



**ESTABILIZACIÓN MICROFLUÍDICA DE TINTAS DE PEROVSKITA
PARA CELDAS SOLARES DENTRO DE UNA CABEZA DE SLOT-DIE
PARA PROCESOS DE IMPRESIÓN A ESCALA INDUSTRIAL.**

Juan Pablo Velásquez Cardona

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero de Materiales

Asesor

Daniel Estiben Ramírez Zora, Doctor

Co-asesor

Rafael Andrés Betancur Lopera, Doctor

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, CIDEMAT

Pregrado en Ingeniería de Materiales

Medellín

2022

Cita	Velásquez Cardona, 2022 [1]
Referencia	[1] Velásquez Cardona, J. P. “ESTABILIZACIÓN MICROFLUÍDICA DE TINTAS DE PEROVSKITA PARA CELDAS SOLARES DENTRO DE UNA CABEZA DE SLOT-DIE PARA PROCESOS DE IMPRESIÓN A ESCALA INDUSTRIAL.”, Trabajo de grado, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, 2022.
Estilo IEEE (2020)	



Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales - CIDEMAT



Centro de Documentación de Ingeniería - DRAI

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

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Francisco Javier Herrera.

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

Dedicatoria

A mis padres, a su incansable dedicación, amor y apoyo. Gracias.

Agradecimientos

Agradezco a todas las personas involucradas en el proceso de consecución de esta tesis. Al

Doctor Rafael Betancur, al Doctor Edwin Ramírez, Doctor Juan Felipe Montoya, al

Profesor Daniel Ramírez, al Profesor Franklin Jaramillo y demás compañeros del laboratorio de celdas solares, Manuel, Isabel, Juan José, Laura, Alejandra, Kevin, Pilar, Santiago, Eduardo, Carlos.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	10
ABSTRACT.	12
I. INTRODUCCIÓN	13
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	15
III. OBJETIVOS.	16
A. Objetivo general	16
B. Objetivos específicos.	16
IV. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.	17
A. Slot-die para la fabricación de películas delgadas.	18
B. Diseño de geometrías internas de la cabeza de SDC.	19
C. La ventana de recubrimiento y sus implicaciones.	26
1) Ventana de procesamiento del modelo capilar.	27
2) Ventana de procesamiento del límite de bajo flujo.	29
3) Ventana de procesamiento en términos de Q vs. U	30
D. Fabricación de celdas solares de Perovskita mediante SDC.	30
V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	33
A. Modelación de cavidades internas de la cabeza de SDC y modificaciones geométricas.	33
B. Caracterización reológica de tintas de perovskita.	33
C. Simulación de flujo en cavidades internas y modificaciones geométricas.	33
D. Determinación experimental de uniformidad de flujo.	35
E. Fabricación de celdas solares.	35
1) Parámetros de fabricación mediante spin-coating.	35

2) Parámetros de deposición por slot-die coating..	36
3) Medición de espesores en seco.	36
VI. ANÁLISIS DE RESULTADOS	37
A. Caracterización de tintas..	37
B. Simulaciones.	37
C. Observaciones experimentales	45
D. Fabricación de dispositivos..	47
VII. CONCLUSIONES	52
VIII. RECOMENDACIONES	53
REFERENCIAS	54

LISTA DE TABLAS

I	Parámetros de la ecuación 8.	25
II	Dispositivos fabricados por SDC reportados en la literatura, con su respectiva área y eficiencia de conversión fotovoltaica (PCE).	31
III	Resumen de condiciones evaluadas por CFD, a través del programa COMSOL Multiphysics.	34
IV	Mediciones reológicas de tintas de perovskita a diferentes concentraciones de sólidos	37
V	Parámetros y resultados de las ecuaciones 6 y 7.	39
VI	Parámetros y resultados de las ecuaciones 5 y 4.	40
VII	Resultados experimentales de uniformidad para el shim de 150 micrómetros de espesor.	45
VIII	Resultados experimentales de uniformidad para el shim de 50 micrómetros de espesor.	46

LISTA DE FIGURAS

1	a) Esquema del sistema con sus principales componentes. b) Cabeza de SDC del laboratorio de celdas solares del grupo CIDEMAT con shim utilizada actualmente en el centro.	18
2	a) Ejemplos de geometrías de manifold y canales de alimentación comunes para sistemas de SDC, b) Cabeza de SDC con geometrías internas no corregidas y el respectivo perfil de recubrimiento.	20
3	Error de cobertura para un fluido Newtoniano en una cabeza de SDC con geometría tipo "T".	24
4	Parámetros geométricos del menisco de recubrimiento por SDC.	27
5	Ventana de procesamiento del modelo capilar.	28
6	Ventana de procesamiento del límite de bajo flujo.	29
7	Posición del menisco arriba del flujo de entrada para el modelo viscoso. . . .	30
8	Modelos de geometrías de shims utilizadas.	34
9	Esquema del proceso de recubrimiento por SDC de la tinta de perovskita. . . .	36
10	a) Microscopía óptica del conducto de entrada de fluido al canal de distribución. b) Análisis de imagen de la sección transversal del canal de distribución. Cabeza para SDC del laboratorio de celdas solares, CIDEMAT.	38
11	Negativos de modelación del manifold para las geometrías de shim utilizadas.	38
12	Resultados CFD 3D en estado estacionario. a) Velocidades del fluido en la geometría (1) en posición 12 O'clock. b) Velocidades del fluido en la salida del FS en posición 12 O'clock. c) Velocidades del fluido en la geometría (2) en posición 9 O'clock. d) Velocidades del fluido en la salida del FS en posición 9 O'clock.	41
13	Resultados CFD 3D en estado estacionario para la geometría (2) de 150 μm de altura de FS. Velocidad del fluido a a) 0.1 mL/min , b) 0.2 mL/min , c) 0.3 mL/min y d) 0.5 mL/min de flujo de entrada a la cabeza.	42

