) sobre cada muestra, y luego aseguramos este sándwich con cinta Kapton, como se muestra en la Figura 58 (derecha).

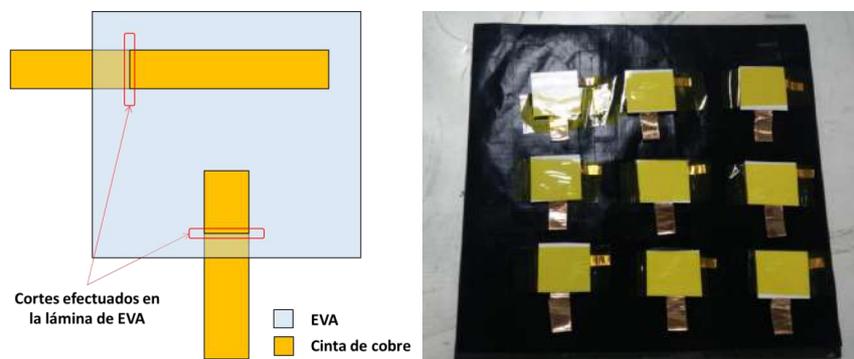


Figura 58: Izquierda: Esquema que muestra la disposición de las cintas de cobre pegadas sobre la lámina de EVA. Derecha: Lote de células listas para encapsular.

Finalmente, se coloca una placa de acero sobre el conjunto de dispositivos con el propósito de aplicar una presión uniforme durante la última etapa del proceso térmico. Esta fase tiene como objetivo fundir el EVA, no solo para asegurar las cintas de cobre en sus posiciones asignadas, sino también para que, junto con el “back sheet”, actúe como material de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

encapsulación. El proceso térmico tiene lugar en un horno estufa a 100 °C durante 165 minutos para tener en cuenta la inercia térmica de la placa de acero. Una vez finalizado el proceso de laminado térmico, se permitió que los dispositivos se enfriaran durante otros 125 minutos antes de retirar la placa de acero. Los dispositivos recién fabricados se pueden observar en la Figura 59.

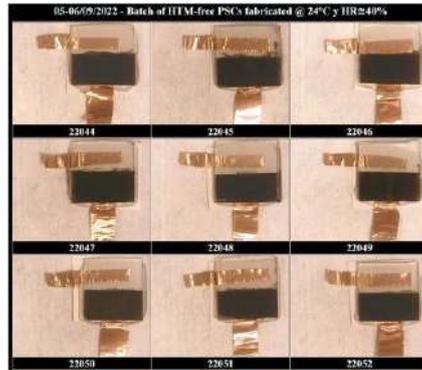


Figura 59: Células Solares de Perovskita de 3ª Generación recién fabricadas.

La 3ª Generación de PSCs marca un avance sustancial en comparación con sus predecesoras, pues da lugar a unos dispositivos muy robustos y completamente encapsulados, lo que no solo preserva su integridad, sino que también les aporta protección contra elementos dañinos. Lo más notable de esta generación es su arquitectura innovadora, que lleva integrada los componentes necesarios para el transporte de los electrones foto-generados. Esta característica simplifica considerablemente el proceso de caracterización eléctrica de los dispositivos, lo que es fundamental para evaluar su rendimiento y eficiencia.

### 3.3 Desarrollo de tintas y aglomerados conductivos

En este apartado se hará una breve descripción de la segunda línea de investigación desarrollada en el marco de esta tesis doctoral, centrada en la fabricación de tintas conductivas que fueran compatibles con su deposición sobre capas delgadas de perovskita, inicialmente utilizando técnicas de impresión por serigrafía (o “screen printing”) y, más adelante, técnicas de laminación, como las que se utiliza comercialmente en la fabricación de módulos fotovoltaicos. Estas tintas conductivas se elaboraron mediante diversas combinaciones de materiales y métodos, cuyos resultados se detallan en los siguientes apartados.

#### 3.3.2 Tintas conductivas con grafito y epoxi como elemento aglutinante.

Las primeras tintas conductivas empleadas en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos se basaban en la creación de tintas saturadas con polvos conductivos. Estas tintas, que podían ser impresas mediante serigrafía, se obtenían a partir de la combinación de grafito (Graphite

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

powder SGA 20 99,9 de M. Graphite Kropfmühl Gmb) como elemento conductivo, epoxi (Epoxy resin SR 8500 / hardener SZ 8525 de Sicomin Epoxy System) como elemento aglomerante y tolueno (Toluene Puriss, 32249 Sigma-Aldrich) como elemento disolvente, en un porcentaje en peso (wt%) 30/58/10%.

El procedimiento de mezcla seguido para la elaboración de estas tintas conductivas se divide en tres etapas. En una primera etapa se mezcla durante 10 minutos la resina y la mayor parte del grafito, agitando constantemente utilizando un agitador de varilla. En una segunda etapa, también de 10 minutos, sin dejar de remover, se va añadiendo el resto del grafito a la mezcla junto con el disolvente (inicialmente tolueno). Finalmente, en la tercera etapa, se incorpora el endurecedor a la mezcla, momento a partir del cual, sin parar de agitar la mezcla, se realizan impresiones de tinta cada 5 minutos usando la impresora por serigrafía. Finalmente, las muestras impresas son curadas durante 10 minutos a 100°C en un horno estufa.

No se pudo hacer medidas de resistividad volumétrica de los contactos depositados por carecer, en ese momento, de pantallas de serigrafía con un patrón de impresión que cumpliera con la geometría (50:1) necesaria. Sin embargo, sí se pudo imprimir contactos geoméricamente iguales, utilizando el polvo conductivo y el aglomerante indicado, pero cambiando el tipo de disolvente utilizado en la mezcla. Para ello se utilizó varios disolventes, con el fin de estimar cuál de ellos era capaz de producir contactos más conductivos. Dichos disolventes fueron; tolueno, clorobenceno, DMF y NMP (1-Methyl-2-pyrrolidinone anhydrous, 328634 Sigma-Aldrich). El resultado de las medidas de resistencia de los diferentes contactos depositados se presenta en la Tabla 1:

*Tabla 1: Resistencias medidas en los contactos depositados vía screen printing.*

Tiempo (minutos)	Toluene (kΩ)	Clorobenceno (kΩ)	DMF (kΩ)	NMP (kΩ)
5	142,79	201,01	120,21	153,10
10	395,73	459,83	166,93	165,75
20	447,89	380,88	298,32	366,27
30	1632,20	947,15	273,85	364,18

Podemos observar cómo los mejores resultados son aquellos que se depositan en tiempos más cortos (desde que se añade el endurecedor a la mezcla). Además, los disolventes con mayor punto de ebullición, como el DMF o NMP, parecen estabilizar las tintas, permitiendo prolongar su tiempo de uso (es decir, el tiempo desde que se añade el endurecedor al epoxi, hasta que se usa la tinta para su impresión). Sin embargo, comprobamos que no es posible utilizar sobre capas de peorvskita tintas conductivas que lleven disolventes polares como el DMF o el NMP ya que rompen su estructura cristalina.

**3.3.3 Tintas conductivas con distintos tipos de polvos conductivos (grafito, aluminio, níquel y cobre), epoxi como elemento aglutinante y disolventes no polares.**

Pare la elaboración de este segundo tipo de tintas conductivas nos centramos en el uso de un solo disolvente no polar (el tolueno), la resina epoxi que había disponible, y se fue variando el tipo de polvos conductivos utilizado, tal y como se muestra la Tabla 2.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Tabla 2: Polvos conductivos utilizados en las pruebas.

Polvo conductivo	Tamaño máximo de partícula (µm)	Pureza (%)
Graphite powder 282863 Sigma-Aldrich	<20	n/a
Graphite powder SGA 20 OS. Graphite Kropfmühl GmbH	<50	99.9
Graphite powder SC20OS. Graphite Kropfmühl GmbH	<60	99
Graphite powder SC20OS. Graphite Kropfmühl GmbH / Ferrocene F408 98%. Sigma-Aldrich	<60 / n/a	99 / 98
Graphite powder FP 99,5. Graphite Kropfmühl GmbH]	<75	99.95
Aluminium (20093), 99%, powder, 200 mesh, ACROS Organics™	<75	99
Aluminium (11010) powder fine, >93%. Sigma-Aldrich	n/a	93
Nickel (266981) powder. <50µm, 99.7% trace metals basis. Sigma-Aldrich	<50	99.7
Copper (357456) powder (dendritic). <45µm, 99.7% trace metals basis. Sigma Aldrich	<45	99.7

Para la fabricación de estas tintas se contó con el uso de un molino de tres ejes o tricilíndrica (ver Figura 60 (b)). Para la impresión de los contactos se contó con pantallas de impresión para serigrafía expresamente fabricadas con patrones de impresión de geometría 50:1 (L:W), de forma que se pudieran obtener valores de resistividad volumétrica en los mismos (ver Figura 60 (d)).

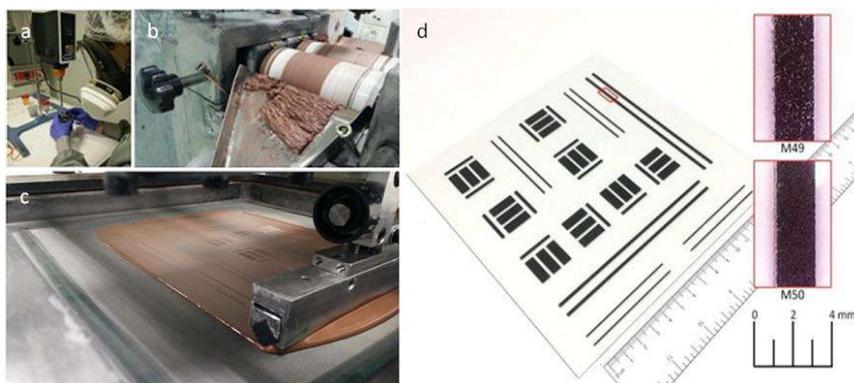


Figura 60: Tinta siendo mezclada utilizando el agitador de varilla (a) y el molino de tres ejes (b). Contactos siendo impresos utilizando la impresora de serigrafía (c). Contactos depositados y curados, mostrando los patrones de impresión y primeros planos de electrodos impresos con distintos tipos de tintas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por:	Fecha
CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Se prepararon múltiples tintas conductivas utilizando la fórmula base mencionada en la sección anterior, que especifica las cantidades de polvos conductivos, resina y tolueno en peso. Sin embargo, se mantuvo la flexibilidad para experimentar con la variedad de polvos conductivos que se detalla en la Tabla 2. Los mejores resultados de estas variaciones se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Resumen con los mejores resultados obtenidos en las pruebas de tintas, junto con sus recetas correspondientes.

Polvo conductivo	$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Receta (wt%)		
		Conductor	Resina	Tolueno
Graphite powder SGA 20 OS.	3,31	36,2	54,1	9,7
Aluminium 20093	3,40	70,4	25,6	4,0
Nickel 266981	6,26	68,4	26,9	4,7

Como se puede ver, al contrario de lo esperado, la introducción de polvos conductivos de tipo metálico y que, por lo tanto, tienen conductividades y densidades aparentes más altas que las del grafito, no redundó en una mejora significativa de la resistividad de los contactos depositados. De aquí puede deducirse que el problema de las tintas pueda estar en la elección de aglomerante, en nuestro caso el epoxi, que no se evapora en cantidad suficiente cuando los contactos impresos son curados a 100°C. De hecho, hicimos la prueba de recocer los contactos en la estufa durante 30 minutos a 300°C y obtuvimos resistividades extraordinariamente bajas, tal y como se puede ver en la Tabla 4. Sin embargo, esta temperatura de curado es incompatible con su uso sobre sustratos de perovskita, por lo que no puede ser utilizada para proveer contactos traseros a las PSCs.

Tabla 4: Resultados obtenidos tras recocer los contactos a 300 °C durante 30 minutos.

Polvo conductivo	$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Receta (wt%)		
		Conductor	Resina	Tolueno
Nickel 266981	0,02	68,4	26,9	4,7
Copper 357456	$1,02 \times 10^{-3}$	78,7	17,8	3,5

### 3.3.4 Tintas con grafito y colodión como elemento aglutinante

El colodión es una disolución viscosa que se utiliza desde 1846 y que principalmente se usa en pinturas y barnices para producir recubrimientos con un alto nivel de adherencia y una alta velocidad de secado [100], [101]. El colodión se puede obtener disolviendo nitrato de celulosa en una mezcla de éteres y alcoholes en una proporción de volumen de aproximadamente 3:1, respectivamente [102], [103]. Por otra parte, los éteres, en particular el éter etílico, se utilizan como antidisolvente, es decir, como reactivo que se aplica durante

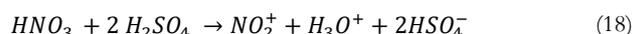
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

la etapa de tratamiento de lavado (método de deposición en un solo paso mediante “spin coating”) para producir finas capas de perovskita [104]–[106]. Si unimos estos dos conceptos, se propuso la hipótesis de que el colodión podría servir como como aglutinante alternativo al epoxi, con el fin de producir tintas de serigrafía compatibles con la perovskita.

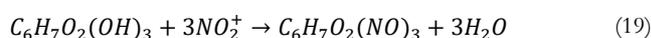
Para la producción de la disolución de colodión se precisa primero sintetizar nitrato de celulosa o nitrocelulosa. Muchos factores determinan la reacción de nitración requerida para producir este compuesto a a partir de celulosa, desde la temperatura a la que ocurre la reacción hasta la concentración de los ácidos involucrados, pasando por su contenido en agua en los mismos [107].

Las reacciones químicas involucradas en la síntesis de nitrocelulosa son:

Síntesis del agente nitrante  $\text{NO}_2^+$



Nitración de celulosa



Las reacciones para la producción de nitrocelulosa se llevan a cabo en un vaso de precipitados al que se le introduce una mezcla de Ácido Sulfúrico concentrado, ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%) y Ácido Nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ , 70%). A esta mezcla de ácidos se le llama “Mezcla Nitrante”. El vaso de precipitados a su vez se pone, sin cubrir (al baño maría) dentro de otro recipiente con agua y hielo. Esto se hace para controlar la temperatura de la reacción. Cuando la mezcla nitrante alcanza los  $21^\circ\text{C}$  [108], se sumerge una muestra de 5 gramos de algodón comercial, como fuente de celulosa y se deja en remojo. Transcurridos 20 minutos, la temperatura de la muestra, convertida ya en nitrocelulosa, baja a  $12^\circ\text{C}$ , pudiendo retirarse con cuidado del vaso de precipitados. Los residuos ácidos ( $\text{HSO}_4^-$ ) unidos a la nitrocelulosa se neutralizan empleando un procedimiento de lavado secuencial que alterna siete vasos, teniendo en los cinco primeros una disolución de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 1 molar (1 M) y en los dos últimos agua desionizada ( $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ), mientras se monitoreaba el pH después de cada lavado. Esta fase finaliza cuando el pH medido en los vasos de lavado se observa que es neutro. Finalmente, la muestra de nitrocelulosa se exprime para eliminar el exceso de líquido, se extiende lo más finamente posible y se introduce en un desecador durante 24 horas, para obtener un producto altamente deshidratado que se quema de forma explosiva en contacto con una llama (ver Figura 61 a).

Se siguió un procedimiento sistemático para desarrollar colodión compatible con perovskita, partiendo de la receta original que implica nitrato de celulosa (NC) en éter etílico (DE) y etanol ( $\text{EtOH}$ ) [103]. Se buscó reducir el contenido de DE y  $\text{EtOH}$  en términos de porcentaje en peso y se exploraron varios antidisolventes comunes en la producción de perovskita, como clorobenceno (CB) y tolueno. Además, se consideró el uso de Butyl Diglicol (BDG), un glicol éter ampliamente empleado en la formulación de tintas con baja tasa de evaporación, para equilibrar el DE [109].

La Tabla 5 presenta las recetas de colodión que fueron sometidas a prueba. Estas recetas se elaboraron combinando 0,5 gramos de nitrocelulosa con la mezcla de solventes seleccionada,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

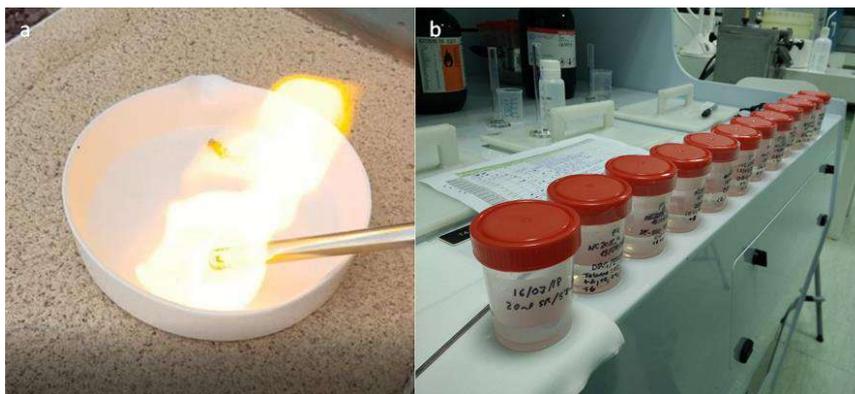
Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

agitando vigorosamente la mezcla en un vaso de muestras con tapa durante 2 minutos (ver Figura 61 b).

Tabla 5: Recetas de colodión realizadas en función del porcentaje en volumen (Vol. %) de los disolventes utilizados, indicando si el resultado de la mezcla fue una disolución adecuada.

Receta nº	DE	BDG	EtOH	CB	Tolueno	Resultado de la disolución
Original [103]	75,50		24,5	-	-	Ok
P2	74,36	-	25,64	-	-	Ok
P3	50,64	24,68	24,68	-	-	Ok
P4	-	75	25,00	-	-	Ok
P6	-	37,66	24,68	-	37,66	Ok
P8	-	75,00	-	25,00	-	Ok
P9	-	75	-	-	25,00	Ok
P10	-	74,03	12,98	12,99	-	Ok
P11	-	74,03	12,98	-	12,99	Ok
P12	37,66	37,66	-	24,68	-	Ok
P13	37,66	37,66	-	-	24,68	Ok
P14	14,72	14,72	9,64	-	60,92	No
P15	21,83	7,61	9,64	60,92	-	No
P16	19,91	19,91	4,63	-	55,55	No
P17	17,68	19,91	4,63	-	57,78	No
P18	19,91	19,91	4,63	-	55,55	No



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Figura 61: Imagen de la prueba de combustión realizada a una muestra de nitrocelulosa, mostrando una deflagración repentina (a) y de un conjunto de muestras de colodión (b)

Aunque se probaron diferentes recetas de tintas a base de colodión (o tintas-C), la que dio mejores resultados fue la que se prepara en cuatro etapas de mezclado: En la primera etapa, 21,6 g de polvos de grafito (Graphite powder SGA 20 OS. Graphite Kropfmühl GmbH) se mezclan con 59,14 ml de colodión, preparado según la receta P3 (ver Tabla 5), utilizando un agitador de varilla. En la segunda etapa se utiliza una tricilíndrica con el fin de darle cuatro pasadas. En la tercera etapa se utiliza nuevamente el agitador de varilla y se le agrega a la mezcla 47,04 ml de clorobenceno y 63,93 ml de tolueno. En la cuarta y última etapa se le vuelven a dar cuatro pasadas a la mezcla en la tricilíndrica, quedando la mezcla perfectamente homogeneizada.

Luego, se procede a imprimir contactos utilizando una relación de 50:1 sobre un sustrato de vidrio mediante una impresora de serigrafía. Estos contactos se dejan curar a temperatura ambiente durante un período de 24 horas. Como resultado, los contactos presentan una apariencia altamente uniforme, una excelente adherencia al vidrio, una resistividad en volumen ( $\rho$ ) de  $0,061 \Omega \cdot \text{cm}$  y una desviación estándar de tan solo  $0,006 \Omega \cdot \text{cm}$ .

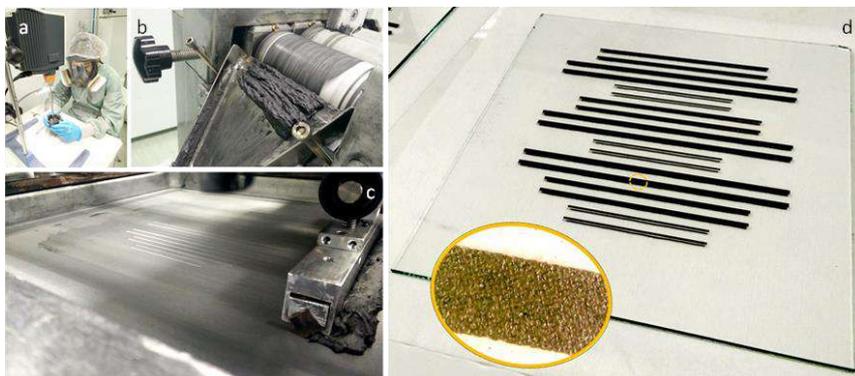


Figura 62: Imagen de una tinta siendo mezclada en el agitador de varilla (a), siendo homogeneizada en la tricilíndrica (b) y siendo utilizada en la impresora por serigrafía (c) para depositar contactos. Contactos impresos siguiendo el patrón 50:1 y curados (d).

Tabla 6: Resumen con los mejores resultados obtenidos en las pruebas de tintas realizadas hasta el momento, junto con sus recetas correspondientes.

Polvo conductor	Aglomerante	$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Receta (wt%)		
			Conductor	Aglomerante	Disolvente
Graphite powder SGA 20 OS	Epoxi	3,31	36,2	54,1	9,7
Aluminium 20093	Epoxi	3,40	70,4	25,6	4,0
Nickel 266981	Epoxi	6,26	68,4	26,9	4,7
Graphite powder SGA 20 OS	Colodión	0,061	13,0	25,4	61,6

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por:	Fecha
CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Lamentablemente, y en marcado contraste con los resultados prometedores anteriores, la tinta derivada de la disolución de colodión no cumplió con el objetivo principal perseguido, que era su compatibilidad con la perovskita. Cuando se aplicó la tinta a un sustrato previamente recubierto con una capa de perovskita, se observó que esta capa de perovskita se deterioró rápidamente, llegando a degradarse por completo en tan solo unos segundos, como se puede apreciar en la Figura 63.

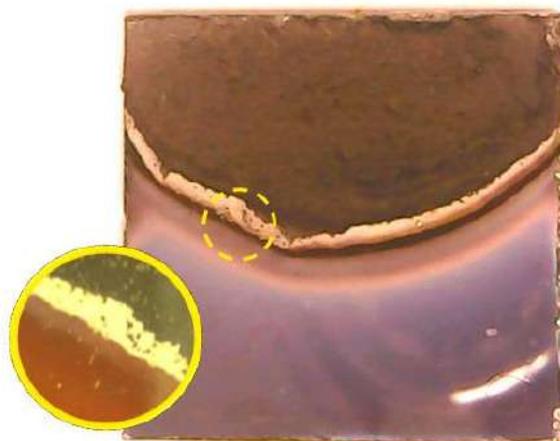


Figura 63: Imagen de un vidrio cubierto de perovskita de 25x25x2 mm con detalles microscópicos que muestran un área dañada en el borde donde se extendió la tinta.

### 3.3.5 Tintas con grafito y mezcla de epoxi y colodión como elementos aglutinantes

En este estudio, se intentó determinar qué cantidad de colodión podía mezclarse con epoxi, de manera que el resultado obtenido fuera un aglutinante que no atacara a las capas de perovskita. Tras varias pruebas, se pudo comprobar que el porcentaje en peso máximo de colodión estaba en torno al 5% (95:5 % epoxi:colodión).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

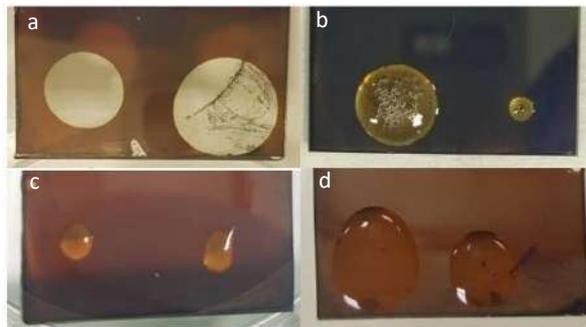


Figura 64: Imágenes de mezclas de epoxi y colodión probadas sobre un sustrato cubierto por perovskita en las siguientes proporciones en peso w% de Epoxi:Colodión: (a) 50:50%, (b) 75:25%, (c) 90:10% y (d) 95:5%.

La tinta propiamente dicha se prepara con 6,175 g del aglutinante epoxi:colodión y 5,161 g de polvos de grafito, mezclando inicialmente a mano y luego dándole 5 pasadas a la mezcla, utilizando la tricilíndrica. A los 8,054 g que se recuperan de la tricilíndrica, se les añaden 0,2 ml de endurecedor y 1,46 ml de tolueno para completar la mezcla, la cual se agita a mano, utilizando una espátula.

Es importante señalar que, para mejorar las posibilidades de que la tinta finalmente no dañara las capas de perovskita, la cantidad de endurecedor a utilizar en esta ocasión no es la recomendada por el fabricante, que es un 80:20 % en peso de epoxi:endurecedor. En su lugar, se usa un porcentaje en peso de 95:5 %. Por esta misma razón, tras la impresión por serigrafía de los contactos, es necesaria la introducción de un ciclo térmico de curado de los mismos, para lo cual se utiliza una estufa a 100°C durante 10 minutos.



Figura 65: Imágenes tomadas durante la mezcla e impresión de la tinta, depositando contactos sobre sustratos de vidrio para medir su resistividad volumétrica (a) y sobre sustratos de vidrio recubiertos de perovskita para evaluar su efecto en la misma (b).

La resistividad volumétrica promedio medida en los contactos impresos fue de 2,282  $\Omega \cdot \text{cm}$ , con una desviación estándar de 1,621  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Estos contactos, impresos y curados sobre capas delgadas de perovskita, aparentemente no las dañaron, tal y como se puede ver en la Figura 65 (b). Sin embargo, como se puede ver en la Tabla 7, la resistividad obtenida apenas si

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKeT02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

mejoró los valores obtenidos con otras recetas de resina epoxi (si acaso hay una cierta mejora en cuanto a su uniformidad).

*Tabla 7: Resumen con los mejores resultados obtenidos en las pruebas de tintas realizadas hasta el momento, indicando su compatibilidad con la perovskita y sus recetas correspondientes.*

Polvo conductor	Aglomerante	$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Compatible PK	Receta (wt%)		
				Conductor	Aglomerante	Disolvente
Graphite powder SGA 20 OS	Epoxi	3,31	Sí	36,2	54,1	9,7
Aluminium 20093	Epoxi	3,40	Sí	70,4	25,6	4,0
Nickel 266981	Epoxi	6,26	Sí	68,4	26,9	4,7
Graphite powder SGA 20 OS	Colodión	0,061	No	13,0	25,4	61,6
Graphite powder SGA 20 OS	Epoxi:Colodión	2,28	Sí	38,6	41,5	19,9

Tras evaluar detenidamente estos resultados, se tomó la decisión de poner fin a esta línea de investigación. El motivo principal de esta conclusión radica en la necesidad de sintetizar nitrocelulosa, un proceso que no solo agrega un nivel significativo de complejidad, sino que también conlleva riesgos considerables en términos de seguridad.

### 3.3.6 Tintas con grafito y mezcla de epoxy y EVA como elementos aglutinantes

Como alternativa al uso del colodión en mezclado con epoxi, se investigó un aglomerante compuesto por resina epoxi y una disolución de polímero etil-vinil acetato ( $(\text{C}_2\text{H}_4)_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_m$  o EVA) en tolueno anhidro. La razón para seleccionar este polímero fue porque se ha utilizado con éxito como agente encapsulante para preservar las capas de perovskita de la degradación debido a la exposición ambiental [110].

El EVA en solución de tolueno, que por simplicidad se llamará “EVATol” de ahora en adelante, se prepara mezclando pequeños trozos de una lámina de EVA comercial (Encapsolar PC-135 A, comprado a Stevens Urethane) con tolueno anhidro (Toluene anhydrous, 99.8%, 244511 Sigma-aldrich) en una proporción de porcentaje en peso (wt%) de 25:75, utilizando un agitador magnético calefactado durante 24 horas a 450 rpm y 100°C. Es importante tener en cuenta que, una vez que se deja que esta mezcla alcance temperatura ambiente, se transforma en gel con bastante rapidez. Sin embargo, poniéndola nuevamente durante 15 minutos a 100 °C y removiendo, ésta se puede volver a licuar.

Al combinar la resina epoxi (Epoxy resin SR 8500 de Sicomin Epoxy System) y el EVATol en una proporción del 50% en peso, utilizando una espátula y un vaso de precipitados, se puede observar que ambos compuestos se fusionan rápidamente, formando una masa gelatinosa que solo puede licuarse mediante la adición de cantidades sustanciales de tolueno. Dado que el tolueno es parte intrínseca del EVATol, se llevó a cabo un proceso de prueba y error para lograr una disolución estable, es decir, que se mantuviera en estado líquido, reduciendo paulatinamente la cantidad de epoxi en la mezcla. Esta estabilidad se alcanza mezclando epoxi y EVATol en una proporción de peso del 25% de epoxi y 75% de EVATol. Con esta mezcla se hicieron varias tintas, añadiendo polvos de grafito (Graphite powder SGA

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010      Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por:	Fecha
CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

20 OS, de Graphite Kropfmühl GmbH) y utilizando un nuevo método que combina dos tipos de mezclado: manual (utilizando un vaso de precipitados y una espátula de laboratorio) y mecánico (con cinco pasadas en la tricilíndrica).

Con estas tintas se depositaron contactos con geometría 50:1 sobre vidrio utilizando la impresora por serigrafía. Dado que en la formulación en esta ocasión tampoco utiliza endurecedor, los contactos impresos fueron curados en la estufa durante 30 minutos a 100°C.



Figura 66: Imágenes tomadas durante la preparación de la tinta (a), depositando contactos por serigrafía sobre sustratos de vidrio para medir su resistividad volumétrica (b).

Los valores más favorables de la resistividad volumétrica promedio, medidos en los contactos impresos, se lograron con la tinta cuya fórmula se detalla en la Tabla 8. En este caso, la resistividad volumétrica promedio fue de 2,364  $\Omega \cdot \text{cm}$ , con una desviación estándar de 1,052  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Sin embargo, como se observa en la mencionada Tabla 8, este resultado no representa una mejora sustancial con respecto a los valores obtenidos con otras formulaciones que también incorporaban resina epoxi.

Tabla 8: Resumen con los mejores resultados obtenidos en las pruebas de tintas realizadas hasta el momento, indicando su compatibilidad con la perovskita y sus recetas correspondientes.

Polvo conductor	Aglomerante	$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Compatible PK	Receta (wt%)		
				Conductor	Aglomerante	Disolvente
Graphite powder SGA 20 OS	Epoxi	3,31	Sí	36,2	54,1	9,7
Aluminium 20093	Epoxi	3,40	Sí	70,4	25,6	4,0
Nickel 266981	Epoxi	6,26	Sí	68,4	26,9	4,7
Graphite powder SGA 20 OS	Colodión	0,061	No	13,0	25,4	61,6
Graphite powder SGA 20 OS	Epoxi:Colodión	2,28	Sí	38,6	41,5	19,9
Graphite powder SGA 20 OS	Epoxy:EVATol	2,36	Sí	13,9	19,9	66,2

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

3.3.7 Pasta obtenida a partir de una mezcla de grafito y negro de carbono como materiales conductivos, PVDF como material aglomerante y tolueno como material diluyente.

Este estudio fue inspirado por los trabajos de Xingzhong Zhao et al [111], [112], en los cuales se desarrolló un electrodo trasero para las PSCs a partir de una suspensión de carbono comercial [111], que se modificó para depositarse sobre capas de perovskita mediante técnicas de Dr. Blade [112].

Suspensiones de carbono similares a la utilizada por Xingzhong Zhao et al se emplean en la fabricación de electrodos para baterías de litio. Estas suspensiones se obtienen mediante el uso de vehículos, que son sustancias que actúan como portadoras para los componentes de la suspensión. En este contexto, los aglomerantes como el fluoruro de polivinilideno (PVDF) [113] se mezclan con disolventes como el N-Metil-2-pirrolidona (NMP)[114][115]. El aglutinante ayuda a mantener los componentes de la suspensión de carbono unidos, mientras que el disolvente se utiliza para ajustar la viscosidad y facilitar la dispersión uniforme de los componentes en la suspensión.

En nuestro caso, implementamos un procedimiento para obtener un aglomerado de grafito y negro de carbono con PVDF en tolueno, a partir de una disolución de PVDF en NMP, obtenida siguiendo los estudios realizados por A. Bottino et al [116], en los que se analizan los parámetros de solubilidad del PVDF en 50 disolventes diferentes, teniendo además en cuenta el trabajo de Mengyuan Li et al [117], en el que se disuelve PVDF en DMF a temperatura. Este procedimiento ya ha sido explicado en la presente tesis, concretamente en el apartado 3.2.3.1.

Sin embargo, las pastas producidas por este procedimiento no resultaron ser lo suficientemente líquidas como para depositarlas utilizando el método del Dr. Blade. Por tanto, con el fin de depositar contactos cuyas propiedades eléctricas pudieran medirse, se ideó una técnica en la que se untan pequeñas cantidades de pasta sobre sustratos de vidrio, a lo largo de líneas rectas estrechas, a cuyos extremos previamente se ha pegado previamente cinta de cobre (Copper tape 1181, de 3M), tal y como puede verse en la Figura 67. Estos contactos fueron curados a 100°C durante 30 minutos en una estufa.

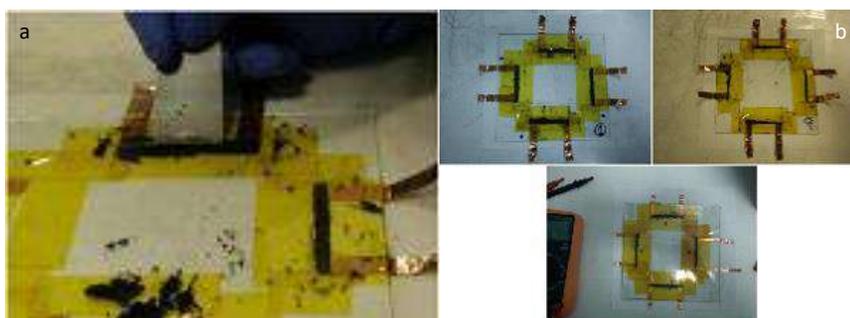


Figura 67: Imágenes tomadas durante la deposición de la pasta (a) y de tres muestras depositadas, con cuatro contactos cada una, listas para ser medidas (b).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

La resistencia promedio medida en dichos contactos fue de 214,64  $\Omega$ , con una desviación estándar de 148,79  $\Omega$ .

Es importante reseñar que la geometría de estos contactos no cumplía con el patrón 50:1 requerido por el estándar F1896, razón por la cual no fue posible obtener su resistividad volumétrica y, por tanto, tampoco fue posible compararlos en igualdad de condiciones con los contactos depositados con técnicas de impresión por serigrafía.

En cualquier caso, estos los resultados obtenidos son altamente prometedores, pues sugieren que, aunque aún es necesaria más investigación para encontrar una forma adecuada para depositar fina y homogéneamente la pasta desarrollada, el mero hecho de haber conseguido obtener contactos cuya resistencia se encuentra alrededor de tres órdenes de magnitud por debajo de la medida en contactos similares, impresos por serigrafía, utilizando resina epoxi y grafito (tales como los obtenidos en el apartado 3.3.2), sugiere que se ha encontrado por fin una vía adecuada para proporcionar contactos traseros a células solares de perovskita.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

## 4. Estudios de caracterización y resultados

En este proyecto de investigación, se llevaron a cabo una serie de análisis y estudios fundamentales con el fin de caracterizar las distintas capas depositadas en las PSCs. Estos análisis incluyeron estudios de cristalografía utilizando la técnica de difracción de rayos X, estudios morfológicos empleando tanto la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) como la microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), y análisis ópticos de estas capas mediante el uso de un elipsómetro espectroscópico. Estos estudios proporcionaron una comprensión profunda de las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de los materiales utilizados, lo que contribuyó significativamente al desarrollo y la mejora de estos dispositivos solares.

### 4.1 Estudios de cristalografía por rayos X

En primer lugar, se llevaron a cabo estudios de cristalografía por rayos X para determinar la estructura cristalina y la composición de los materiales presentes en las diversas capas de las células solares de perovskita.

Por lo tanto, para verificar la presencia de la fase perovskita en las láminas delgadas depositadas en vidrio bajo las condiciones establecidas en la sala limpia, se prepararon muestras específicas para este propósito. Estas muestras se prepararon utilizando la metodología desarrollada para la segunda generación de células fotovoltaicas (consulte la sección 3.2.2) y se llevaron al Servicio de Cristalografía por Rayos X del SEGAI.

El análisis de los difractogramas de las muestras de perovskita muestra coincidencias con las referencias 01-083-7582 y 01-083-7583 del ICSD (“Inorganic Crystal Structure Database”). Estos parámetros cristalográficos muestran fases destacadas en (110), (220) y (310), como se observa en la Figura 68. Esto sugiere la presencia de un sistema cristalino tetragonal con el grupo espacial  $I4cm$ , que es característico de la perovskita cristalizada.