14	Resultados de la velocidad de salida del fluido en la sección transversal de la cabeza, a diferentes tasas de bombeo de entrada para el shim de 150 μm de espesor.	42
15	Resultados CFD 3D en estado estacionario para la geometría (2) de 50 μm de altura de FS. Velocidad del fluido a a) 0.1 mL/min , b) 0.2 mL/min , c) 0.3 mL/min y d) 0.5 mL/min de flujo de entrada a la cabeza.	43
16	Resultados de la velocidad de salida del fluido en la sección transversal de la cabeza, a diferentes tasas de bombeo de entrada para el shim de 50 μm de espesor.	44
17	Uniformidad de la cabeza se SD en función del ángulo de impresión y la tasa de entrada de fluido para a) un shim de 150 μm y b) 50 μm	47
18	Espesor en seco estimado para diferentes tasas de bombeo y velocidades del sustrato.	48
19	a) Punto de operación establecido en el modelo capilar. b) Capa de perovskita resultante del punto de operación establecido.	49
20	Desempeño de las celdas solares distribuidas en un sustrato de 5x5 cm, fabricado enteramente por Spin-coating. a) JSC, b). Voc, c) FF, d) PCE y e) Variación espacial normalizada del PCE.	50
21	Desempeño de las celdas solares distribuidas en un sustrato de 5x5 cm, con perovskita depositada mediante SDC. a) JSC, b). Voc, c) FF, d) PCE y e) Variación espacial normalizada del PCE.	51

Siglas, acrónimos y abreviaturas

CFD	Computational Fluid Dynamics
FS	Feed Slot
ITO	Indium Tin Oxide
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
PCBM	[6,6]fenil-C ₆ 1-ácido butírico metil
PCE	Eficiencia de Conversión Fotovoltaica
SC	Spin-Coating
SDC	Slot-die Coating
UI	Uniformity Index
UdeA	Universidad de Antioquia

RESUMEN

El desarrollo de las celdas solares de perovskita ha enfocado en los últimos años esfuerzos hacia el escalamiento de la tecnología. Entre las técnicas de recubrimiento en estado líquido en gran área, el Slot-Die Coating es una de las más prominentes debido a la amplia teoría desarrollada alrededor de la técnica y su uso en aplicaciones industriales funcionales, entre ellas, la fabricación de celdas solares orgánicas. Sin embargo, con la utilización de nuevos materiales para depositar como la perovskita, es necesaria la revisión y adecuación del proceso. Inicialmente, teniendo en cuenta las propiedades reológicas de la tinta a utilizar, se debe hacer un estudio de la idoneidad de la cabeza, que debe entregar un flujo uniforme de tinta. En este trabajo, se revisó las condiciones geométricas de la cabeza de Slot-Die Coating del laboratorio de celdas solares del grupo de investigación CIDEMAT, a través de ecuaciones presentes en la literatura, simulación y medición experimental del flujo, obteniendo resultados de baja uniformidad. A partir de lo anterior se plantea una modificación geométrica de los canales, comprobando una mejora de la uniformidad. Finalmente, bajo parámetros estables de procesamiento se fabricaron mini-módulos solares de perovskita, ratificando un desempeño optoelectrónico más uniforme que el de celdas fabricadas totalmente por Spin-Coating, que es una técnica no escalable industrialmente y ampliamente usada a nivel de laboratorio.

Palabras clave — Slot-die Coating, Celdas Solares, Perovskita, Escalamiento, Uniformidad, Simulación.

TRABAJOS DERIVADOS DE ESTA TESIS

Los resultados de este trabajo hacen parte de las siguientes publicaciones:

- *Blade-coated Solar Mini-modules of homogeneous perovskite films achieved by an air knife design and a machine learning-based optimization.* Artículo en evaluación.
- *Reaching highly uniform perovskite ink flow from a slot-die head towards printed solar cells.* Artículo en proceso de escritura.

ABSTRACT

The development of perovskite solar cells has focused recently on scaling up the technology. Among the large-area liquid-state coating techniques, slot-die coating is one of the most outstanding due to the extensive theory developed around the technique and its use in functional industrial applications, including the manufacture of organic solar cells. However, with the use of new materials such as perovskite, it is necessary to review and adapt the process. Initially, taking into account the rheological properties of the ink to be used, a study of the suitability of the head, which must deliver a uniform flow of ink, must be undertaken. In this work, the geometric conditions of the Slot-Die Coating head of the solar cell laboratory of the CIDEMAT research group were reviewed, through equations reported in the literature, simulation and experimental measurement of the flow, obtaining results of low uniformities. Based on the before mentioned results, a geometric modification of the channels is proposed, verifying an improvement in uniformity. Finally, under stable processing parameters, perovskite mini-modules were manufactured, confirming a more uniform optoelectronic performance than that of cells complete manufactured by Spin-Coating which is the most typical lab-scale coating technique.

Keywords — Slot-die Coating, Solar Cells, Perovskite, Scaling-up, Uniformity, Simulation.

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años las celdas solares de perovskita (PSCs) han demostrado notable mejora en sus propiedades optoelectrónicas, estableciendo actualmente eficiencias record del 25.5 % [1]. Considerando lo anterior, la tecnología ha llegado a un estado de madurez donde la competencia actual se centra en el escalamiento, enfocado en la producción de celdas de mayor área con el menor desperdicio de material incluyendo compatibilidad con procesos de montaje en línea.