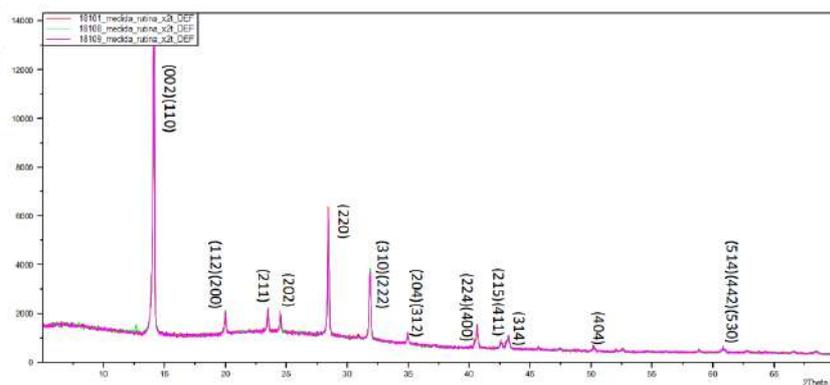


Figura 68: Difractograma de capa delgada de perovskita depositada sobre vidrio, con sus principales fases identificadas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Así mismo, para comprobar que las capas de TiO<sub>2</sub> depositadas con disolución de TTIP tenían el mismo tipo de cristalización que las obtenidas con la disolución comercial comprada a SOLARONIX, se llevaron muestras de vidrio con ambos materiales depositados, el de SOLARONIX siguiendo la metodología utilizada para las PSCs de 1ª Generación (ver apartado 3.2.1.2) y el de TTIP la desarrollada para las PSCs de 2ª Generación (ver apartado 3.2.2.1), al servicio de Cristalografía por Rayos X del SEGAI, observándose en los espectros de rayos X que ambas eran muy semejantes, presentando a 25° el pico de cristalización (101) de la anatasa [118].

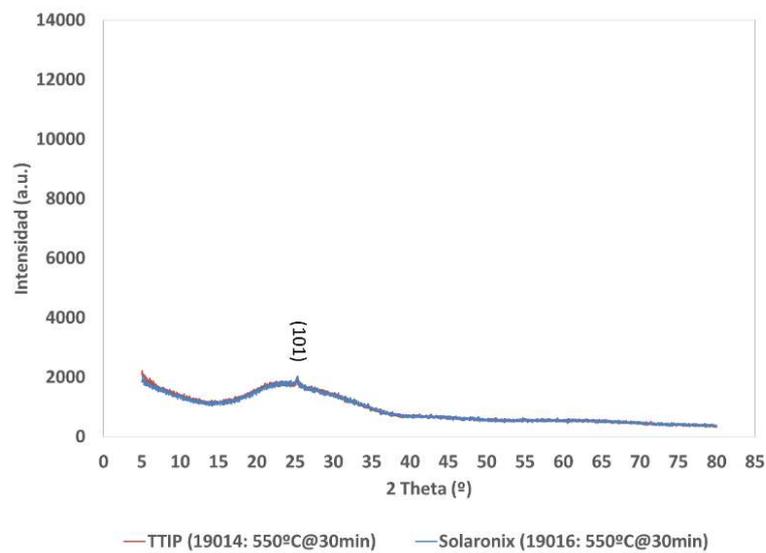


Figura 69: Difractograma de capa delgada de TiO<sub>2</sub> depositada y curada a 550 °C usando una disolución de TTIP (en rojo) y de SOLARONIX (en azul).

## 4.2 Estudio morfológico de las capas depositadas

Para evaluar la topología, la morfología, la uniformidad y el grosor de las capas depositadas, se utilizaron los equipos de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de microscopía de fuerza atómica (AFM). El SEM proporcionó imágenes de alta resolución que revelaron la superficie y la estructura de las capas, mientras que el AFM permitió analizar sus propiedades en la escala nanométrica, como grosor, rugosidad y textura superficial.

En primer lugar, se llevaron al SEM muestras de perovskita depositada sobre capas compactas de TiO<sub>2</sub> que, a su vez, habían sido depositadas sobre vidrios recubiertos por FTO. Ambas capas fueron fabricadas siguiendo la metodología desarrollada para la 1ª generación de células (ver apartado 3.2.1). De las imágenes obtenidas se pudo determinar que el espesor aproximado de la capa de FTO que recubría los vidrios utilizados estaba en torno a los 400 nm, que el de la capa compacta de TiO<sub>2</sub> depositada se acercaba a los 100 nm y que el de la capa de perovskita estaba en torno a los 1000 nm, tal y como se puede ver en la Figura 70.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

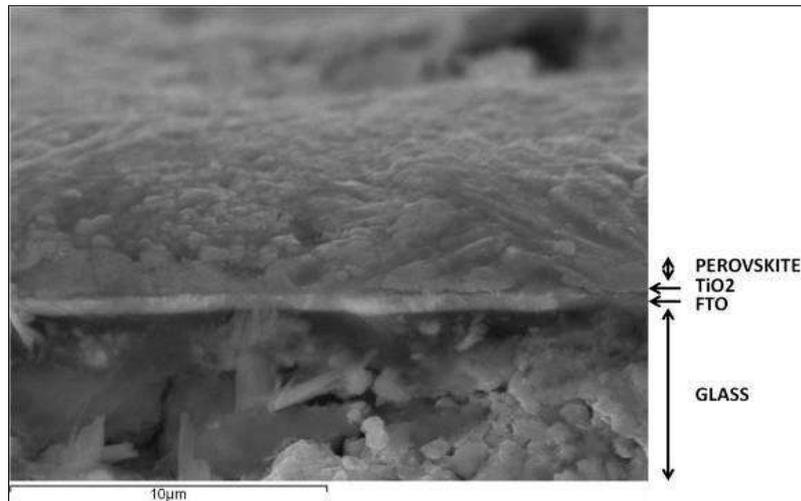


Figura 70: Vista en sección de la esquina izquierda de una muestra, con una inclinación de 7 grados y una ampliación de 600X, donde se identifican las capas y sus grosores aproximados

Este mismo tipo de muestra, desarrollada para la 1ª Generación de células se analizó con el AFM del SEGAI, con el fin de estimar con mayor resolución el grosor de la capa de perovskita depositada sobre la capa compacta de TiO<sub>2</sub>. Para ello se enmascaró con cinta adhesiva parte del sustrato (que, recordemos, en este caso estaba formado por vidrio/FTO/TiO<sub>2</sub>) antes de depositar la capa de perovskita de forma que, al retirar dicha cinta, cosa que se hace antes de curar dicha capa, quedara a la vista la zona interfacial TiO<sub>2</sub>/perovskita. Tal y como se puede ver en la Figura 71, el borde donde empieza la capa de perovskita muestra un recrecimiento que alcanza una altura de 1,120 micras y se extiende 14,216 micras hacia el interior de la misma. Sin embargo, a poco que nos alejamos de esta zona, el grosor de la capa de perovskita se estabiliza en torno a 0,449 micras.

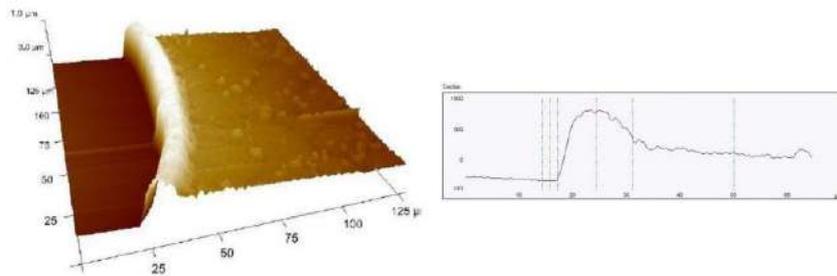


Figura 71: Imágenes del AFM. Arriba, imagen de la interfase entre las zonas de TiO<sub>2</sub> y perovskita. Abajo, diagrama de corte de la zona estudiada, mostrando las alturas medidas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Con el AFM también se pudo hacer una estimación del tamaño de las estructuras observadas en la Figura 71 que, como se puede ver en las zonas oscuras de la Figura 72, tienen una dimensión menor o igual a 5 micras y estar distribuidas a lo largo de toda la superficie. Este resultado es muy importante porque sugiere que la morfología de la capa de perovskita depositada, a nivel microscópico, presenta imperfecciones en la estructura cristalina de la capa, en forma de fisuras y agujeros, los cuales pueden resultar vías de recombinación de baja resistencia cuando esta capa se halle incorporada en la PSC.

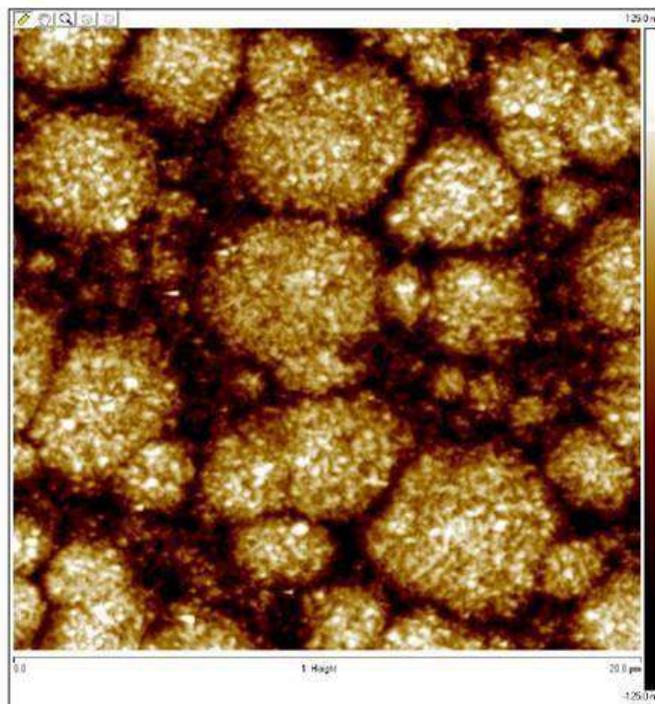


Figura 72: Imagen del AFM mostrando una zona central, es decir, alejada del borde, de una capa de perovskita fabricada según la metodología desarrollada para la 1ª Generación de PSCs.

Una vez desarrollada la metodología para la fabricación de células de perovskita de 2ª Generación, se volvieron a llevar muestras de capas delgadas depositadas al SEM, observándose que, por lo general, éstas tienen una morfología uniforme, con una superficie formada por granos, de un tamaño que oscila entre los 200 y los 350 nm, tal y como se puede ver en la Figura 73. Por otro lado, sólo pudo apreciarse defectos en forma de pinholes en los bordes de las capas estudiadas (que coincide con las zonas donde se realiza la manipulación de las muestras, tanto durante la fase de fabricación como en la fase de caracterización).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKeT02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

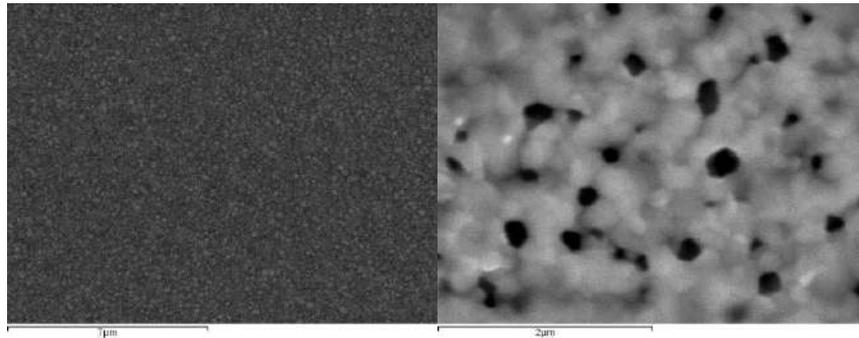


Figura 73: Imagen SEM de una capa delgada de perovskita depositada utilizando la metodología de fabricación desarrollada para la 2ª generación de células. A la izquierda se puede observar una zona central de la capa, con una distribución uniforme de cristales de perovskita de un tamaño aproximado entre los 200 y los 350 nm. A la izquierda se puede observar una zona exterior bastante más ampliada, en la que es posible ver la presencia de pinholes (zonas más oscuras) en abundancia.

### 4.3 Estudio óptico de las capas depositadas

Por último, se llevaron a cabo estudios ópticos utilizando un elipsómetro espectroscópico. Esta herramienta permitió caracterizar las propiedades ópticas de las capas depositadas, como el índice de refracción y la absorción de luz en función de la longitud de onda. Estos datos son cruciales para comprender cómo interactúan las capas con la luz incidente y para determinar la eficiencia de absorción de las células solares de perovskita en diferentes regiones del espectro electromagnético.

A continuación se muestran los resultados de caracterización obtenidos individualmente para cada una de las capas que componen los dispositivos fotovoltaicos desarrollados en la presente tesis. Se presentan las gráficas del índice de refracción, el coeficiente de extinción, reflectancia, transmitancia y absorbancia de las mismas.

#### 4.3.1 Vidrio

Para empezar, estudiamos el vidrio empleado para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos, el cual, como se ha dicho, consiste en una lámina provista de una capa de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) (Sigma Aldrich, 735167). Para poder analizar el vidrio sin interferencia de la capa de FTO, el estudio con el elipsómetro se realizó por la cara sin FTO. Como referencia comparativa partimos de los datos suministrados por el fabricante, donde se indicaba que el vidrio utilizado era de silicato de sodio (soda-lime Glass), con un grosor de ~2,2 mm e índice de refracción  $n = 1,52$ . Con estos datos acudimos a la web Refractive Index Database [119] para obtener los valores espectrales del índice de refracción y del coeficiente de extinción de este vidrio que, tal y como se puede ver en la Figura 74, concuerdan con los valores medidos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

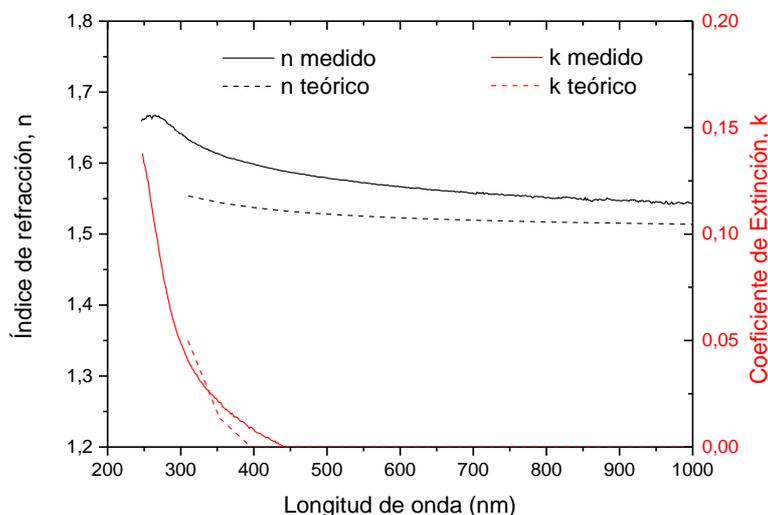


Figura 74: Comparación del índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ) del sustrato de vidrio empleado con los datos aportados por el fabricante. En violeta y azul los valores de  $n$  y  $k$  obtenidos y en rojo y verde los valores de  $n$  y  $k$  presentados en la web refractive index [8] para un vidrio de estas características.

Por último, señalar que en este caso no se han mostrado los valores de reflectancia, transmitancia y absorbancia, ya que su interpretación podría verse distorsionada debido al efecto de la capa de FTO.

#### 4.3.2 Capa de óxido transparente conductor

Como se ha indicado anteriormente, el óxido transparente conductor que se utilizó en el desarrollo de la presente tesis doctoral fue de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y venía integrado en el vidrio. Para el análisis de esta capa, se emplearon como referencia comparativa los datos suministrados por el fabricante, quien nos comunicó que el espesor de la capa de FTO para un sustrato TEC-8 como el que adquirimos es de aproximadamente 350-450 nm y su índice de refracción es de  $n = 2,005$ , el cual se debe principalmente al  $\text{SnO}_2$  que compone el  $(\text{F}:\text{SnO}_2)$  [120]. Por otro lado, este índice de refracción, también se validó a partir del trabajo de Wenger et al [121] donde se indica que el índice de refracción baja hasta  $n \sim 1,7$  a una longitud de onda de 400 nm. Como se puede ver en la Tabla 9, los resultados obtenidos coinciden con los publicados por Riveros et al [122], Pérez-Álvarez et al [123], Achour et al [124], Banyamin et al [125], los que hay disponibles en la información técnica de Xop Glass [126] y el que indica el propio fabricante [127]. La Figura 75, Figura 76 y Figura 77 representan los valores del índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ) y la reflectancia-transmitancia-absorbancia medidas, así como el coeficiente de absorción, para el vidrio con la capa de FTO, respectivamente.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

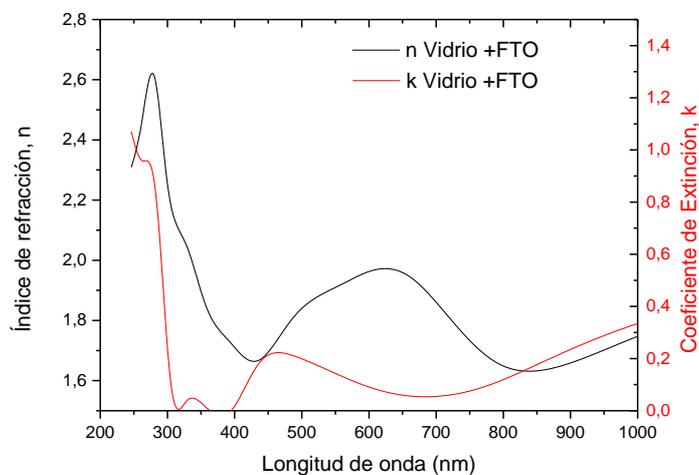


Figura 75: Índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ) para la capa de FTO depositada sobre un sustrato de vidrio.

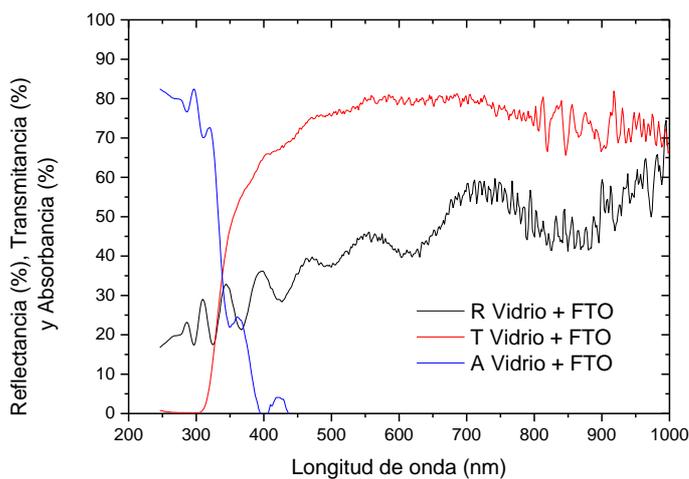


Figura 76: Reflectancia, transmitancia y absorbancia para la capa de FTO depositada sobre un sustrato de vidrio.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

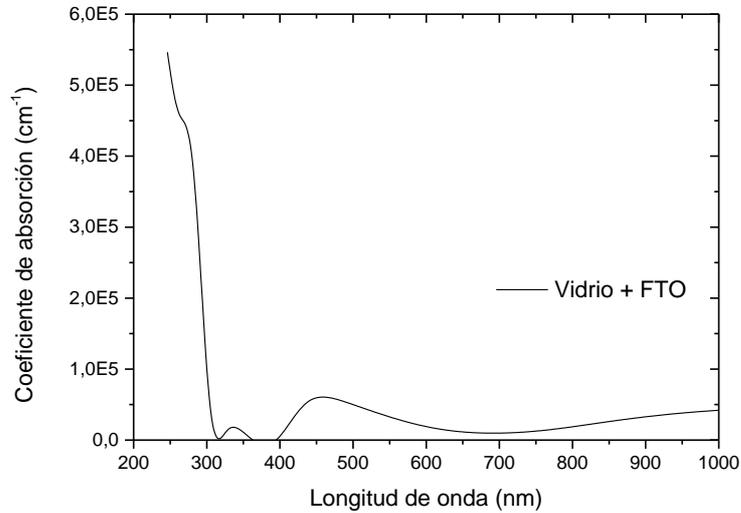


Figura 77: Coeficiente de absorción para la capa de FTO depositada sobre un sustrato de vidrio.

Podemos observar, la transmitancia de la capa de FTO es de un 80% a partir de los 500 nm. A esta longitud de onda, la reflectancia está en torno al 35%, mientras que la absorbancia, que ocurre prácticamente en la región UV, es prácticamente despreciable. Esto también se puede observar en los valores del coeficiente de absorción y explica por qué el FTO es un buen candidato para su uso como electrodo transparente.

#### 4.3.3 Capa transportadora de electrones

A continuación, en la Figura 78, la Figura 79 y la Figura 80 se muestran los resultados del índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ), así como de la reflectancia-transmitancia-absorbancia y el coeficiente de absorción respectivamente, obtenidos para la capa transportadora de electrones, que en nuestro caso es una capa compacta compuesta por dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Dado que esta es la primera capa que depositamos, las medidas se realizaron sobre cinco puntos para evaluar conjuntamente su uniformidad, ubicando el punto A en el centro del sustrato y el resto, B, C, D y E, en las esquinas. Como referencia comparativa se emplearon los datos suministrados por el fabricante para estimar el espesor de la capa. Así, tal y como se puede ver en su página web, el espesor de la capa de  $\text{TiO}_2$  depositada utilizando su disolución Ti-Nanoxide BL/SC de SOLARONIX es de 50-70 nm, cuando se usa la técnica de "spin-coating" (5000 rpm durante 30 s y una aceleración de 2000 rpm/s) y curado a 550°C durante una hora [128]. Por otro lado, con el objeto de verificar los valores del índice de refracción y del coeficiente de extinción, los resultados obtenidos se compararon con los valores disponibles en la base de datos de CompleteEASE y los resultados publicados por Martínez-Ferrero et al [129] y, como puede verse en la Figura 78, los valores en los puntos medidos fueron muy parecidos, lo cual denota una alta

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

homogeneidad de la capa depositada y, además que dichos valores son coincidentes con los publicados.

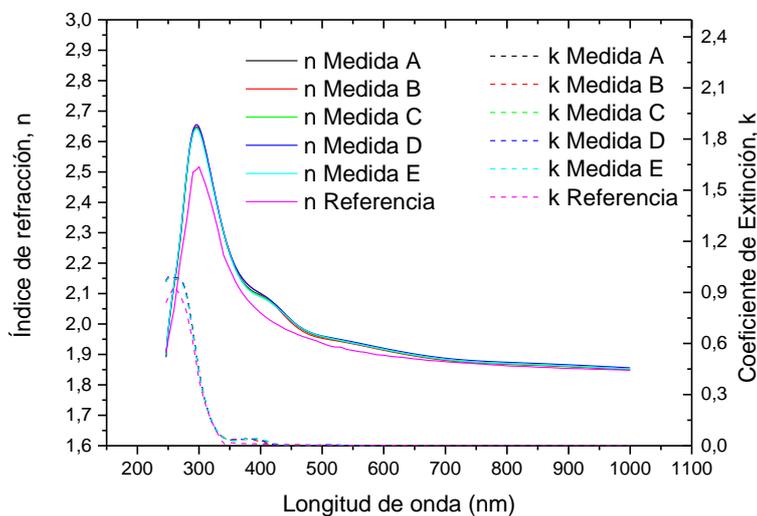


Figura 78: Comparación del índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ) para la capa de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar basada en perovskitas. En línea continua los 5 puntos medidos sobre la muestra depositada y en línea discontinua los valores obtenidos de la referencia indicada.

Como se aprecia en la Figura 78, los valores de índice de refracción y coeficiente de extinción en los puntos medidos son prácticamente idénticos, sugiriendo una alta homogeneidad en la capa depositada. Además, estos siguen muy bien la tendencia publicada por Martínez-Ferrero et al, aunque se observa una leve discrepancia en los valores obtenidos (aunque no en las longitudes de onda a las que las que ocurren) dentro del rango UV.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

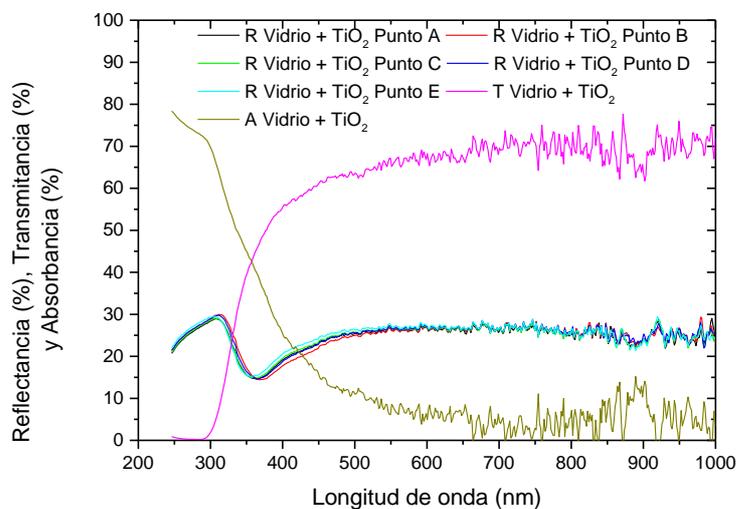


Figura 79: Reflectancia, transmitancia y absorbancia para la capa de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar.

Como se evidencia en la Figura 79, además de la homogeneidad previamente señalada en los valores medidos en distintos puntos de la muestra depositada de  $\text{TiO}_2$ , es interesante destacar cómo la curva de transmitancia está a 0% por debajo de 300 nm, pero inmediatamente experimenta un aumento significativo, alcanzando un 70% a partir de los 400 nm, un valor que se encuentra en torno al 10% por debajo de los referenciados. Como era de esperar, la curva de absorbancia sigue una tendencia opuesta, presentando el pico característico en torno a los 250 nm.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

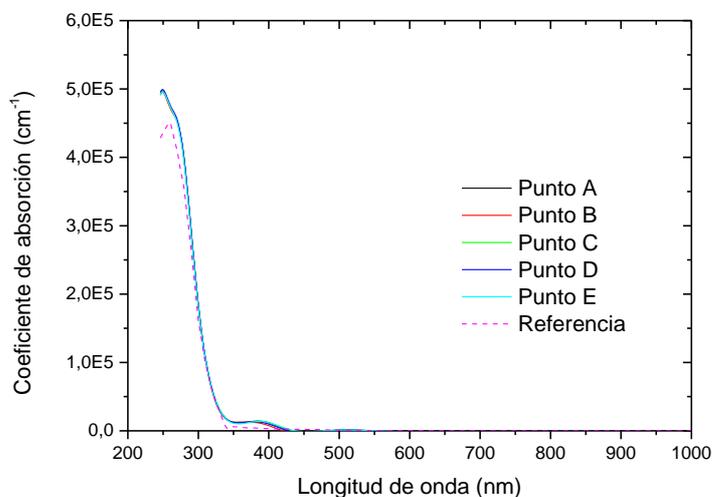


Figura 80: Coeficiente de absorción de la capa de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar.

Al igual que pasaba con la capa de FTO, el coeficiente de absorción obtenido en los distintos puntos de medida para la capa depositada de  $\text{TiO}_2$ , tiene lugar en el UV, siendo prácticamente despreciable ya a partir del rango visible, tal y como se puede ver en la Figura 80.

#### 4.3.4 Capa de perovskita

A continuación, en la Figura 81, la Figura 82 y la Figura 83 se muestra los resultados del índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ), la reflectancia-transmitancia-absorbancia y el coeficiente de absorción respectivamente, obtenidos para la capa de perovskita, compuesta por  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , tal y como ésta era depositada utilizando la metodología de fabricación desarrollada para la primera generación de células solares de la presente tesis doctoral. Al igual que en el caso anterior, las medidas se realizaron sobre cinco puntos para evaluar conjuntamente la uniformidad de la capa depositada, ubicando el punto A en el centro del sustrato y resto, B, C, D y E, en las esquinas. Como referencia comparativa se emplearon los datos publicados en los trabajos de P. Löper et al [47] (Ref1 en Figura 81 y 83) y A. Leguy et al [130] (Ref2 en Figura 81 y 83).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

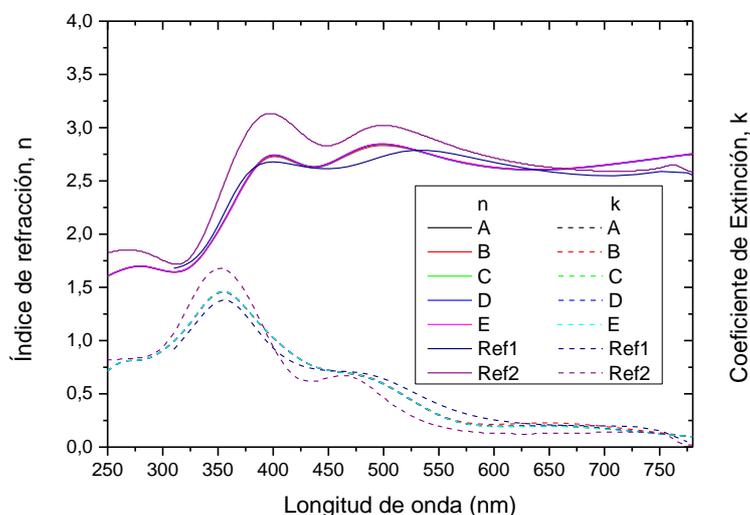


Figura 81: Comparación del índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ) para la capa de perovskita depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar basada en perovskitas. En línea continua los 5 puntos medidos sobre la muestra depositada y en línea discontinua los valores obtenidos de las referencias indicadas.

Como puede verse en la Figura 81, los valores de índice de refracción y coeficiente de extinción en los puntos medidos fueron muy parecidos, lo cual denota que para esta capa también hay una alta homogeneidad en la capa depositada. De las dos referencias localizadas, los valores medidos se ajustan a los publicados por P. Löper et al y Leguy et al. Así, por ejemplo, para 633 nm se obtuvo un índice de refracción de 2,53, siendo los referenciados 2,61 y 2,65, respectivamente.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

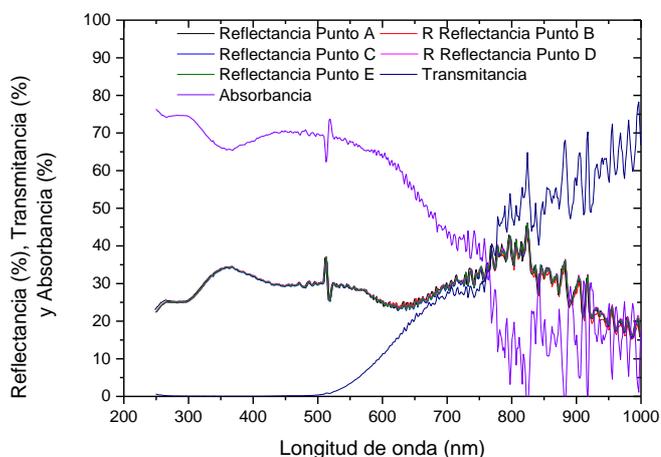


Figura 82: Reflectancia, transmitancia y absorbancia para la capa de perovskita depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar.

En la Figura 82 se puede observar que los valores de reflectancia, medidos en todos los puntos indicados, son similares y permanecen estables entre el 20% y el 30% desde 300 nm hasta 800 nm. Por otro lado, los valores de absorbancia y transmitancia, que solo pudieron medirse en el centro de las muestras, debido a las limitaciones del elipsómetro en cuanto su posicionamiento indican, para la absorbancia, valores cercanos al 70% desde 330 nm hasta 600 nm, a partir de donde comienza a disminuir hasta 800 nm, con el “bandgap” en torno a los 780 nm. Este patrón de comportamiento es coherente con lo reportado en ambas referencias, con el bandgap situado a 800 nm y 775 nm según Löper et al y Leguy et al, respectivamente, aunque queda sensiblemente por debajo del indicado por ambos grupos de investigación (80%).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

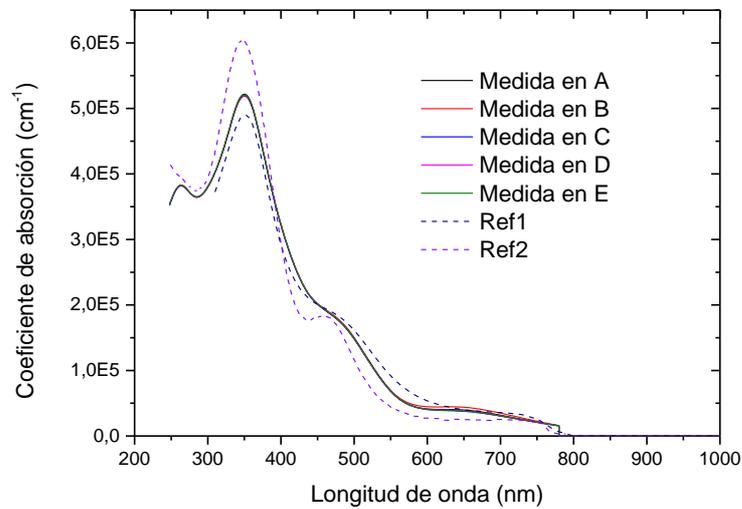


Figura 83: Coeficiente de absorción de la capa de perovskita depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar.

Como se puede observar en la Figura 83, el comportamiento de las muestras depositadas de perovskita coincide con los valores informados por Löper et al, mostrando el mismo tipo de tendencia reportada por Leguy et al. En esta tendencia, se observa un aumento en los valores del coeficiente de absorción a partir de 300 nm, alcanzando un máximo alrededor de 350 nm, seguido por una disminución pronunciada que se atenúa entre 450 y 500 nm.

#### 4.3.4 Capa transportadora de huecos

Finalmente, en la Figura 84, la Figura 85 y la Figura 86 se muestra los resultados del índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ), la reflectancia-transmitancia-absorbancia y el coeficiente de absorción respectivamente, obtenidos para la capa transportadora de huecos (o HTM), compuesta por Spiro-MeOTAD, tal y como ésta era depositada utilizando la metodología de fabricación desarrollada para la 1ª Generación de células solares de la presente tesis doctoral. Al igual que en los casos anteriores, las medidas se realizaron sobre cinco puntos para evaluar conjuntamente la uniformidad de la capa depositada, ubicando el punto A en el centro del sustrato y resto, B, C, D y E, en las esquinas. Como referencia comparativa se emplearon los datos publicados en los trabajos de C. Chen et al [131] (Ref1 en Figura 84 y 86), de Y. Jiang et al [132] (Ref2 en Figura 84 y 86) y de M. Filipič et al [133] (Ref3 en Figura 84 y 86).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

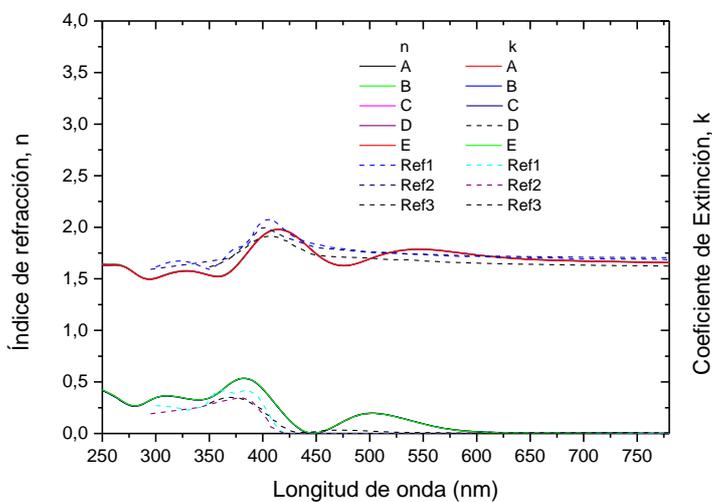


Figura 84: Comparación del índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ) para la capa de Spiro-MeOTAD depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar basada en perovskitas. En línea continua los 5 puntos medidos sobre la muestra depositada y en línea discontinua los valores obtenidos de las referencias indicadas.

Como se puede ver en la Figura 84, el índice de refracción obtenido en todos los puntos de medida es coherente con los valores de referencia, mostrando un pico diferenciado en torno a los 400 nm. De manera similar, el coeficiente de extinción coincide con los demás autores, presentando un pico alrededor de los 380 nm, para luego decrecer hasta cero a partir de los 600 nm.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKeT02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

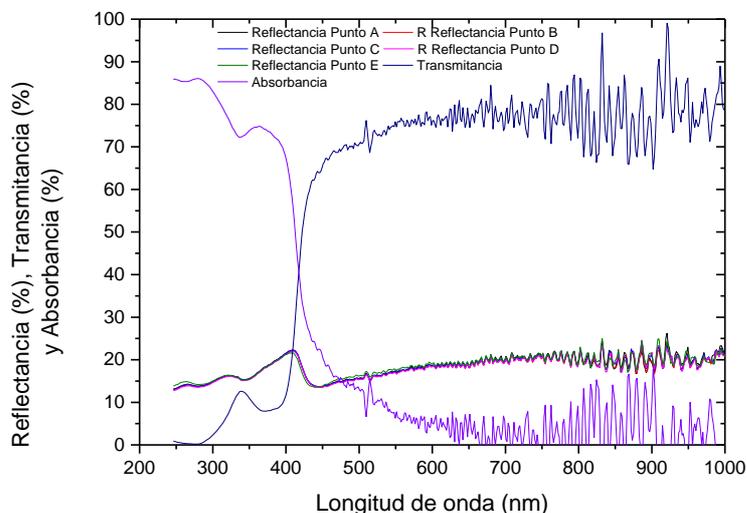


Figura 85: Reflectancia, transmitancia y absorbancia para la capa de Spiro-MeOTAD depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar.

Como se puede ver en la Figura 85, la reflectancia obtenida en todos los puntos de medida es similar, denotando también homogeneidad en la capa depositada. Además, la curva de absorbancia presenta los picos característicos de este tipo de materiales a 270 y 350 nm, para bajar drásticamente en torno a los 400 nm.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

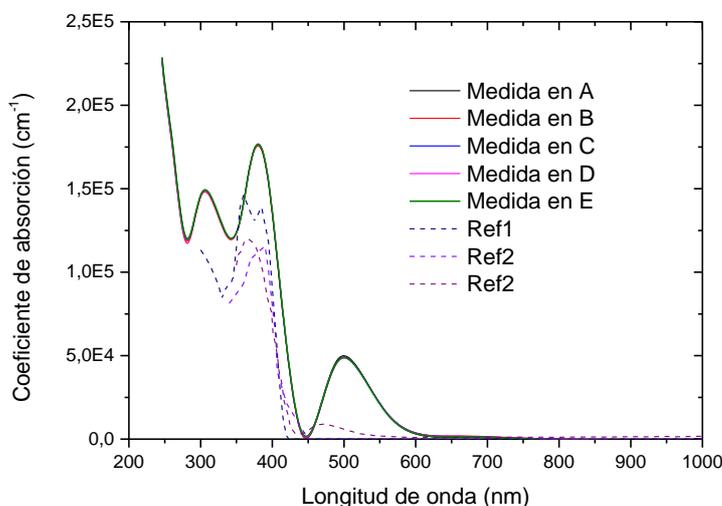


Figura 86: Coeficiente de absorción de la capa de Spiro-MeOTAD depositada sobre el sustrato de vidrio empleado para la fabricación de la célula solar.