Las celdas solares de perovskita son dispositivos opto-electrónicos multicapa, donde el papel fotoactivo principal es desempeñado por la perovskita y es donde se enfocan la mayoría de esfuerzos de escalamiento. Debido a que esta última se puede manipular a través de soluciones precursoras en estado líquido, técnicas como el spin coating es de uso generalizado a escala de laboratorio para depositar películas delgadas y uniformes. Igualmente, en esfuerzos enfocados hacia escalamiento, se usan métodos de impresión para depositar capas, entre estos se encuentran el blade coating, screen printing, inkjet printing y slot-die coating (SDC). El spin coating es el método más utilizado para fabricar celdas experimentales de área pequeña (alrededor de 10mm^2) pero que representa una gran pérdida en recursos durante el proceso y considerando áreas de fabricación más grande sería mucho más representativo. El último proceso (Slot-die coating), es destacado entre los llamados procesos “pre-metered” y empleado con éxito en otras tecnologías optoelectrónicas como son las celdas solares orgánicas (OPVs) [2], OLEDs [3, 4] y donde se requiera películas delgadas de gran área con alta uniformidad. Aunque el proceso de Slot-Die Coating cuenta con extensa literatura desarrollada alrededor de su implementación, sigue siendo un campo de investigación debido a nuevos materiales implementados y la complejidad de la microfluídica implicada; en relación con las celdas solares de perovskita, es necesario hacer una transición adecuada de la tecnología hacia la fabricación en masa, donde se requiere estabilización de procesos y una adecuada adaptación de la teoría existente sobre el proceso hacia la implementación de este nuevo material.

En este trabajo se establecen las condiciones estables de trabajo para una cabeza

de SDC teniendo como fluido tintas precursoras de perovskita a través de experimentación y simulación, partiendo de inestabilidades de flujo al interior de la cabeza evidenciadas en películas no uniformes y defectos de menisco.

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La transición de procesos de aplicación de películas de áreas pequeñas, en este caso spin coating, hacia procesos de deposición industriales de mayor escala (*Slot die coating*, SDC) requiere la optimización de parámetros y tintas que hagan adecuada la implementación de nuevos materiales. Es común encontrar en la literatura de PSCs dispositivos fabricados mediante SDC con propósitos de escalar la tecnología donde el análisis parte de las propiedades micro-estructurales u optoelectrónicas en sectores pequeños de capas depositadas [5, 6, 7, 8, 9]. Estas capas al ser revisadas de forma macro en sectores de mayor área, evidencian defectos relacionados con bajas uniformidades de deposición y a pesar de la modificación de las variables teóricas de procesamiento, estos defectos no se correlacionan. Los parámetros que gobiernan el proceso de formación de película de SDC son la altura del gap, la velocidad del proceso, la viscosidad de la tinta utilizada y la tasa de bombeo [10], sin embargo, antes de la formación de película y poder manipular las variables de la ventana de procesamiento, se necesita un menisco estable, sin perturbaciones, que presente un flujo bidimensional en la sección transversal sobre el sustrato teniendo un sistema invariable en la uniformidad de flujo, independientemente de las tasas utilizadas; análisis que la comunidad de celdas solares de perovskita no ha realizado para precursores en estado líquido depositados por esta técnica. Las inestabilidades de flujo al interior de la cabeza de SDC son comunes cuando no se tiene una configuración geométrica adecuada para el proceso y se evidencian en defectos visibles en el menisco (burbujas, flujo no bidimensional) y en películas con espesores variables. El propósito del trabajo, se centra en encontrar parámetros de proceso a través de simulación y experimentación que garanticen tener una cabeza de SDC con una adecuada uniformidad de flujo independientemente de la modificación de parámetros de la ventana de procesamiento, con el propósito de depositar películas de Perovskita a partir de precursores líquidos.

III. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Estabilizar el flujo de una tinta de perovskita dentro de una cabeza para *Slot-Die Coating*, empleado simulación de fluidos y su correlación experimental.

B. Objetivos específicos

- Contrastar el comportamiento de una tinta de perovskita dentro de una cabeza de *Slot-Die* experimentalmente y mediante procesos de simulación.
- Determinar la influencia de las variables reológicas de la tinta de Perovskita, del proceso y diseño interno de la cabeza de Slot-Die sobre el llenado y la estabilidad de flujo a la salida de la misma cabeza.
- Desarrollar metodologías adecuadas de procesamiento por Slot-Die de tinta de perovskita, que permitan tener condiciones de flujo uniforme para la fabricación de películas delgadas.

IV. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

El *Slot-die Coating* (SDC) es una técnica de deposición de películas delgadas, donde un fluido o tinta es bombeada a través de un dado o cabeza (die) que la distribuye en forma laminar, para luego ser depositada por medio de un menisco sobre un sustrato en movimiento [11]. Es ampliamente utilizada en la fabricación de baterías [12, 13] y pantallas OLED [14]. En el campo de las celdas solares de perovskita (PSCs) la técnica de Slot-die Coating (SDC), como alternativa de escalamiento es heredada de las celdas solares orgánicas (OPVs)[2, 15] donde se ha probado ya la tecnología, incluso con aplicaciones comerciales [16]. Siendo una técnica de deposición de capas líquidas de alta precisión, se pueden obtener capas de espesor en el orden de los nanómetros con muy bajo desperdicio de material, diferenciándola de técnicas típicas de laboratorio para la fabricación de celdas experimentales como el Spin Coating (SC), donde se desperdicia la mayoría de solución al depositar las películas [17]. A diferencia de otras técnicas de escalado, el SDC es integrable a procesos sheet to sheet (para sustratos rígidos) y Roll to Roll (R2R) donde la mayor novedad se presenta en la utilización de sustratos flexibles y la alta capacidad de procesamiento [6, 18, 19].

La fabricación de cabezas de SDC o su modificación requiere técnicas de maquinado de alta precisión, pues las cavidades poseen tolerancias en el rango de las centésimas de milímetro, lo que hace que sean procesos especializados y costosos al igual que la compra de nuevos dispositivos. Una solución a este problema es presentada por Jin et. al. [20] para un fluido no newtoniano y de alta viscosidad, donde se realizan simulaciones de una modificación parcial de la cabeza; cambiando geométricamente el *shim* que va al interior del sistema y demostrando una mejora de la uniformidad en la distribución de velocidades en la sección transversal de la cabeza. Esto demuestra que, realizando un estudio de las tintas de perovskita utilizadas, es posible hacer modificaciones de bajo costo que permitan mejorar el perfil de velocidades dentro del sistema.

A. Slot-die para la fabricación de películas delgadas

El sistema de deposición por Slot-Die Coating (SDC) se compone esencialmente por una cabeza o dado de impresión y por un sustrato móvil; donde en el dado, la tinta a depositar es inyectada y distribuida uniformemente con el propósito de formar un menisco o pantalla de fluido sin perturbaciones, mediante el cual se deposita una capa húmeda delgada sobre un sustrato en movimiento. La configuración típica del sistema se puede ver en la Figura 1a y los componentes de la cabeza en la Figura 1b. De este proceso pueden existir algunas variaciones, donde las principales diferencias radican en la geometría interna de los canales de distribución de las cabezas y el perfil de los *lips*, cuyo fin principal es tener capas impresas uniformes según los fluidos o tintas utilizadas. Otra variación común es la cercanía del dado con el sustrato, teniendo desde métodos *tensioned web* o de contacto total con el sustrato hasta separaciones cercanas al milímetro [21].

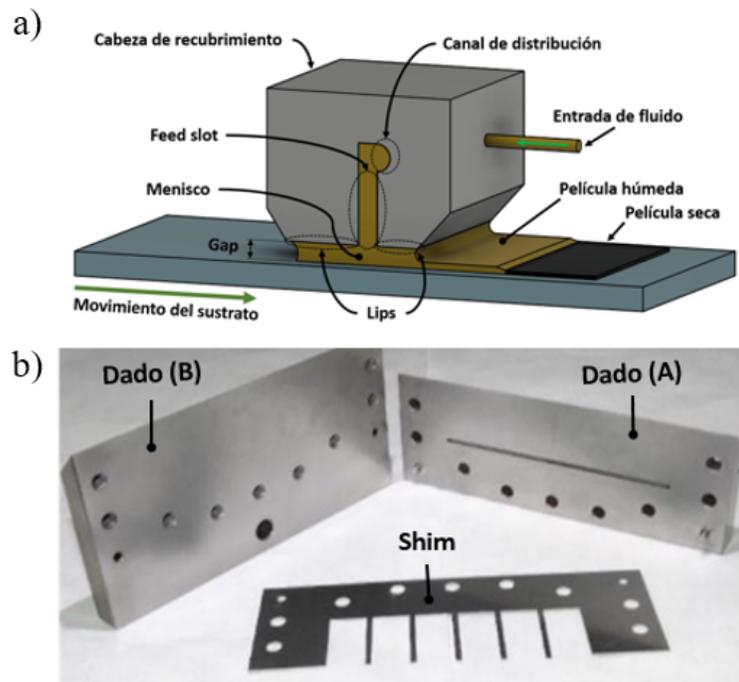


Fig. 1. a) Esquema del sistema con sus principales componentes. b) Cabeza de SDC del laboratorio de celdas solares del grupo CIDEMAT con shim utilizada actualmente en el centro.

El SDC se encuentra entre la categoría de procesos “*Premetered*”, otorgando la posi-

bilidad de controlar el espesor de las películas húmedas depositadas a través de la tasa de bombeo que se inyecta en la cabeza de impresión. El cálculo del espesor húmedo que se logra con este tipo de proceso es una relación entre el flujo de entrada Q que se bombea a la cabeza, la velocidad del sustrato V donde se deposita y su ancho W , relación mostrada en la ecuación 1. Sin embargo el proceso requiere más control acotado por las propiedades reológicas del fluido a depositar, la interfaz del fluido con el sustrato y las condiciones atmosféricas.

$$t_{hum} = \frac{Q}{VW} \quad (1)$$

Otra ventaja de los procesos "Premetered", es el confinamiento de la tinta dentro del dado y los conductos de bombeo, impidiendo el contacto del fluido con la atmósfera antes del recubrimiento haciendo el proceso más limpio, permitiendo el uso de cabezas especializadas con la posibilidad de depositar varias capas simultáneas de diferentes materiales. La uniformidad y continuidad de las capas depositadas es la variable de respuesta a la calidad de impresión por SDC.

La uniformidad, además de estar relacionada con los parámetros que dominan la ventana de procesamiento, también se ve afectada primeramente por la geometría y configuración de la cabeza de SDC, donde la inestabilidad interna del fluido puede llevar a tener igualmente películas inestables [22].

B. Diseño de geometrías internas de la cabeza de SDC.

De forma generalizada, el interior de una cabeza de SDC está conformado con canales de diferentes geometrías, principalmente con dos funciones específicas, distribución y alimentación del menisco de recubrimiento [21, 22, 23]. De lo anterior, la distribución uniforme de fluido a lo largo de la sección transversal de la cabeza es llevada a cabo por la *cámara de distribución*, esta es la primera sección interna de la cabeza que el fluido atraviesa. Determinada por el comportamiento y las propiedades reológicas de la tinta a utilizar, tanto la geometría de la sección transversal de la cámara como la geometría espacial a lo largo de la cabeza influye en el comportamiento del fluido al interior y finalmente sobre el menisco de

recubrimiento. Según las viscosidades de los fluidos utilizados y de los requerimientos de flujo másico en las secciones de salida de la cabeza, se pueden tener más de uno de estos canales con geometrías variantes que satisfacen la uniformidad requerida del recubrimiento. El canal de alimentación del menisco (*feed slot*), cumple la función de transportar el fluido de la cámara de distribución hacia el recubrimiento de una forma uniforme, en la industria existen varios aditamentos que permiten la modificación del *feed slot* (FS), mediante la restricción del paso de fluido durante el funcionamiento del proceso, sea en el interior de la cámara o a la salida modificando la geometría. Al conjunto de canales de distribución y alimentación se les conoce como *manifold*. En la Figura 2a se observa que existen diferentes tipos de geometrías internas, destinadas a mejorar la uniformidad de flujo en la sección transversal del sustrato, determinadas por las propiedades reológicas de las tintas y los parámetros de deposición. Defectos comunes son faltas de llenado y perfiles de deposición no uniformes como se puede ver en la Figura 2b (perfil de película húmeda con mayor cantidad de fluido en el centro), que se relacionan con una caída de presión en la cámara de distribución que no es despreciable con respecto a la caída de presión en la cámara de slot [11], por lo tanto el diseño de las cavidades de la cabeza de SDC debe ser acompañado por simulaciones, con el propósito de obtener geometrías adecuadas dependiendo del fluido a utilizar para recubrir [20, 22].