Como se puede observar en la Figura 86, el coeficiente de absorción obtenido en los distintos puntos de medida es similar y sigue la curva característica de este material, según reportan otros grupos de investigación, si bien ligeramente movida al rojo unas decenas de nm y presentando de forma más marcada los picos a 380 y 500 nm.

A continuación, en la Tabla 9 se muestra la comparativa de los resultados para el bandgap de los materiales obtenidos en relación con los publicados en la bibliografía reciente.

Tabla 9: Valores del bandgap obtenido para los materiales de las capas depositadas junto con los valores publicados en las referencias.

Capa	Bandgap obtenido (eV)	Bandgap referencia (eV)
FTO	3,89	4,07 [122], 3,4 [123], 3,7[124], 3,8 [125]
TiO <sub>2</sub>	3,33 – 3,51	3,2 – 3 [134]
Perovskita	1,59	1,63 [81], 1,55 [47], 1,6 [130]
Spiro-MeOTAD	2,98 – 3,02	3,02 [135], 2,98 [136]

En los resultados de la Tabla 9, se evidencia que los valores del "bandgap", obtenidos a partir del mínimo espectral del coeficiente de absorción para las diversas muestras fabricadas con el propósito de su estudio óptico, concuerdan con los datos publicados en la literatura.

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

A continuación, en la Tabla 10 se muestra la comparativa de los resultados para el grosor de las capas obtenido en relación con los publicados en la bibliografía reciente.

Tabla 10: Valores del grosor obtenido para las capas depositadas junto con los valores publicados en las referencias.

Capa	Grosor obtenido (nm)	Grosor referencia (nm)
FTO	354,19	350-450 [121]
TiO <sub>2</sub>	88,96 – 89,86	50-70 [127]
Perovskita	439,07	350 [81], 300 [47], 290 [130]
Spiro-MeOTAD	136,50	350 – 450 [121]

Como se detalla en la Tabla 10, os valores obtenidos para el grosor de las capas revelan una coincidencia notable con las mediciones realizadas por otros grupos de investigación en el caso de la capa de FTO. Sin embargo, es importante señalar que los espesores de nuestras capas de TiO<sub>2</sub> y Perovskita son ligeramente superiores, aunque aún se encuentran dentro de un rango aceptable. En contraste, el grosor de la capa de Spiro-MeOTAD es apreciablemente menor en comparación con los valores publicados.

En líneas generales, la aplicación de análisis ópticos a las capas objeto de estudio ofrece conclusiones contundentes acerca de la idoneidad de los materiales depositados en términos de composición y morfología. Así, los resultados obtenidos parecen sustentar la validez de los métodos de fabricación desarrollados. Si bien es cierto que se observaron algunas variaciones en cuanto a los grosores de determinadas capas, dichas variaciones se encuentran en límites aceptables.

## 4.4 Estudios eléctricos

A continuación se muestran los resultados de caracterización eléctrica obtenidos en las PSCs desarrolladas durante la tesis, empezando por las curvas IV y, a continuación, los estudios de resistencias en serie y paralelo.

### 4.4.1 Curvas IV

#### 4.4.1.1 Células de 2ª Generación

Como se ha dicho en el apartado 3.2.1, no fue posible realizar un estudio eléctrico a las células fotovoltaicas de 1ª Generación. Ahora bien, la experiencia adquirida a la hora de hacer las medidas en estos dispositivos, en particular cuando es necesario posicionar las puntas de medida sobre los electrodos, lo que produce un deterioro físico en los mismos, debido al contacto mecánico entre la punta y el material del electrodo, permitió desarrollar un soporte de medida hecho sobre una lámina de policarbonato, que lleva impresa un sistema de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

electrodos auxiliares impresos en plata, a los cuales se sujeta la muestra utilizando un sistema mecánico de fijación (ver Figura 87).

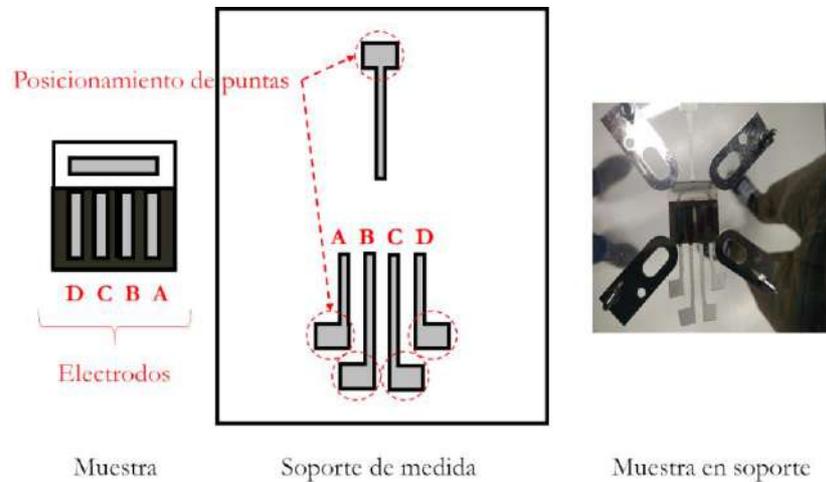


Figura 87: Diagrama de una muestra, distinguiendo los electrodos según su posición (izquierda). Diagrama del soporte de medida, indicando el lugar de posicionamiento de las puntas de medida (centro). Imagen de una muestra instalada en el soporte de medida (derecha).

Por otro lado, para iluminar las muestras, se utilizó una lámpara de cuarzo (QH), perteneciente a un Sistema de Respuesta Espectral, que además tiene otra lámpara de Xenon, cuya potencia fue ajustada utilizando una célula calibrada, con el fin de que diera valores en tensión semejantes a los indicados por dicha célula para condiciones estándar de ensayo (Standard Test Conditions o STC): radiación de  $1000 \text{ W/m}^2$  (incidencia normal), distribución espectral AM1.5 y temperatura de la muestra a  $25^\circ\text{C}$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

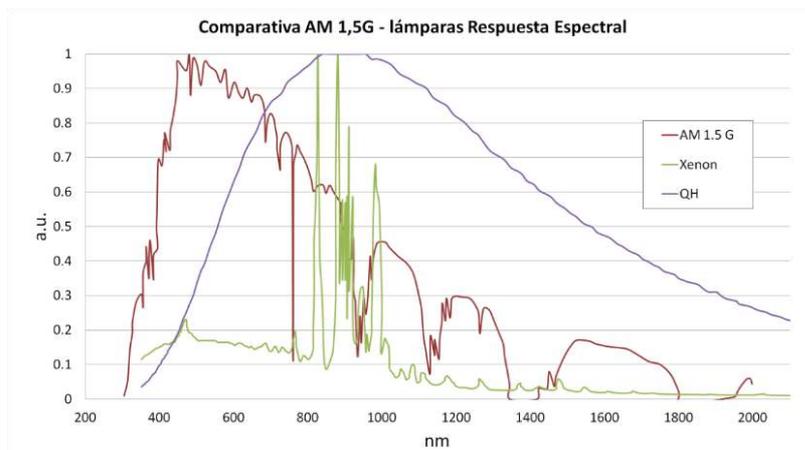


Figura 88: Representación normalizada del espectro solar AM1.5G, en relación al que emite la lámpara QH y de Xenon del Sistema de Respuesta Espectral.

Finalmente, para obtener la eficiencia de conversión energética de las células (PCE en inglés), se consideró como activa (iluminada) toda el área depositada con perovskita en las muestras, es decir, aproximadamente 3,125 cm<sup>2</sup>.

Las gráficas siguientes representan las curvas IV obtenidas para dos dispositivos fotovoltaicos de 2ª Generación: el dispositivo que dio los mejores resultados en una tanda de fabricación (18190) y otro de la misma tanda a modo de comparación (18184). Las medidas sólo corresponden a los electrodos A y D indicados en la Figura 87, ya que no se obtuvieron valores para los electrodos ubicados más al centro de la muestra (es decir, los B y C).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKet02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

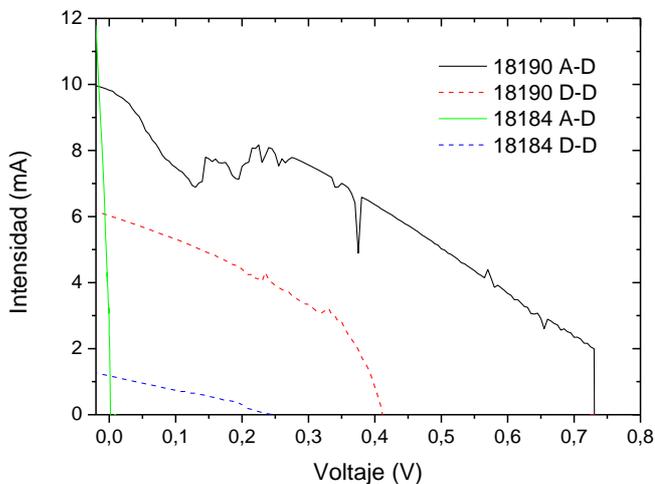


Figura 89: Curvas IV obtenidas en los electrodos A y D de las muestras 18190 y 18184 en la dirección directa (D), es decir, de valores de tensión y corriente negativos a positivos.

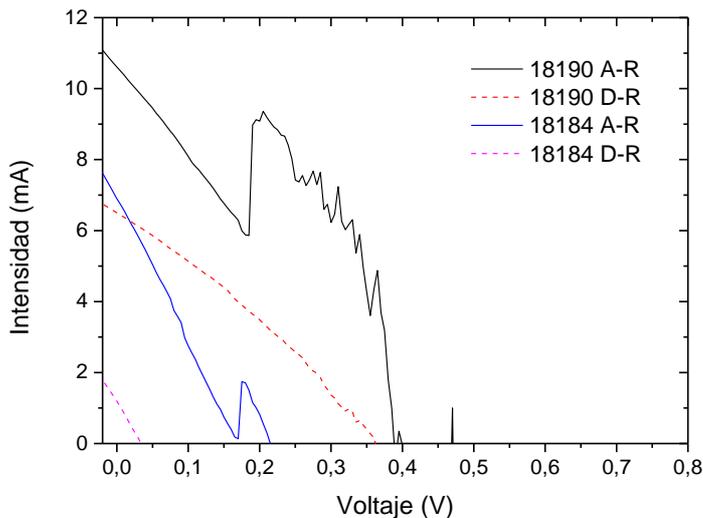


Figura 90: Curvas IV obtenidas en los electrodos A y D de las muestras 18190 y 18184 en la dirección inversa (R), es decir, de valores de tensión y corriente positivos a negativos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

*Tabla 11: Medidas y parámetros eléctricos principales derivados de las curvas IV obtenidas en los electrodos A y D de las muestras 18190 y 18184.*

Muestra	Electrodo	Medida	Isc (mA)	Voc (V)	Imax (mA)	Vmax (V)	FF (%)	PCE (%)
18190	A	Directa	-9,903	0,735	-5,673	0,455	35,462	0,826
18184	A	Directa	-2,430	0,002	-1,392	0,001	32,933	0,000
18190	D	Directa	-6,060	0,415	-3,235	0,330	42,453	0,342
18184	D	Directa	-1,197	0,250	-0,586	0,145	28,413	0,027
18190	A	Inversa	-10,722	0,400	-7,239	0,310	52,353	0,718
18184	A	Inversa	-7,079	0,215	-1,711	0,180	20,234	0,099
18190	D	Inversa	-6,565	0,365	-3,498	0,200	29,198	0,224
18184	D	Inversa	-1,346	0,035	-0,675	0,015	21,541	0,003

Como se puede observar en la

Tabla 11, los resultados más destacados se obtuvieron con el electrodo A en la muestra 18190 en los barridos en sentido directo, logrando la eficiencia más alta jamás alcanzada por nuestro laboratorio para este tipo de arquitectura de células, con un valor del 0,826 %. No obstante, los valores obtenidos para la muestra 18184 difieren significativamente, lo que dificulta la estimación de una eficiencia promedio para esta arquitectura de células. Así pues, no queda claro si se ha alcanzado un valor objetivo para este tipo de dispositivos o si los resultados obtenidos todavía son fruto de errores ocurridos en el proceso de fabricación. Así, si no fijamos en los resultados obtenidos, se puede deducir la existencia de deficiencias en la estructura de los dispositivos, con un FF extremadamente bajo, resultado de la presencia de microagujeros en la capa de perovskita, que posibilitan el contacto entre el electrodo de plata y la capa de HTM con la ETL. Este fenómeno puede atribuirse a los daños sufridos por las capas depositadas durante el proceso de metalización por sputtering [137]–[140].

#### 4.4.1.2 Células de 3ª generación

Con el fin de determinar las propiedades eléctricas de las muestras fabricadas con la configuración correspondiente a la 3ª generación, en esta ocasión si fue posible utilizar un simulador solar propiamente dicho (modelo ABET-10500, de ABET Technologies). Además, las muestras fueron iluminadas utilizando una máscara fabricada en plata alemana, dotada de una ventana con una superficie de 0,38 cm<sup>2</sup> (ver Figura 91).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 6033010	Código de verificación: 7DKeT02I
Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

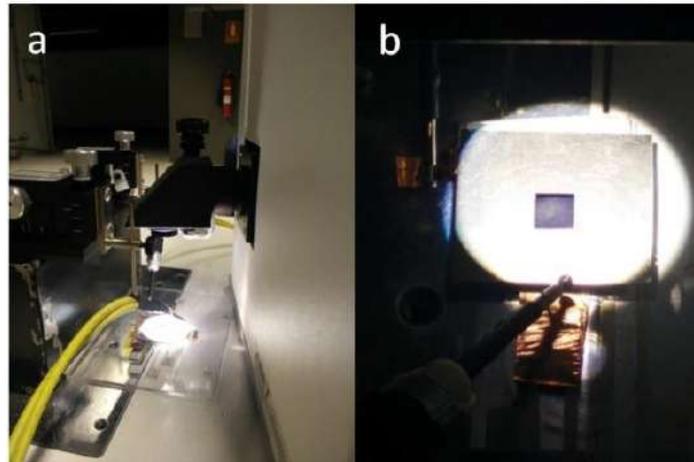


Figura 91: Imagen de una célula siendo medida utilizando un simulador solar en condiciones STC (a), primer plano de la célula siendo iluminada a través de una máscara de  $0,38 \text{ cm}^2$  (b).

El análisis llevado a cabo consistió en una serie de medidas consecutivas y en el siguiente orden:

1. Un barrido IV rápido en sentido directo (de valores de tensión y corriente negativos a positivos).
2. Un barrido IV rápido en sentido inverso (de valores de tensión y corriente positivos a negativos).
3. Un barrido IV realizado en condiciones de estabilidad en sentido directo.
4. Un barrido IV realizado en condiciones de estabilidad en sentido inverso.
5. Tres barridos IV rápidos en la dirección directa.
6. Tres barridos rápidos en sentido inverso.
7. Un barrido IV realizado en condiciones de estabilidad de la celda en sentido directo.
8. Un barrido IV realizado en condiciones de estabilidad celular en sentido inverso.

Las primeras mediciones rápidas (1 y 2) se realizaron para asegurar que las puntas de las sondas de medida estuvieran bien posicionadas, así como para obtener información de cómo era la respuesta inicial de la celda. A continuación, se realizaron las mediciones en condiciones de estabilidad (o “cell stability”), con el fin de obtener datos del funcionamiento de los dispositivos en dichas condiciones (3 y 4). Por otro lado, las siguientes medidas (5 a 8) permitieron evaluar el efecto “light soaking” o de exposición continua a la luz por parte de los dispositivos [141]–[143].

Las figuras siguientes representan las curvas IV obtenidas para el dispositivo de 3ª generación que dio los mejores resultados en la última tanda de fabricación que se hizo (la PSC número 22052). Así, la Figura 92 muestra las curvas rápidas realizadas en la dirección directa (1, 5a, 5b y 5c), la Figura 93 muestra las curvas rápidas realizadas en la dirección inversa (2, 6a, 6b y 6c), la Figura 94 muestra las curvas realizadas en condiciones de estabilidad en dirección directa (3 y 7) y la Figura 95 muestra las curvas realizadas en condiciones de estabilidad en dirección inversa (4 y 8).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

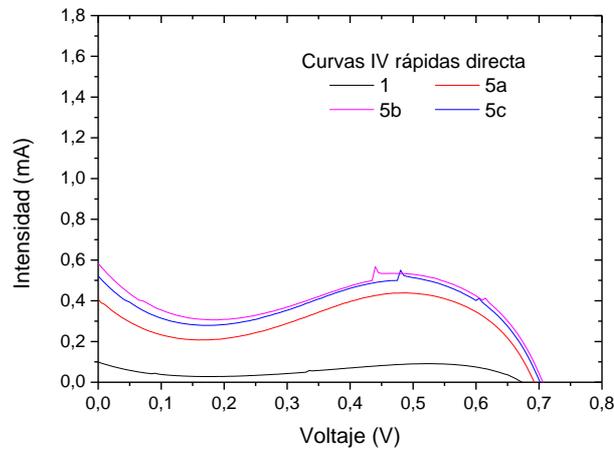


Figura 92: Curvas IV obtenidas con barridos rápidos en la dirección directa (D), es decir, de valores de tensión y corriente negativos a positivos.