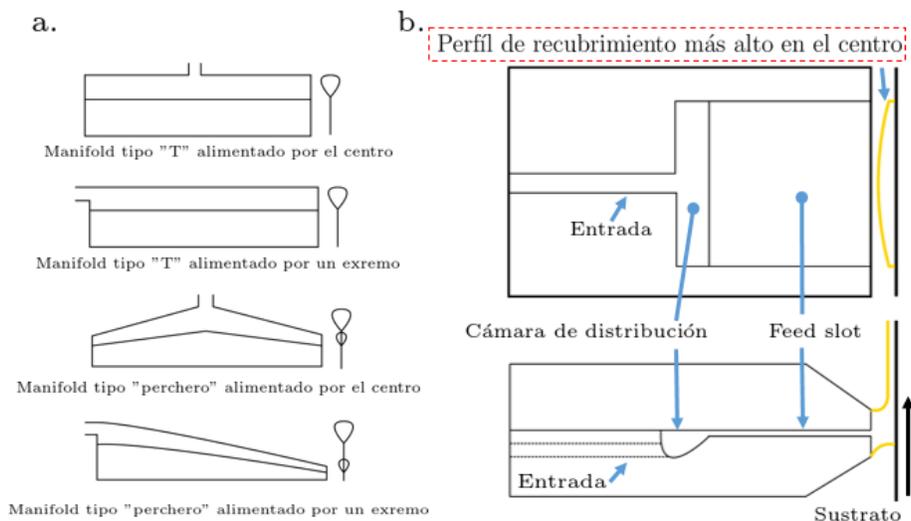


Fig. 2. a) Ejemplos de geometrías de manifold y canales de alimentación comunes para sistemas de SDC, b) Cabeza de SDC con geometrías internas no corregidas y el respectivo perfil de recubrimiento.

Considerando la operación conjunta de los dos tipos de canales que conforman el *manifold*, se considera que el ideal de una cabeza de SDC es que entregue un flujo uniforme en toda su sección transversal, i.e, que no exista una variación de flujo en todo el canal de salida, entregando así, la misma cantidad de material al recubrimiento en un tiempo determinado. Adicionalmente algunas aplicaciones de sistemas de SDC requieren recubrimientos con patrones de líneas, para este tipo de recubrimientos, se establecen canales al interior de la cabeza con el propósito de separar los flujos, esto se realiza mediante el uso de una lámina delgada con espesor establecido llamada *shim*. Estas funcionan como plantillas para el fluido y aportan o establecen la profundidad del *FS*. El uso de aditamentos al interior de las cabezas es común como se ha mencionado anteriormente y obedece igualmente a los requerimientos del proceso.

Existen varios tipos de cámaras de distribución aplicados a diferentes tipos de industria, las más comunes son las de tipo “*T*” o “*cavidad infinita*”, donde se tiene una cámara de distribución alimentada por el centro, con una sección transversal invariante a lo largo de la sección longitudinal del dado. De este tipo de geometrías se destaca la invariabilidad en la uniformidad del flujo con el cambio de la viscosidad y la facilidad de fabricación de las cavidades. Sin embargo este tipo de geometrías pueden tener problemas de uniformidad debido a la diferencia de presión establecidas dentro de la cabeza, siendo determinante las existentes entre el centro de la geometría y los bordes, dando como resultados películas húmedas de mayor espesor en el centro de los recubrimientos como se ilustra en la Figura 2b. El anterior problema se relaciona con el hecho de que la presión de entrada a la cámara de distribución debe ser superior a la presión de los extremos de la misma, para lograr movilizar el fluido dentro de la cámara, esto permite que parte del flujo se distribuya mayoritariamente a la hacia parte central del *FS* y consecuentemente al recubrimiento. A través de modificaciones geométricas es posible el mejoramiento de la uniformidad, algunas de estas: aumentando el área de la sección transversal del canal de distribución, reduciendo el espesor del *FS* y alargándolo igualmente, aumentando así la resistencia hidrodinámica en comparación con el canal de distribución. También para el mejoramiento de posibles inhomogeneidades se usan geometrías tipo *coat hanger* o “*perchero*” con una distribución en “*V*” característica, donde

la sección transversal del canal se reduce del centro hacia los extremos, modificando así la resistencia hidrodinámica dentro de la cavidad con el propósito de hacerla igual para cualquier punto del fluido respecto a la salida del *FS*. Con ello se proporcionan menores tiempos de residencia del fluido dentro del *manifold*, lo cual es óptimo para industrias donde se requiera alta productividad. Sin embargo, este tipo de *manifold* está diseñado para rangos muy estrechos de viscosidad, ya que este tipo de distribución tiene una alta sensibilidad en cambios de propiedades físicas del fluido. Adicionalmente su manufactura requiere procesos más avanzados [21, 22, 23].