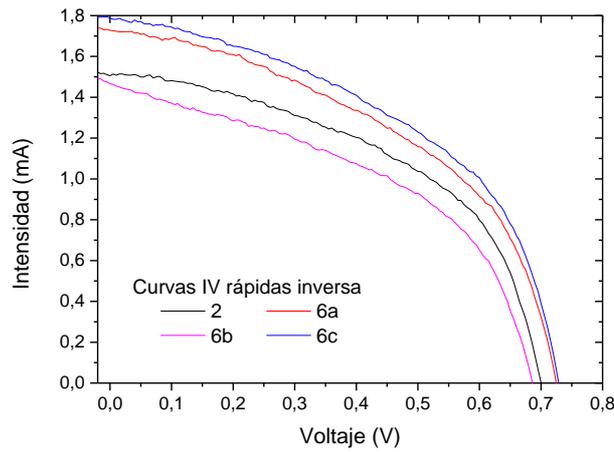


Figura 93: Curvas IV obtenidas con barridos rápidos en la dirección inversa (I), es decir, de valores de tensión y corriente positivos a negativos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

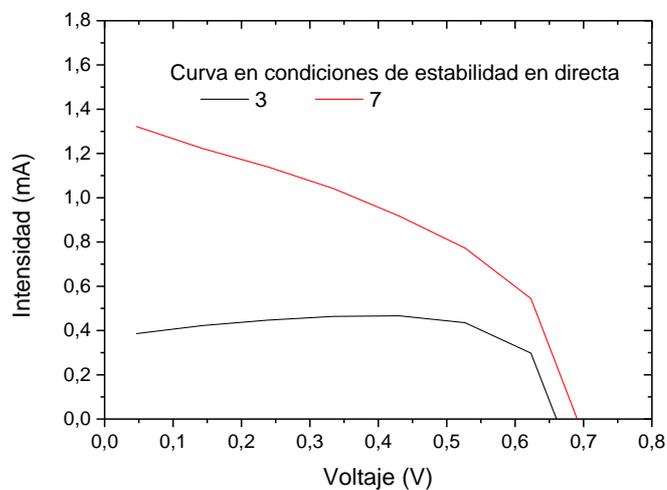


Figura 94: Curvas IV obtenidas en condiciones de "cell stability" en la dirección directa (D), es decir, de valores de tensión y corriente negativos a positivos.

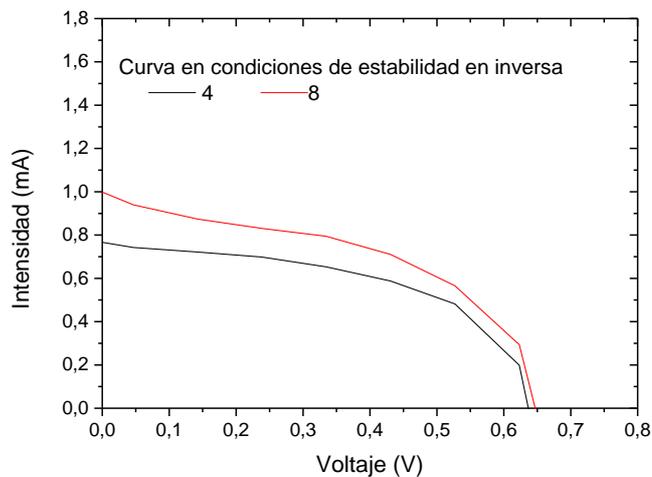


Figura 95: Curvas IV obtenidas en condiciones de "cell stability" en la dirección inversa (I), es decir, de valores de tensión y corriente negativos a positivos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Tabla 12: Medidas y parámetros eléctricos principales derivados de las curvas IV obtenidas en la muestra 22052.

Orden	Medida	Dirección	Isc (mA)	Voc (V)	Imax (mA)	Vmax (V)	FF (%)	PCE (%)
1	Rápida	D	-0,099	0,675	-0,090	0,550	-	0,130
2	Rápida	R	-1,505	0,700	-1,035	0,505	49,626	1,383
3	Cell Stability	D	-0,386	0,623	-0,435	0,527	-	0,607
4	Cell Stability	R	-0,742	0,623	-0,482	0,527	54,884	0,672
5a	Rápida	D	-0,409	0,690	-0,419	0,540	-	0,598
5b	Rápida	D	-0,522	0,700	-0,550	0,480	-	0,699
5c	Rápida	D	-0,583	0,705	-0,511	0,535	-	0,723
6a	Rápida	R	-1,728	0,725	-1,094	0,535	46,723	1,548
6b	Rápida	R	-1,788	0,730	-1,141	0,545	47,655	1,646
6c	Rápida	R	-1,467	0,685	-0,929	0,500	46,261	1,230
7	Cell Stability	D	-1,323	0,719	-0,772	0,527	42,768	1,076
8	Cell Stability	R	-0,940	0,623	-0,711	0,431	52,279	0,810

Como puede verse en la Tabla 12, los mejores resultados se obtuvieron en barridos rápidos en sentido inverso, alcanzando el mayor PCE obtenido para este tipo de arquitectura de células por nuestro laboratorio hasta el momento, con una eficiencia del 1,646 %, estando en general alrededor del 1 % el valor de la PCE de la célula en condiciones de estabilidad, valor que, considerando las medidas realizadas para el resto de células del lote fabricado, parece ser el esperado para la tecnología desarrollada (en ausencia de errores de fabricación).

Además, atendiendo a la diferencia en forma de las curvas IV obtenidas, es evidente la existencia un fenómeno de histéresis significativo entre las medidas directa e inversa. Por otro lado, a medida que el dispositivo fue expuesto a la luz, se obtuvo un aumento en el voltaje de circuito abierto (Voc) y el factor de llenado (FF), mientras que la corriente de cortocircuito (Isc) experimentó un rápido aumento, seguida de una disminución significativa de su valor. Estos fenómenos sugieren una disminución en la acumulación de cargas en las interfaces de los electrodos, así como un cambio iónico sustancial en la red cristalina de MAPbI<sub>3</sub> que, a su vez, podría explicar la decoloración observada en esta capa después de completar un conjunto de mediciones bajo exposición continua a la luz [55], [144], [145] (ver Figura 96).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10



Figura 96: Imagen que muestra nuestro dispositivo después de pasar por un conjunto de medidas. Se puede ver un decoloramiento en la lámina de perovskita justo donde se encontraba la abertura en la máscara.

#### 4.4.2 Resistencias en serie y en paralelo

La Tabla 13 muestra los valores estimados para las resistencias en serie y paralelo obtenidas de las curvas IV de la muestra 22052, siguiendo la metodología indicada en el apartado 2.1.2.5.3.

Tabla 13: Estimación de las  $R_s$  y  $R_p$  obtenidas a partir de la curvas IV correspondientes a la muestra 22052.

Orden	Medida	Dirección	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )
1	Rápida	D	-	-
2	Rápida	R	77,044	593,084
3	Cell Stability	D	-	-
4	Cell Stability	R	339,594	4575,836
5a	Rápida	D	-	-
5b	Rápida	D	-	-
5c	Rápida	D	-	-
6a	Rápida	R	72,327	2371,255
6b	Rápida	R	62,184	847,101
6c	Rápida	R	80,151	1185,883
7	Cell Stability	D	422,936	967,595
8	Cell Stability	R	353,772	1466,631

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

La siguiente tabla agrupa los valores promedio de resistencia estimados, atendiendo solo a los barridos en sentido inverso y distinguiendo entre rápidas y en condiciones de estabilidad:

Tabla 14: Valor promedio y desviación estándar de las Rs y Rp obtenidas de las curvas IV hechas en sentido inverso en la muestra 22052.

Medida	Rs ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega$ )	Rs ( $\Omega \times \text{cm}^2$ )	Rp ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega$ )	Rp ( $\Omega \times \text{cm}^2$ )
Rápida	72,927	7,851	27,566	1249,331	786,382	472,247
Cell Stability	346,683	44,592	131,046	3021,234	1955,147	1142,026

La Tabla 15 muestra los valores de Rs y Rp encontrados en la literatura para diversos dispositivos basados en perovskitas:

Tabla 15: Valores de las Rs y Rp encontrados en la literatura.

Rs ( $\Omega \times \text{cm}^2$ )	Rp ( $\Omega \times \text{cm}^2$ )	Referencia
3,42 – 53,9	163 – 1.021	[146]
12 - 170	220 – 4.000	[147]
5,6 - 25	460 – 1.300	[148]
3,4 – 8,8	337 – 66.637	[149]
9,8 – 13,1	649 – 1.150	[150]

Como se puede ver, los valores obtenidos para la Rs indican que los dispositivos desarrollados están alrededor de dos órdenes de magnitud por encima de los valores publicados en la literatura y un orden de magnitud por debajo de los reseñados en lo que corresponde a la Rp. Tener una Rs tan alta sugiere que dichos dispositivos eran muy ineficientes para permitir el flujo de los electrones fotogenerados. Esto podría estar relacionado con el grosor y la calidad del electrodo de carbono desarrollado, es decir que, a pesar de los esfuerzos realizados, este electrodo seguía siendo demasiado grueso y poco conductor. Además, tener una Rp tan baja indica que es necesario reducir las vías de recombinación alternativas que tienen lugar en los dispositivos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

## 5. Conclusiones

En esta investigación, se ha desarrollado tres generaciones de Células Solares de Perovskita (PSCs) en condiciones ambientales y en un entorno de sala limpia.

En la 1ª Generación, se empleó la técnica de “spin coating” para depositar las capas requeridas en la construcción de una PSC de tipo n-i-p. Este proceso de fabricación fue sometido a rigurosos estudios de caracterización tanto en términos morfológicos como ópticos. En particular, los estudios ópticos llevados a cabo a las diferentes capas que componen el dispositivo permitieron demostrar la alta transparencia en el rango visible de la capa de FTO, lo que permite el paso de la radiación solar hacia las capas activas localizadas a continuación, en coherencia con el valor obtenido para el “bandgap” estimado (3,89 eV).

La capa compacta de TiO<sub>2</sub> depositada muestra igualmente una morfología homogénea y con gran transparencia en el visible, con un “bandgap” entre 3,33 – 3,51 eV, si bien con un grosor cercano a los 90 nm, es ligeramente superior a los valores referenciados. Estas dos características indican que, aunque esta capa puede actuar como transportadora de electrones, su mayor grosor puede hacerla ligeramente menos eficiente al paso de la luz.

La capa activa de perovskita depositada, clave en el dispositivo, presenta una estructura cristalina bien definida y una composición adecuada, con un “bandgap” (1,59 eV) y un grosor (440 nm) apropiados. Si bien los estudios de AFM realizados indicaron que su morfología podría tener imperfecciones en forma de fisuras y agujeros, generalmente conocidos como “pinholes”, los cuales pueden resultar vías de recombinación de baja resistencia.

Por último, cabe mencionar que la capa HTM depositada, que en la 1ª y 2ª Generación de PSCs, está formada por Spiro-MeOTAD, presenta uniformidad en su morfología, con un “bandgap” adecuado (entre 2,98 – 3,02 eV) y un grosor ligeramente menor al esperado (136,50 nm), circunstancia que podría afectar su eficacia como transportadora de huecos

Retomando el análisis de las PSCs de 1ª Generación, se evidenció que la tinta comercial de plata seleccionada para producir los contactos traseros por el método de “screen printing”, no era adecuada por degradar rápidamente los dispositivos. Esto limitó significativamente los estudios eléctricos subsiguientes.

En busca de una solución alternativa, se exploró la posibilidad de crear tintas conductoras para su aplicación mediante serigrafía, que sí fueran compatibles con PSCs. Así, inicialmente se empleó resina epoxi como elemento aglutinante y polvos de grafito como elemento conductor, obteniéndose contactos con una resistividad volumétrica nunc inferior a 2.28 Ω·cm.

Esta exploración inicial evolucionó en una línea de investigación autónoma al considerarse también aglutinantes alternativos, como el colodión, o combinaciones de colodión con epoxi, así como mezclas de epoxi con otros polímeros.

Estas alternativas no resultaron satisfactorias para su aplicación en PSCs. Por un lado, el colodión demostró ser perjudicial para la capa de perovskita, y los esfuerzos para combinar distintos tipos de aglutinantes no lograron generar mejoras sustanciales en la conductividad de los contactos resultantes. La solución final surgió al emplear PVDF como aglutinante en una pasta conductiva, aplicada mediante una técnica de laminación. Este enfoque innovador

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por:	Fecha
CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

resultó en contactos con una resistencia medida aproximadamente tres órdenes de magnitud más baja que aquellos producidos utilizando epoxi y grafito mediante serigrafía. Esto sugiere que se ha identificado una vía prometedora para la producción de contactos posteriores para las PSCs.

En el desarrollo de la 2ª Generación de Células Solares de Perovskita se implementaron mejoras sustanciales en múltiples aspectos del proceso de fabricación. En primer lugar, se perfeccionó la técnica de deposición de la capa compacta de  $\text{TiO}_2$ , lo que contribuyó a una mayor uniformidad y calidad en esta etapa crítica. Además, se modificó la disolución utilizada para la capa de perovskita con el objetivo de aumentar su estabilidad en condiciones ambientales, un aspecto clave para garantizar la durabilidad de las PSCs a lo largo del tiempo.

Una innovación importante fue la introducción de la técnica de deposición por “sputtering”, para aplicar los contactos traseros en los dispositivos. Esto representó un avance significativo en la mejora de la calidad, en términos de conductividad, y la viabilidad de los estudios de caracterización eléctrica.

A pesar de los avances significativos alcanzados en la 2ª Generación, nos encontramos con desafíos considerables derivados de la rápida degradación observada en las PSCs durante las pruebas de caracterización eléctrica. Esta circunstancia limitó la exhaustividad de las mismas, impidiendo obtener resultados tan exhaustivos como se requería.

Así, si bien se pudo determinar los parámetros eléctricos clave de las células, e incluso se identificó la célula con eficiencia máxima en el conjunto fabricado (la cual fue de 0,826%), no fue posible establecer de manera precisa qué eficiencia promedio es esperable para esta generación de dispositivos.

En la 3ª Generación de PSCs, se produjo un avance significativo al eliminar la capa transportadora de huecos y el electrodo metálico trasero convencional. En lugar de seguir con esta arquitectura convencional, se optó por una solución innovadora: la incorporación de una capa de pasta conductiva de grafito, que se deriva directamente del desarrollo de tintas conductivas compatibles con las capas delgadas de perovskita realizado durante la presente tesis.

Esta capa se integró en los dispositivos utilizando técnicas de laminación, y su función principal fue actuar como capa transportadora de huecos y electrodo trasero, al tiempo que cumplía el papel de agente encapsulante, brindando una solución multifuncional.

Este cambio en la estructura de las PSCs abrió una nueva etapa de investigación y desarrollo en la tesis. Se realizaron estudios mejorados de caracterización eléctrica en estos dispositivos, lo que proporcionó datos valiosos sobre su eficiencia y rendimiento. Los resultados obtenidos indican que, en promedio, las PSCs de esta generación alcanzaron una eficiencia de conversión de energía (PCE) del 1%, con un valor de 1,646% en la célula de mayor eficiencia.

Finalmente, estos resultados representan un avance prometedor en la investigación y desarrollo de PSCs en el contexto de la presente tesis doctoral, evidenciado en que la 3ª Generación de los dispositivos fabricados pudo superar algunos de los desafíos observados en generaciones anteriores. Estos hallazgos no solo consolidan el progreso alcanzado, sino que también abren nuevas direcciones de investigación y oportunidades para continuar elevando la eficiencia de estas células en futuros desarrollos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por:	Fecha
CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

## 6. Trabajos futuros

Se proponen cuatro líneas de investigación que podrían mejorar significativamente la calidad y por tanto la eficiencia, pero también la vida útil de las PSCs desarrolladas en el presente estudio:

### 6.1 Mejora de la estabilidad de la capa de perovskita

Para mejorar la estabilidad de la red cristalina en la capa de perovskita podría ser necesario evaluar la incorporación en su formulación de mezclas multicationicas, incluyendo compuestos tales como formamida [FA; HC(NH<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>], cesio (Cs) o rubidio (Rb), de modo que actúen como agentes pasivantes [151]–[153].

### 6.2 Reducción de la resistencia en serie de los dispositivos

Para disminuir la resistencia en serie de los dispositivos desarrollados, se requiere una exploración más profunda para disminuir aún más el grosor del electrodo de carbono depositado. Dado que durante la investigación se ha alcanzado el punto de saturación en la concentración de grafito y negro de carbono, esta mejora podría lograrse mediante un ajuste más preciso de la cantidad de PVDF y tolueno en la pasta, optimizando la relación entre ambos componentes.

Otra opción que se podría investigar para reducir la resistencia en serie de los dispositivos consistiría en evaluar la incorporación de la capa de carbono directamente sobre la lámina de EVA (ver Figura 58 izquierda), previa a su utilización durante el paso de laminación en la fabricación de la célula. La deposición de esta capa se podría hacer bien utilizando la pasta desarrollada, convenientemente modificada para ser aplicada con técnicas tipo dr. blade, bien directamente utilizando técnicas de evaporación térmica [154].

Además, se podría considerar la modificación de la arquitectura de la célula para incluir una capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> sobre la capa compacta, de manera que aumente el área de contacto con la perovskita, facilitando el flujo de electrones [155], así como incorporar una capa HTM propiamente dicha por debajo del electrodo de carbono, facilitando el flujo de huecos hacia el electrodo. De los muchos candidatos posibles para añadir esta capa, posiblemente se debería probar con uno de tipo inorgánico [156], de modo que ésta sea capaz de resistir los procesos térmicos que son necesarios para depositar el electrodo de carbono [157].

### 6.3 Mejora de la resistencia en paralelo de los dispositivos

Para aumentar la resistencia en paralelo de los dispositivos, se podría evaluar la fabricación de la capa de perovskita en la caja de guantes recientemente adquirida por nuestro laboratorio, esperando que, ante la ausencia de humedad y oxígeno, tanto durante la fase de preparación de la disolución como (especialmente) durante la etapa de deposición y curado, esta capa quede libre de agentes degradantes atrapados en la misma [148], [158]. Esto podría aumentar la calidad y la vida útil de las PSCs producidas.

### 6.4 Encapsulado de PSCs usando polímeros

Una opción para aislar y proteger las PSCs de las influencias ambientales y la radiación ultravioleta (UV) [159] se basa en el uso de materiales encapsulantes de tipo polimérico [160], [161]. En este contexto, el LabCelFV del ITER, en colaboración con la ULL, está llevando

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por:	Fecha
CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

a cabo una línea de investigación dedicada a probar diversos métodos de encapsulación a baja temperatura, específicamente optimizados para su aplicación en PSCs. Esta investigación incluye la evaluación de diferentes polímeros, como el EVA [162], el PVDF o el PMMA.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

## 6. Bibliografía

- [1] “Earth’s energy budget - Wikipedia.” [https://en.wikipedia.org/wiki/Earth%27s\\_energy\\_budget](https://en.wikipedia.org/wiki/Earth%27s_energy_budget) (accessed Oct. 03, 2023).
- [2] “Energy On a Sphere - Science On a Sphere.” <https://sos.noaa.gov/catalog/live-programs/energy-on-a-sphere/> (accessed Oct. 04, 2023).
- [3] “OED: Fuel Facts: Solar Energy.” <https://www.in.gov/oed/about-oed/newsroom/fact-sheets/fuel-facts-solar-energy/> (accessed Oct. 04, 2023).
- [4] G. Kopp and J. L. Lean, “A new, lower value of total solar irradiance: Evidence and climate significance,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 38, no. 1, pp. 1–7, 2011, doi: 10.1029/2010GL045777.
- [5] “Earth Fact Sheet.” <https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html> (accessed Oct. 02, 2023).
- [6] BP PLC, “Statistical Review of World Energy 2023,” *BP Energy Outlook 2023*, vol. 70, pp. 8–20, 2023.
- [7] “Convert Exajoule/second to Watt.” <https://www.unitconverters.net/power/exajoule-second-to-watt.htm> (accessed Oct. 02, 2023).
- [8] “Calculador de unidades.” <https://www.convertir-unidades.info/convertidor-de-unidades.php> (accessed Oct. 04, 2023).
- [9] K. N. Liou, “An Introduction to Atmospheric Radiation (Second Edition),” *Int. Geophys.*, vol. 84, pp. 38–39, 2002, doi: 10.1016/S0074-6142(08)60682-8.
- [10] M. C. Tobajas Vázquez, *Energía solar fotovoltaica*, Ediciones. CEYSA, 2005.
- [11] M. Planck, “On the Law of the Energy Distribution in the Normal Spectrum,” *Ann. Phys.*, vol. 4, pp. 1–11, 1901.
- [12] A. Einstein, “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt,” *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905, doi: 10.1002/ANDP.19053220607.
- [13] A. Einstein, “On a Heuristic Point of View about the Creation and Conversion of Light,” *Annalen der Physik*, 17, 1905. [https://en.wikisource.org/wiki/Translation:On\\_a\\_Heuristic\\_Point\\_of\\_View\\_about\\_the\\_Creation\\_and\\_Conversion\\_of\\_Light](https://en.wikisource.org/wiki/Translation:On_a_Heuristic_Point_of_View_about_the_Creation_and_Conversion_of_Light) (accessed Oct. 04, 2023).
- [14] G. N. Lewis, “The Conservation of Photons,” *Nat.* 1926 1182981, vol. 118, no. 2981, pp. 874–875, 1926, doi: 10.1038/118874a0.
- [15] I. E. Commission, “International Standard IEC 61215-2005,” *Iec.* p. 51, 2005.
- [16] V. Muteri *et al.*, “Review on life cycle assessment of solar photovoltaic panels,” *Energies*, vol. 13, no. 1, 2020, doi: 10.3390/en13010252.
- [17] A. A. Yaroshevsky, “Abundances of chemical elements in the Earth’s crust,” *Geochemistry Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 48–55, Jan. 2006, doi: 10.1134/S001670290601006X/METRICS.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

- [18] O. Anttila, “Czochralski Growth of Silicon Crystals,” *Handb. Silicon Based MEMS Mater. Technol. Second Ed.*, pp. 18–55, Jan. 2015, doi: 10.1016/B978-0-323-29965-7.00002-6.
- [19] T. E. D. & S. Corporation, “Characteristics of an intrinsic silicon semiconductor.” <https://toshiba.semicon-storage.com/ap-en/semiconductor/knowledge/e-learning/basics-of-schottky-barrier-diodes/chap1/chap1-3.html> (accessed Oct. 05, 2023).
- [20] T. E. D. & S. Corporation, “PN junction.” <https://toshiba.semicon-storage.com/ap-en/semiconductor/knowledge/e-learning/basics-of-schottky-barrier-diodes/chap1/chap1-4.html> (accessed Oct. 05, 2023).
- [21] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *J. Appl. Phys.*, 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [22] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [23] “Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL.” <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed Oct. 05, 2023).
- [24] J. Rouquerol *et al.*, “Recommendations for the characterization of porous solids,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 8, pp. 1739–1758, 1994, doi: 10.1351/pac199466081739.
- [25] H. S. Jung and N. G. Park, “Perovskite solar cells: From materials to devices,” *Small*, vol. 11, no. 1. pp. 10–25, 2015. doi: 10.1002/sml.201402767.
- [26] H. J. Eperon, G.E.; Burlakov, V.M.; Docampo, P.; Goriely, A.; Snaith, “Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells”.
- [27] A. S. Anselmo, “Materials aspects in spin-coated films for polymer photovoltaics”.
- [28] B. Park *et al.*, “Chemical engineering of methylammonium lead iodide/bromide perovskites: tuning of opto-electronic properties and photovoltaic performance,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 43, pp. 21760–71, 2015, doi: 10.1039/C5TA05470B.
- [29] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. Il Seok, “Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells,” *Nat. Mater.*, 2014, doi: 10.1038/nmat4014.
- [30] B. Cai, W. H. Zhang, and J. Qiu, “Solvent engineering of spin-coating solutions for planar-structured high-efficiency perovskite solar cells,” *Cuibua Xuebao/Chinese J. Catal.*, 2015, doi: 10.1016/S1872-2067(15)60929-9.
- [31] J. Burschka *et al.*, “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells,” 2013, doi: 10.1038/nature12340.
- [32] M. Xiao *et al.*, “A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells,” *Angew. Chemie*, vol. 126, no. 37, pp. 10056–10061, Sep. 2014, doi: 10.1002/ange.201405334.
- [33] X. Zheng, B. Chen, C. Wu, and S. Priya, “Room temperature fabrication of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> by anti-solvent assisted crystallization approach for perovskite solar

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

cells with fast response and small J–V hysteresis,” *Nano Energy*, vol. 17, pp. 269–278, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.NANOEN.2015.08.023.

- [34] Y. Luo, F. Meng, E. Zhao, Y. Z. Zheng, Y. Zhou, and X. Tao, “Fine control of perovskite-layered morphology and composition via sequential deposition crystallization process towards improved perovskite solar cells,” *J. Power Sources*, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.102.
- [35] Y. Deng, E. Peng, Y. Shao, Z. Xiao, Q. Dong, and J. Huang, “Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 1544–1550, 2015, doi: 10.1039/C4EE03907F.
- [36] A. T. Mallajosyula *et al.*, “Large-area hysteresis-free perovskite solar cells via temperature controlled doctor blading under ambient environment,” *Appl. Mater. Today*, vol. 3, pp. 96–102, 2016, doi: 10.1016/j.apmt.2016.03.002.
- [37] L. Wengeler, M. Schmitt, K. Peters, P. Scharfer, and W. Schabel, “Comparison of large scale coating techniques for organic and hybrid films in polymer based solar cells,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 68, pp. 38–44, 2013, doi: 10.1016/j.cep.2012.03.004.
- [38] L. Vesce *et al.*, “Ambient Air Blade-Coating Fabrication of Stable Triple-Cation Perovskite Solar Modules by Green Solvent Quenching,” *Sol. RRL*, vol. 5, no. 8, p. 2100073, Aug. 2021, doi: 10.1002/SOLR.202100073.
- [39] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, “Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition Many different photovoltaic technologies are being developed for large-scale solar energy conversion,” 2013, doi: 10.1038/nature12509.
- [40] B. Hwang and J.-S. Lee, “Metal Halide Perovskites: A Strategy to Design High-Density Nanoscale Devices utilizing Vapor Deposition of Metal Halide Perovskite Materials (Adv. Mater. 29/2017),” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 29, Aug. 2017, doi: 10.1002/ADMA.201770210.
- [41] M. Kam, Y. Zhu, D. Zhang, L. Gu, J. Chen, and Z. Fan, “Efficient Mixed-Cation Mixed-Halide Perovskite Solar Cells by All-Vacuum Sequential Deposition Using Metal Oxide Electron Transport Layer,” *Sol. RRL*, vol. 3, no. 7, Jul. 2019, doi: 10.1002/SOLR.201900050.
- [42] J. P. Attfield, P. Lightfoot, and R. E. Morris, “Perovskites,” *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 23, pp. 10541–10542, 2015, doi: 10.1039/C5DT90083B.
- [43] W. Borchardt-Ott, *Crystallography*. 2012. doi: 10.1007/978-3-642-16452-1.
- [44] F. Brivio *et al.*, “Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 92, no. 14, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.144308.
- [45] A. Navrotsky, “Energetics and Crystal Chemical Systematics among Ilmenite, Lithium Niobate, and Perovskite Structures”, doi: 10.1021/cm9801901.
- [46] K. F. Lin *et al.*, “Unraveling the high performance of tri-iodide perovskite absorber based photovoltaics with a non-polar solvent washing treatment,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.06.002.
- [47] P. Löper *et al.*, “Complex Refractive Index Spectra of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Thin Films Determined by Spectroscopic Ellipsometry and Spectrophotometry,” *J.*

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por:	Fecha
CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

*Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 66–71, 2015, doi: 10.1021/jz502471h.

- [48] A. M. A Leguy *et al.*, “Reversible Hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in Films, Single Crystals, and Solar Cells”, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00660.
- [49] Q. Chen *et al.*, “Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications,” *Nano Today*. 2015. doi: 10.1016/j.nantod.2015.04.009.
- [50] L. Ocaña *et al.*, “Optimizing the Deposition of Thin Layers of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Methylammonium Lead Iodide (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) on Large Surfaces through Their Optical Properties,” *EU PVSEC Proc.*, pp. 1316–1323, 2016, doi: 10.4229/EUPVSEC20162016-3DV.2.26.
- [51] J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu, and T. L. Kelly, “Investigation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques,” *ACS Nano*, 2015, doi: 10.1021/nn506864k.
- [52] M. Seetharaman, P. Nagarjuna, P. Naresh Kumar, S. P. Singh, M. Deepa, and M. A. G. Namboothiry, “Efficient organic–inorganic hybrid perovskite solar cells processed in air,” *Phys. Chem. Chem. Phys. Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 16, pp. 24691–24696, 2014, doi: 10.1039/c4cp03726j.
- [53] M. L. Petrus *et al.*, “The Influence of Water Vapor on the Stability and Processing of Hybrid Perovskite Solar Cells Made from Non-Stoichiometric Precursor Mixtures,” *ChemSusChem*, vol. 9, no. 18, pp. 2699–2707, 2016, doi: 10.1002/cssc.201600999.
- [54] M. S. Góes, F. Fabregat-Santiago, P. R. Bueno, and J. Bisquert, “Impedance spectroscopy study of solid-state dye-sensitized solar cells with varying Spiro-OMeTAD concentration,” 2009.
- [55] H. J. Snaith *et al.*, “Anomalous hysteresis in perovskite solar cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, doi: 10.1021/jz500113x.
- [56] A. M. A Leguy *et al.*, “The dynamics of methylammonium ions in hybrid organic–inorganic perovskite solar cells”, doi: 10.1038/ncomms8124.
- [57] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, “Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells: the role of a compensated electric field,” *Energy Environ. Sci.*, 2015, doi: 10.1039/C4EE03664F.
- [58] R. Gottesman *et al.*, “Extremely slow photoconductivity response of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskites suggesting structural changes under working conditions,” *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, doi: 10.1021/jz501373f.
- [59] H. J. Snaith, “How should you measure your excitonic solar cells?,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 4, p. 6513, 2012, doi: 10.1039/c2ee03429h.
- [60] J. A. Christians, J. S. Manser, and P. V. Kamat, “Best practices in perovskite solar cell efficiency measurements. Avoiding the error of Making Bad Cells Look Good,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, no. 5, pp. 852–857, 2015. doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00289.
- [61] U. S. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, “Test Method for Determining the Electrical Resistivity of a Printed Conductive Material”, doi: 10.1520/F1896-16.1.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por:	Fecha
CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

- [62] M. Diantoro, T. Suprayogi, A. Hidayat, A. Taufiq, A. Fuad, and R. Suryana, “Shockley’s equation fit analyses for solar cell parameters from I-V curves,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/9214820.
- [63] “Servicio Integrado de Difracción de Rayos X |.” <https://www.ull.es/servicios/segai/servicios/difraccion-rx/> (accessed Sep. 29, 2023).
- [64] “Servicio de Microscopía Electrónica |.” <https://www.ull.es/servicios/segai/servicios/microscopia-electronica/> (accessed Sep. 29, 2023).
- [65] “Servicio de Microscopía de Fuerzas Atómicas |.” <https://www.ull.es/servicios/segai/servicios/microscopia-fuerzas-atomicas/> (accessed Sep. 29, 2023).
- [66] L. Ocaña *et al.*, “Adaptation of a Crystalline Silicon Solar Cell Laboratory to Produce Perovskite Solar Devices,” *EU PVSEC Proc.*, no. 2015, pp. 1138–1143, doi: 10.4229/EUPVSEC20152015-3BV.5.40.
- [67] M. F. & M. C. C. Montes, L. Ocaña, C. Quinto, S. González-Pérez, B. González-Díaz, C. Hernández-Rodríguez, “A One-Step Deposition Method Assisted with Non Polar Washing Solvent Treatment to Produce Uniform Thin Layers of Perovskite Validated through Ellipsometry,” in *EU PVSEC Proceedings*, 2017, pp. 1181–1185. doi: 10.4229/EUPVSEC20172017-3DV.2.71.
- [68] C. Montes *et al.*, “Producing uniform and smooth thin layers of perovskite under ambient conditions by adjusting to the existing levels of moisture,” in *35th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, WIP, Nov. 2018, pp. 933–937. doi: 10.4229/35THEUPVSEC20182018-3BV.3.36.
- [69] M. C. C. Montes, L. Ocaña, L. De Sousa-Vieira, S. González-Pérez, B. González-Díaz, J.S. Moreno-Ramírez, C. Hernandez-Rodriguez, M. Friend, “Fabrication of Smooth, Mirror-Like and PbI<sub>2</sub>-Free Thin Film Perovskite Layers in Ambient Conditions,” in *EU PVSEC Proceedings*, 2019, pp. 717–720. doi: 10.4229/EUPVSEC20192019-3BV.2.8.
- [70] M. F. & M. C. C. Montes, L. Ocaña, S. González-Pérez, B. González-Díaz, “Developing an Agglomerate of Graphite and Black Carbon in an Ethylene-Vinyl Acetate in Toluene Solution for Producing Electrodes for HTM-Free Perovskite Solar Cells,” in *EU PVSEC Proceedings*, 2020, pp. 667–672. doi: 10.4229/EUPVSEC20202020-3BV.1.27.
- [71] C. Montes, L. Ocaña, S. González-Pérez, B. González-Díaz, and E. Llerena, “Exploring the use of methylammonium iodide to improve the uniformity of the MAPBI<sub>3</sub> layer in HTM-free perovskite solar cells equipped with back contacts based on pastes of graphite and black carbon in a polyvinylidene fluoride in toluene solution,” in *38th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 2021, pp. 398–402. doi: 10.4229/EUPVSEC20212021-3BV.1.2.
- [72] E. L. C. Montes, L. Ocaña, B. González-Díaz, S. González-Pérez, “Perovskite Solar Cells Prepared in Ambient Conditions based on an HTM-Free Architecture that has a Back Contact Deposited from a Paste made with Graphite, Black Carbon, Mai and PVDF Dispersed in Chlorobenzene,” in *8th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Milan, 2022, pp. 306–312. doi: 10.4229/WCPEC-82022-2AV.1.35.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

- [73] C. Quinto *et al.*, “Screen Printing for Perovskite Solar Cells Metallization,” *EU PVSEC Proc.*, pp. 1144–1148, 2015, doi: 10.4229/EUPVSEC20152015-3BV.5.41.
- [74] C. Montes *et al.*, “Conductive Inks With Epoxy Resin Based Vehicles for Perovskite Screen Printing,” *EU PVSEC Proc.*, pp. 1303–1309, 2016, doi: 10.4229/EUPVSEC20162016-3DV.2.20.
- [75] M. C. C. Montes, L. Ocaña, C. Quinto, S. González-Pérez, B. González-Díaz, M. Friend, “Conductive Inks with Epoxy Resin Based Vehicles for Perovskite Screen Printing Metallization as a Viable and Low-Cost Alternative to Thermal Evaporation,” in *EU PVSEC Proceedings*, 2017, pp. 1158–1162. doi: 10.4229/EUPVSEC20172017-3DV.2.56.
- [76] C. Montes *et al.*, “Exploring the use of collodion as a binder in screen printing vehicles for perovskite solar cells metallization,” in *35 th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, WIP, Nov. 2018, pp. 938–932. doi: 10.4229/35THEUPVSEC20182018-3BV.3.34.
- [77] C. Montes *et al.*, “Studying the use of mixed binders made with epoxy resin and collodion for producing conductive inks for the metallization of perovskite solar cells via screen printing techniques,” in *36th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 2019, pp. 742–745. doi: 10.4229/EUPVSEC20192019-3BV.2.17.
- [78] M. C. C. Montes, L. Ocaña, S. González-Pérez, B. González-Díaz, M. Friend, “Technical Analysis of Mixed Binders Based on Epoxy Resin and Ethylene-Vinyl Acetate to Produce Conductive Inks for the Metallization of Perovskite Solar Cells via Screen Printing Technique,” in *EU PVSEC Proceedings*, 2020, pp. 663–666. doi: 10.4229/EUPVSEC20202020-3BV.1.23.
- [79] C. Montes, L. Ocaña, S. González-Pérez, B. González-Díaz, and E. Llarena, “Assessing the use of polyvinylidene fluoride as a binder material for producing carbon based inks suitable for HTM-free perovskite solar cells,” *38th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, pp. 426–429, 2021, doi: 10.4229/EUPVSEC20212021-3BV.1.9.
- [80] D. Manz, M. F. Ametowobla, H. Guo, F. Einsele, and S. Rommel, “Homogeneity of Screen Printed Metallization Lines and Relevance for Solar Cell Efficiency,” *26th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, pp. 1538–1541, Oct. 2011, doi: 10.4229/26THEUPVSEC2011-2BV.2.41.
- [81] M. Xiao *et al.*, “A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 37, pp. 9898–9903, 2014, doi: 10.1002/anie.201405334.
- [82] P. Vivo *et al.*, “Influence of TiO<sub>2</sub> compact layer precursor on the performance of perovskite solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 41, pp. 287–293, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.orgel.2016.11.017.
- [83] N. J. Jeon *et al.*, “Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 897–903, 2014, doi: 10.1038/nmat4014.
- [84] N. Ahn, D.-Y. Son, I.-H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, and N.-G. Park, “Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 27, pp. 8696–8699, Jul. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b04930.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