Haciendo una primera aproximación, es posible realizar un estudio del comportamiento microfluídico de la tinta de perovskita dentro de la cabeza de SDC a través de la ley de Hagen-Poiseuille (ecuación 2) [14, 24].

$$\Delta p = QR_H \quad (2)$$

Donde Δp representa la caída de presión en el canal, Q el flujo de la tinta y R_H la resistencia hidráulica. De esta manera se puede hacer una analogía con la ley de Ohm y tratar el sistema como un circuito eléctrico, siendo Δp y Q equivalentes al diferencial de potencial ΔV y a la corriente eléctrica I respectivamente. El equivalente a la resistencia es la resistencia hidráulica dada por la ecuación 3.

$$R_H = \frac{8\eta L}{\pi r_H^4} \quad (3)$$

Donde η es la viscosidad, L la longitud del canal y r_H el radio hidráulico del canal. Algunas relaciones matemáticas específicas para el diseño de *manifolds*, permiten establecer previamente posibles problemas de uniformidad en los recubrimientos. Carley (1954) establece parámetros de diseño para cabezas de SDC, con el propósito de tener flujos de material invariables a la salida del *FS*, estableciendo un índice de uniformidad (*UI*) para una cámara de distribución tipo “*T*”. *UI* se determina a través de la ecuación 4, donde se incluye el

parámetro geométrico w , que establece la distancia que existe entre la entrada de alimentación del canal de distribución y el final del canal. En un dado en que se encuentre alimentado lateralmente, w será toda la longitud del canal de distribución, mientras que para un dado alimentado por el centro del canal de distribución w será la mitad de esta distancia.

$$UI = 1 - \frac{(1,05\alpha w)^2}{2,10} \quad (4)$$

El término α es un parámetro de caracterización del *manifold* [25] y se establece a través de la ecuación 5. Donde n corresponde al exponente en la ley de potencia para fluidos, H es la profundidad del *FS*, l es la distancia entre el canal de distribución y la salida del fluido o el largo del *FS* y R es el radio equivalente del canal de distribución.

$$\alpha^{n+1} = \frac{(n+3)H^{n+2}}{2\pi n(n+2)l^n R^{n+3}} \quad (5)$$

Igualmente Gutoff (1993), a partir de las ecuaciones de Carley (1954), desarrolló la ecuación 6 para fluidos Newtonianos, donde se establece a C como indicador del error en el recubrimiento para cabezas de SDC con *manifold* de diseño en “*T*”. Al igual que las ecuaciones de Carley, la ecuación está definida por parámetros geométricos de la cabeza de SDC [23].

$$C = \frac{8H^3W^2}{3\pi LD^4} \quad (6)$$

En esta ecuación H es la profundidad del *FS*, L es la distancia entre el canal de distribución y la salida del fluido, D el diámetro equivalente del canal de distribución y W es el ancho de la salida del fluido, donde para un cabeza alimentada lateralmente W deberá ser multiplicado por 2 y a partir de C se calcula el error de cobertura de la película a través de la ecuación 7 [23].

$$\text{Error de cobertura} = 45 * C \quad (7)$$

En la Figura 3, se ilustra que la ecuación 7 es una aproximación lineal a la desviación de uniformidad de las capas; a medida que la relación C aumenta, la uniformidad de la capa depositada disminuye. El autor recomienda que si se desea una variación de $\pm 2\%$ en la uniformidad, la uniformidad calculada no debe superar el $0,5\%$ y en el peor de los casos 1% , esto corresponde a valores de C por debajo de $0,044$, estableciendo así un intervalo de confianza para la fabricación de cavidades.

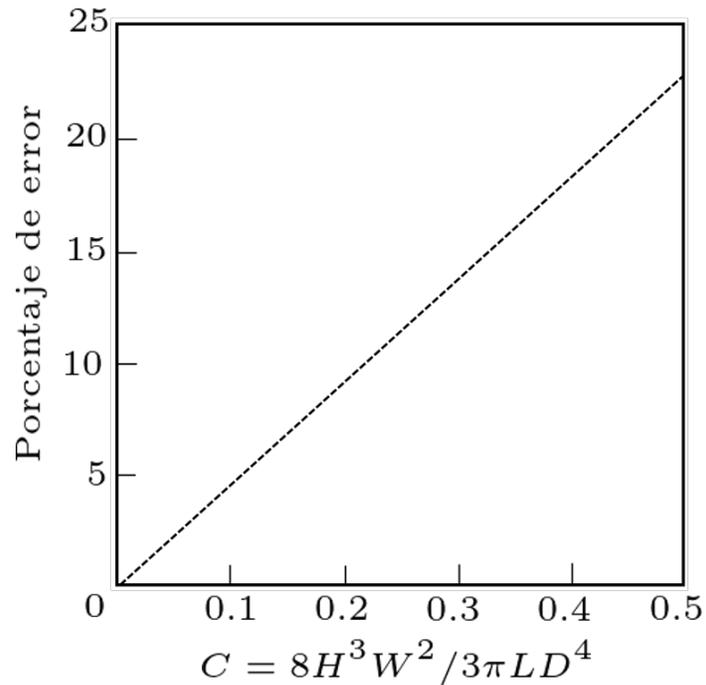


Fig. 3. Error de cobertura para un fluido Newtoniano en una cabeza de SDC con geometría tipo "T".

Sin embargo, hay que considerar que las anteriores ecuaciones no contemplan la acción de la viscosidad sobre el desempeño de cavidades diseñadas. A viscosidades bajas, la acción de otras fuerzas se vuelven relevantes como la capilaridad y la gravedad, abriendo la discusión sobre la posición adecuada de la cabeza para recubrir, y las configuraciones geométricas necesarias [11].

Considerando el efecto de la viscosidad y la gravedad sobre el flujo dentro de la cabeza de SDC, Yejin (2018) *et al* proponen la ecuación 8, que establece la relación de la resistencia hidrodinámica (R) de una cabeza de SDC, con los efectos de la fricción viscosa, la fuerza de la capilaridad y la gravedad [26].

$$R = \underbrace{\frac{12\mu h}{d^3 w}}_{\text{Efecto de la viscosidad}} - \underbrace{\frac{2\sigma \cos \alpha_d}{d^2 w v}}_{\text{Fenómeno capilar}} - \underbrace{\frac{h\rho g}{dwv}}_{\text{Efecto de la gravedad}} \quad (8)$$

TABLA I
PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN 8.