- [85] J. Wu, J.-J. Dong, S.-X. Chen, H.-Y. Hao, J. Xing, and H. Liu, "Fabrication of Efficient Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells in Ambient Air," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, no. 1, p. 293, Dec. 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2714-z.
- [86] "Nickel Silver Sheet 2x50x200mm – BladePoint." <https://bladePoint.eu/products/nickel-silver-sheet-2x50x200mm> (accessed Sep. 26, 2023).
- [87] P. Jiang *et al.*, "Fully printable perovskite solar cells with highly-conductive, low-temperature, perovskite-compatible carbon electrode," *Carbon N. Y.*, vol. 129, pp. 830–836, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.CARBON.2017.09.008.
- [88] F. Li *et al.*, "Fully Air-Processed Carbon-Based Efficient Hole Conductor Free Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells With High Reproducibility and Stability," *Sol. RRL*, vol. 3, no. 2, p. 1800297, doi: 10.1002/solr.201800297.
- [89] Z. Yu *et al.*, "Stable Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells without Hole-Conductor Layer Achieved via Cell Structure Design and Contact Engineering," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 27, pp. 4866–4873, Jul. 2016, doi: 10.1002/adfm.201504564.
- [90] Y. Wang, H. Zheng, Q. Qu, L. Zhang, V. S. Battaglia, and H. Zheng, "Enhancing electrochemical properties of graphite anode by using poly(methylmethacrylate)-poly(vinylidene fluoride) composite binder," *Carbon N. Y.*, vol. 92, pp. 318–326, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.04.084.
- [91] M. Yoo and C. W. Frank, "Surface Chemistry and Morphology of Binders in Graphite Anodes of Lithium Ion Batteries," *Electrochem. Soc. 198th Meet.*, no. March, 2000.
- [92] H. Zhong, A. He, J. Lu, M. Sun, J. He, and L. Zhang, "Carboxymethyl chitosan/conducting polymer as water-soluble composite binder for LiFePO<sub>4</sub> cathode in lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 336, pp. 107–114, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.041.
- [93] S. Yi *et al.*, "Fast ion conductor modified double-polymer (PVDF and PEO) matrix electrolyte for solid lithium-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 355, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.SSI.2020.115419.
- [94] J. C. Barbosa, J. P. Dias, S. Lanceros-Méndez, and C. M. Costa, "Recent Advances in Poly(vinylidene fluoride) and Its Copolymers for Lithium-Ion Battery Separators," *Membranes (Basel)*, vol. 8, no. 3, Sep. 2018, doi: 10.3390/MEMBRANES8030045.
- [95] C. Phillips, A. Al-Ahmadi, S.-J. Potts, T. Claypole, and D. Deganello, "The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 16, pp. 9520–9530, Aug. 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1114-6.
- [96] R. Dallaev, T. Pisarenko, D. Sobola, F. Orudzhev, S. Ramazanov, and T. Trčka, "Brief Review of PVDF Properties and Applications Potential," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 22, pp. 1–29, 2022, doi: 10.3390/polym14224793.
- [97] B. K. Lee and J. J. Kim, "Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells by UV–O<sub>3</sub> treatment of TiO<sub>2</sub> layer," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 2, pp. 404–408, Mar. 2009, doi: 10.1016/J.CAP.2008.03.017.
- [98] C. Liang, Z. Wu, P. Li, J. Fan, Y. Zhang, and G. Shao, "Chemical bath deposited rutile TiO<sub>2</sub> compact layer toward efficient planar heterojunction perovskite solar cells," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 337–344, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.APSUSC.2016.06.171.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

- [99] F. Behrouznejad, C. M. Tsai, S. Narra, E. W. G. Diau, and N. Taghavinia, "Interfacial Investigation on Printable Carbon-Based Mesoscopic Perovskite Solar Cells with NiO<sub>x</sub>/C Back Electrode," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 30, pp. 25204–25215, Aug. 2017, doi: 10.1021/ACSAMI.7B02799/ASSET/IMAGES/AM-2017-02799C\_M005.GIF.
- [100] M. R. Fisch, *Liquid crystals, laptops, and life*, vol. 7, no. 9. Elsevier, 2004. doi: 10.1016/S1369-7021(04)00408-0.
- [101] D. Sherrington, "Polymer Modification: Principles, Techniques, and Applications Edited by J. J. Meister. Marcel Dekker: New York. 2000. 914 pp. Price \$235. ISBN 0-8247-0078-3," *Org. Process Res. Dev.*, vol. 5, no. 2, pp. 189–190, 2001, doi: 10.1021/op0001133.
- [102] R. Kohli, "Strippable Coatings for Removal of Surface Contaminants," in *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Particle Deposition, Control and Removal*, William Andrew Publishing, 2010, pp. 177–224. doi: 10.1016/B978-1-4377-7830-4.10005-2.
- [103] C. Identification, "Collodion USP, Material Safety Data Sheet," 2003.
- [104] T. Zhang *et al.*, "Enhancing Stability of Perovskite Solar Cells to Moisture by the Facile Hydrophobic Passivation," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 17330–17336, 2015, doi: 10.1038/nmat4014.
- [105] C. Aranda, C. Cristobal, L. Shooshtari, C. Li, S. Huettner, and A. Guerrero, "Formation criteria of high efficiency perovskite solar cells under ambient conditions," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 3, pp. 540–547, May 2017, doi: 10.1039/C6SE00077K.
- [106] L. Contreras-Bernal *et al.*, "Homeopathic Perovskite Solar Cells: Effect of Humidity during Fabrication on the Performance and Stability of the Device," *J. Phys. Chem. C*, p. acs.jpcc.8b01558, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b01558.
- [107] W. B. Robertson, "Factors Governing the Nitration of Cellulose," Cornell University, 1946. Accessed: Jul. 27, 2018. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10945/6411>
- [108] F. Sullivan *et al.*, "Nitration Kinetics of Cellulose Fibers Derived from Wood Pulp in Mixed Acids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 6, pp. 1883–1893, Feb. 2018, doi: 10.1021/ACS.IECR.7B03818/SUPPL\_FILE/IE7B03818\_SI\_001.PDF.
- [109] "BASF Product overview Alcohols and Solvents." [Online]. Available: [https://www.basf.com/global/documents/en/products-and-industries/alcohols-and-solvents/BASF\\_Solvents\\_Produktblatt\\_Web\\_02.pdf.assetdownload.pdf](https://www.basf.com/global/documents/en/products-and-industries/alcohols-and-solvents/BASF_Solvents_Produktblatt_Web_02.pdf.assetdownload.pdf)
- [110] M. Cendagorta *et al.*, "On the Stability of Planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Produced in Ambient Conditions by Using Polymer Encapsulates," *36th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, pp. 721–727, Oct. 2019, doi: 10.4229/EUPVSEC20192019-3BV.2.10.
- [111] "9000 SERIES PET INK/JUJO CHEMICAL CO., LTD." [http://www.jujo-chemical.co.jp/e/tec\\_info/yozai/9000\\_PET.html](http://www.jujo-chemical.co.jp/e/tec_info/yozai/9000_PET.html) (accessed Jun. 12, 2021).
- [112] Z. Liu, T. Shi, Z. Tang, and G. Liao, "A large-area hole-conductor-free perovskite solar cell based on a low-temperature carbon counter electrode," *Mater. Res. Bull.*, vol. 96, pp. 196–200, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2017.03.069.
- [113] "Aglutinante De Polivinilideno Fluoruro PvdF Para Material De Cátodo De Batería

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por:	Fecha
CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

De Iones De Litio - Aotelec.com.” [https://es.aotelec.com/polyvinylidene-fluoride-pvdf-binder-for-lithium-ion-battery-cathode-material\\_p73.html](https://es.aotelec.com/polyvinylidene-fluoride-pvdf-binder-for-lithium-ion-battery-cathode-material_p73.html) (accessed Sep. 01, 2023).

- [114] V. H. Pham *et al.*, “Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3371–3377, 2011, doi: 10.1039/c0jm02790a.
- [115] H. Zhou, B. Pei, Q. Fan, F. Xin, and M. S. Whittingham, “Can Greener Cyrene Replace NMP for Electrode Preparation of NMC 811 Cathodes?,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, no. 4, p. 040536, 2021, doi: 10.1149/1945-7111/abf87d.
- [116] A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari, and A. Turturro, “Solubility parameters of poly(vinylidene fluoride),” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 26, no. 4, pp. 785–794, Apr. 1988, doi: 10.1002/polb.1988.090260405.
- [117] M. Li *et al.*, “Controlling the microstructure of poly(vinylidene-fluoride) (PVDF) thin films for microelectronics,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 46, pp. 7695–7702, Dec. 2013, doi: 10.1039/c3tc31774a.
- [118] J. Ding, Y. Li, H. Hu, L. Bai, S. Zhang, and N. Yuan, “The influence of anatase-rutile mixed phase and ZnO blocking layer on dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub>nanofiberphotoanodes,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 9, Dec. 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-9.
- [119] “Refractive index of Soda lime glass - Rubín-clear.” <https://refractiveindex.info/?shelf=glass&book=soda-lime&page=Rubin-clear> (accessed May 31, 2023).
- [120] P. Patnaik *et al.*, “Handbook of Inorganic Chemicals McGraw-Hill Library of Congress Cataloging-in-Publication Data,” *Ebook*, pp. 1–1125, 2003, Accessed: May 31, 2023. [Online]. Available: [ftp://pvictor.homeftp.net/public/Sci\\_Library/Chem\\_Library/Handbooks/Patnaik P. Handbook of inorganic chemicals \(MGH, 2003\)\(I\)\(1125s\).pdf](ftp://pvictor.homeftp.net/public/Sci_Library/Chem_Library/Handbooks/Patnaik_P_Handbook_of_inorganic_chemicals_(MGH,2003)(I)(1125s).pdf)
- [121] S. Wenger, M. Schmid, G. Rothenberger, A. Gentsch, M. Grätzel, and J. O. Schumacher, “Coupled optical and electronic modeling of dye-sensitized solar cells for steady-state parameter extraction,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 20, pp. 10218–10229, 2011, doi: 10.1021/jp111565q.
- [122] R. Riveros, E. Romero, and G. Gordillo, “Synthesis and characterization of highly transparent and conductive SnO<sub>2</sub>:F and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn thin films deposited by spray pyrolysis,” *Brazilian J. Phys.*, vol. 36, no. 3 B, pp. 1042–1045, 2006, doi: 10.1590/S0103-9732006000600065.
- [123] J. Pérez-Alvarez, L. Escobar-Alarcón, E. Camps, S. Romero, S. M. Fernandez-Valverde, and J. Jimenez-Becerril, “Caracterización de bicapas TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> depositadas por ablación láser para fotocatalisis”.
- [124] A. Rahal, S. Benramache, and B. Benhaoua, “The effect of the film thickness and doping content of SnO<sub>2</sub>:F thin films prepared by the ultrasonic spray method,” *J. Semicond.*, vol. 34, no. 9, p. 093003, Sep. 2013, doi: 10.1088/1674-4926/34/9/093003.
- [125] Z. Y. Banyamin, P. J. Kelly, G. West, and J. Boardman, “Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering,” *Coatings 2014, Vol. 4, Pages 732-746*, vol. 4, no. 4, pp. 732–746, Oct. 2014,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010 Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

doi: 10.3390/COATINGS4040732.

- [126] “Xop Glass Conductive Glass specifications.” <http://www.ftoglass.com/fto/specifications-tec.pdf> (accessed May 31, 2023).
- [127] Pilkington Group Limited, “Solar energy glass NSG TEC Performance data summary,” 2012. <http://www.pilkington.com/products/bp/bybenefit/specialapplications/tecglass/>
- [128] “Ti-Nanoxide BL/SC - Solaronix Online Shop.” <https://shop.solaronix.com/ti-nanoxide-bl-sc.html> (accessed Jun. 01, 2023).
- [129] E. Martínez-Ferrero *et al.*, “Electrochemical investigations into ferrocenylphosphonic acid functionalized mesostructured porous nanocrystalline titanium oxide films,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 38, pp. 3762–3767, Sep. 2006, doi: 10.1039/B608607C.
- [130] A. M. A. Leguy *et al.*, “Reversible hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in films, single crystals, and solar cells,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 9, pp. 3397–3407, May 2015, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.5B00660/SUPPL\_FILE/CM5B00660\_SI\_001.PDF.
- [131] C. W. Chen, S. Y. Hsiao, C. Y. Chen, H. W. Kang, Z. Y. Huang, and H. W. Lin, “Optical properties of organometal halide perovskite thin films and general device structure design rules for perovskite single and tandem solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9152–9159, 2015, doi: 10.1039/c4ta05237d.
- [132] Y. Jiang *et al.*, “Optical analysis of perovskite/silicon tandem solar cells,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 24, pp. 5679–5689, Jun. 2016, doi: 10.1039/C6TC01276K.
- [133] M. Filipič *et al.*, “CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite / silicon tandem solar cells: characterization based optical simulations,” *Opt. Express*, vol. 23, no. 7, p. A263, Apr. 2015, doi: 10.1364/OE.23.00A263.
- [134] S. Kohtani, E. Yoshioka, H. Miyabe, S. Kohtani, E. Yoshioka, and H. Miyabe, “Photocatalytic Hydrogenation on Semiconductor Particles,” *Hydrogenation*, Oct. 2012, doi: 10.5772/45732.
- [135] R. S. Sanchez and E. Mas-Marza, “Light-induced effects on Spiro-OMeTAD films and hybrid lead halide perovskite solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 158, pp. 189–194, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2016.03.024.
- [136] A. Krishna *et al.*, “Novel hole transporting materials based on triptycene core for high efficiency mesoscopic perovskite solar cells,” *Chem. Sci.*, vol. 5, no. 7, pp. 2702–2709, Jun. 2014, doi: 10.1039/C4SC00814F.
- [137] T. Duong *et al.*, “Semitransparent Perovskite Solar Cell With Sputtered Front and Rear Electrodes for a Four - Terminal Tandem,” *IEEE J. PHOTOVOLTAICS*, vol. 1, doi: 10.1109/JPHOTOV.2016.2521479.
- [138] F. Fu *et al.*, “Low-temperature-processed efficient semi-transparent planar perovskite solar cells for bifacial and tandem applications,” *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 8932, Dec. 2015, doi: 10.1038/ncomms9932.
- [139] W.-C. Lai, K.-W. Lin, T.-F. Guo, P. Chen, and Y.-Y. Liao, “Perovskite-based solar cells with inorganic inverted hybrid planar heterojunction structure,” *AIP Adv.*, vol. 8, no. 1, p. 015109, Jan. 2018, doi: 10.1063/1.5010951.
- [140] H. Kanda *et al.*, “Analysis of Sputtering Damage on I-V Curves for Perovskite Solar

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKeT02I

Firmado por:	Fecha
CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

Cells and Simulation with Reversed Diode Model,” vol. 120, no. 50, pp. 28441–28447, Dec. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b09219.

- [141] C. Zhao *et al.*, “Revealing Underlying Processes Involved in Light Soaking Effects and Hysteresis Phenomena in Perovskite Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 14, p. 1500279, Jul. 2015, doi: 10.1002/AENM.201500279.
- [142] W. Tress *et al.*, “Interpretation and evolution of open-circuit voltage, recombination, ideality factor and subgap defect states during reversible light-soaking and irreversible degradation of perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 151–165, Jan. 2018, doi: 10.1039/c7ee02415k.
- [143] C. L. Watts *et al.*, “Light soaking in metal halide perovskites studied via steady-state microwave conductivity,” *Commun. Phys.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–10, Apr. 2020, doi: 10.1038/s42005-020-0350-2.
- [144] E. L. Unger *et al.*, “Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 11, pp. 3690–3698, Nov. 2014, doi: 10.1039/C4EE02465F.
- [145] Y. Yuan and J. Huang, “Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 2, pp. 286–293, Feb. 2016, doi: 10.1021/ACS.ACCOUNTS.5B00420/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AR-2015-00420D\_0003.GIF.
- [146] P. H. Huang, Y. H. Wang, J. C. Ke, and C. J. Huang, “The effect of solvents on the performance of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells,” *Energies*, vol. 10, no. 5, pp. 1–8, 2017, doi: 10.3390/en10050599.
- [147] D. Liu, M. K. Gangishetty, and T. L. Kelly, “Effect of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> thickness on device efficiency in planar heterojunction perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 46, pp. 19873–19881, Nov. 2014, doi: 10.1039/C4TA02637C.
- [148] C. Bracher, B. G. Freestone, D. K. Mohamad, J. A. Smith, and D. G. Lidzey, “Degradation of inverted architecture CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-xClx perovskite solar cells due to trapped moisture,” *Energy Sci. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 35–46, 2018, doi: 10.1002/ese3.180.
- [149] K. Nishi, T. Oku, T. Kishimoto, N. Ueoka, and A. Suzuki, “Photovoltaic Characteristics of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Added with Ethylammonium Bromide and Formamidinium Iodide,” *Coatings*, vol. 10, no. 4, 2020, doi: 10.3390/coatings10040410.
- [150] T. Oku, Y. Ohishi, and A. Suzuki, “Effects of SbBr<sub>3</sub> addition to CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> solar cells,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1807, no. January, 2017, doi: 10.1063/1.4974789.
- [151] Z. Yang *et al.*, “Effects of formamidinium and bromide ion substitution in methylammonium lead triiodide toward high-performance perovskite solar cells,” *Nano Energy*, vol. 22, pp. 328–337, Apr. 2016, doi: 10.1016/J.NANOEN.2016.02.033.
- [152] M. Saliba *et al.*, “Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance,” *Science (80-. )*, vol. 354, no. 6309, pp. 206–209, Oct. 2016, doi: 10.1126/SCIENCE.AAH5557/SUPPL\_FILE/SALIBA.SM.PDF.
- [153] M. Saliba *et al.*, “Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency,” vol. 9, no. 6, pp. 1989–1997, Jun. 2016,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por: CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10

doi: 10.1039/C5EE03874J.

- [154] P. Jagdale and M. Sharon, *Thermal Vapor Deposition for Thin Film of Carbon Nanomaterial*, vol. 36. McGraw-Hill Education, 2010. Accessed: Nov. 01, 2023. [Online]. Available: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071639606/chapter/chapter6>
- [155] J. J. Choi, X. Yang, Z. M. Norman, S. J. L. Billinge, and J. S. Owen, "Structure of methylammonium lead iodide within mesoporous titanium dioxide: Active material in high-performance perovskite solar cells," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 1, pp. 127–133, Jan. 2014, doi: 10.1021/NL403514X/SUPPL\_FILE/NL403514X\_SI\_001.PDF.
- [156] J. Chen and N. G. Park, "Inorganic Hole Transporting Materials for Stable and High Efficiency Perovskite Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 25, pp. 14039–14063, Jun. 2018, doi: 10.1021/ACS.JPCA.8B01177/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2018-01177T\_0001.GIF.
- [157] R. Singh, P. K. Singh, B. Bhattacharya, and H. W. Rhee, "Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells," *Applied Materials Today*, vol. 14. Elsevier, pp. 175–200, Mar. 01, 2019. doi: 10.1016/j.apmt.2018.12.011.
- [158] K. Yamamoto *et al.*, "Degradation Mechanism of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells for High Stability," *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2016-02, no. 15, p. 1398, Sep. 2016, doi: 10.1149/MA2016-02/15/1398.
- [159] C. C. Boyd, R. Checharoen, T. Leijtens, and M. D. McGehee, "Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics," *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 5, pp. 3418–3451, Mar. 2019, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.8B00336/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2018-00336Z\_0017.JPEG.
- [160] F. Corsini and G. Griffini, "Recent progress in encapsulation strategies to enhance the stability of organometal halide perovskite solar cells," *J. Phys. Energy*, vol. 2, no. 3, p. 031002, Jul. 2020, doi: 10.1088/2515-7655/AB8774.
- [161] J. Li *et al.*, "Encapsulation of perovskite solar cells for enhanced stability: Structures, materials and characterization," *J. Power Sources*, vol. 485, p. 229313, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229313.
- [162] L. Ocaña, C. Montes, S. González-Pérez, B. González-Díaz, and E. Llarena, "Characterization of a New Low Temperature Encapsulation Method with Ethylene-Vinyl Acetate under UV Irradiation for Perovskite Solar Cells," *Appl. Sci.* 2022, Vol. 12, Page 5228, vol. 12, no. 10, p. 5228, May 2022, doi: 10.3390/APP12105228.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 6033010

Código de verificación: 7DKet02I

Firmado por:	Fecha
CARLOS GONZALEZ MONTES DE OCA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:23:25
Benjamín Jesús González Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 18:26:43
Sara González Pérez UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	28/11/2023 19:14:22
Gustavo Alberto Marrero Díaz UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	09/01/2024 09:56:10