Símbolo	Propiedad
μ	Viscosidad
h	Altura de la columna de fluido dentro del canal
d	Espesor del canal
w	Ancho total del canal
σ	Coefficiente de tensión superficial
α_d	Ángulo dinámico de contacto entre el fluido y la superficie del canal
v	Velocidad del fluido
ρ	Densidad del fluido
g	Gravedad

La lista de parámetros de la anterior ecuación se encuentra en la Tabla I. Para esta ecuación se considera el diagrama de cuerpo libre de un canal bidimensional con un flujo unidimensional, siendo una aproximación al comportamiento dependiente de la viscosidad y la gravedad. Cabe notar, que el planeamiento de la ecuación 8 supone una posición de la cabeza de SDC, tal que la gravedad ayuda al flujo reduciendo la resistencia hidrodinámica al igual que el efecto de la capilaridad.

Simulación CDF de manifolds. El diseño actual de *manifolds* para cabezas se realiza apoyado en la simulación de fluidos, concediendo la capacidad de conocer el comportamiento del fluido al interior de la cabeza. Dada la gran variedad de fluidos con propiedades reológicas diferentes, que se aplican con la técnica de SDC, la simulación CFD es un método económico de desarrollo hacia nuevas geometrías para fluidos específicos. Won-Gi *et al* realizaron un análisis conjunto de como la geometría interna del dado puede influenciar la uniformidad de la película, a través de simulación 3D en régimen transitorio, basada en el método de volumen finito (FVM) [27]. El mismo método ha sido utilizado en otras ocasiones para predecir el comportamiento dentro de cabezas de SDC[28, 29]. Considerando una operación en estado estacionario, es posible realizar simulaciones con menor gasto computacional que permiten obtener resultados confiables de la estabilidad dentro del *manifold*, para esto, la interfaz de flujo laminar en estado estacionario del programa COMSOL Multiphysics, permite el cálculo del comportamiento del fluido a través de la solución de la ecuación 9 de continuidad, y la ecuación 10 de Navier-Stokes para conservación de masa y momentum.

$$\rho \nabla \cdot \boldsymbol{\mu} = 0 \quad (9)$$

$$\rho(\boldsymbol{\mu} \cdot \nabla)\boldsymbol{\mu} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mathbf{K}] + \mathbf{F} \quad (10)$$

C. La ventana de recubrimiento y sus implicaciones.

La teoría de implementación de SDC para cualquier tinta se establece alrededor de la ventana de recubrimiento o procesamiento [10, 30], esta establece los límites operacionales de la técnica, prediciendo la posible aparición de defectos en ciertos rangos de los parámetros de procesamiento. Existen diferentes versiones de la ventana de recubrimiento dependiendo de la complejidad del modelo que la acompaña, o de las variables que se deseen tener en cuenta para el proceso, pero básicamente todas están basadas en la formación de un flujo bidimensional en el llamado *coating bead*, que comprende la región del fluido formada entre el sustrato y la cabeza de recubrimiento mostrado en la Figura 4. Las variables que lo definen

geométricamente son la profundidad del FS W , el ángulo de contacto entre el menisco y el sustrato θ , el espesor húmedo t , la separación o *gap* de la cabeza en dirección contracorriente (*upstream*) h_u y en dirección de la corriente (*downstream*) h_d . En conjunto con las propiedades reológicas de la tinta, el flujo de entrada, la presión de vacío en el menisco *upstream* y la velocidad de movimiento del sustrato se establecen múltiples ventanas de procesamiento.

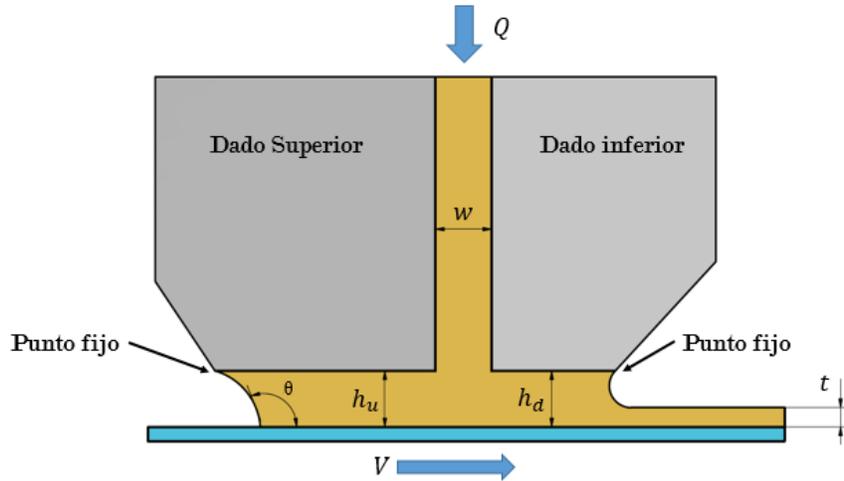


Fig. 4. Parámetros geométricos del menisco de recubrimiento por SDC.

1) *Ventana de procesamiento del modelo capilar.* Los límites de este modelo fueron inicialmente propuestos por Ruschak (1976), que establecía la ventana de estabilidad para un proceso con aplicación de vacío. Justificando una baja influencia de las fuerzas viscosas durante el recubrimiento, establece los límites a través de la presión capilar en el menisco [31]. Los límites de esta ventana de procesamiento están dados por las ecuaciones 11 y 12, cuya definición la integra los parámetros geométricos de la Figura 4, incluyendo las tensiones superficiales *upstream* σ_u y *downstream* σ_d , la diferencia de presiones de la atmósfera con la cámara de vacío ΔP y el número capilar Ca definido por la ecuación 13, donde μ corresponde a la viscosidad de la tinta y V la velocidad del sustrato.

$$-\frac{\sigma_u(1 + \cos \theta)}{h_u} + 1,34Ca^{2/3}\frac{\sigma_d}{t} \leq \Delta p \leq \frac{\sigma_u(1 - \cos \theta)}{h_u} + 1,34Ca^{2/3}\frac{\sigma_d}{t} \quad (11)$$

$$0 \leq \frac{1}{t} \leq \frac{1,49}{h_d} Ca^{-2/3} \quad (12)$$

$$Ca = \frac{\mu V}{\sigma_d} \quad (13)$$

Debido a que las anteriores ecuaciones dependen de condiciones geométricas del menisco, el modelo requiere suponer que el ángulo de contacto dinámico θ es constante y el menisco está fijo en los bordes de los *lips*. La Figura 5, representa gráficamente los límites de la ventana, donde parámetros establecidos por fuera de esta, llevaran a un menisco inestable [31, 32].

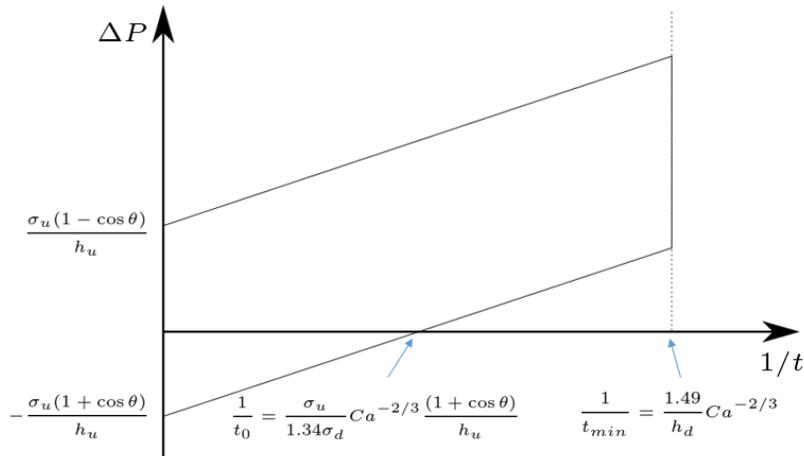


Fig. 5. Ventana de procesamiento del modelo capilar.

De la anterior Figura se puede encontrar que el mínimo espesor húmedo que se puede lograr a través de la técnica está denotado por la ecuación 14. Estableciendo un límite a las inecuaciones 11 y 12, según las cuales incrementando indeterminadamente la diferencia de presión ΔP se podría alcanzar espesores húmedos t cercanos a cero.

$$t_{min} = \frac{h_d Ca^{2/3}}{1,49} \quad (14)$$

Simplificando el sistema, se puede considerar que no existe una variación del gap entre ambos *lips* al igual que la tensión superficial para ambas partes del menisco, haciendo

$h_u = h_d$ y $\sigma_u = \sigma_d$. Sin embargo el modelo se ve limitado a procesos donde se induzca una presión de vacío en la parte superior del menisco [31, 32].

2) *Ventana de procesamiento del límite de bajo flujo.* El anterior modelo se complementa con la teoría del límite de bajo flujo (*low flow limit*)[33], ampliada por Carvalho y Kheshgi (Figura 6)[10], donde inicialmente se tiene el gráfico de la ecuación 14, que establece la relación entre el número capilar y el espesor adimensional h/t , donde h corresponde a la altura del gap y t el espesor húmedo depositado, estableciendo el límite (1) para baja capilaridad (línea azul), por encima del cual se tiene un menisco inestable y por debajo estable. La diferencia de presión no es determinante en el resultado de la estabilidad del menisco para el límite (1). Este modelo se ve extendido por el límite (2) para números capilares altos (línea roja), donde el comportamiento es totalmente contrario a la primera región, teniendo estabilidad por encima de la línea e inestabilidad por debajo, teniendo que a altos números capilares, el vacío debe ser más alto para alcanzar películas más delgadas. Finalmente, la región (3) no corresponde a un límite de película húmeda si no a la falla del recubrimiento cuando la velocidad del sustrato a recubrir es demasiado alta, llamada *falla de mojado dinámico* [10, 34].

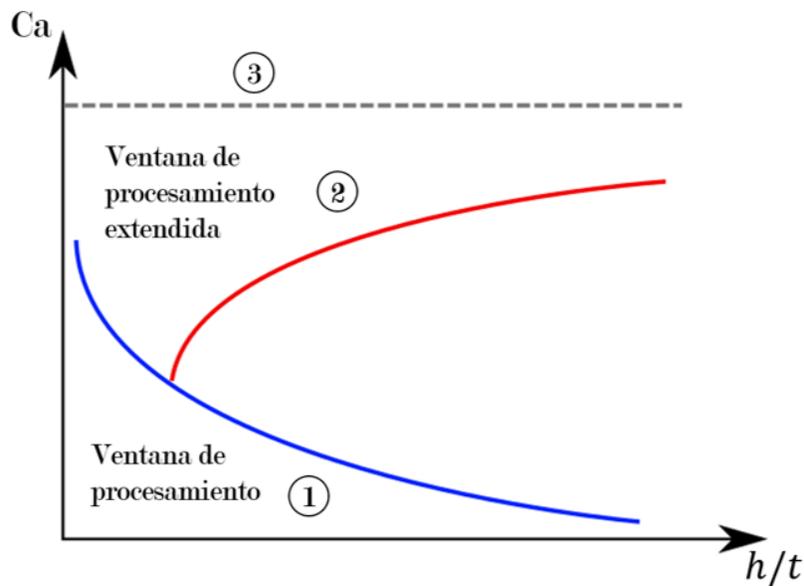


Fig. 6. Ventana de procesamiento del límite de bajo flujo.

3) *Ventana de procesamiento en términos de Q vs. U* El comportamiento del menisco arriba del flujo de entrada no necesariamente se encuentra fijo como lo establece el modelo capilar. Su posición puede oscilar entre la entrada del fluido y el borde del *lip*, situación descrita por el modelo viscoso [32], que no considera los efectos de la tensión superficial. La posición del menisco durante el recubrimiento puede representar la posible aparición de defectos debido a la entrada de aire o al sobre bombeo de fluido sobre el sustrato. La Figura 7 muestra un esquema de la posición del menisco siendo l_u la distancia de la entrada del fluido hasta su borde. La posición del menisco está dada por la ecuación 15 donde Q es el flujo bidimensional de tinta, U la velocidad del sustrato, h la altura del gap y l_d la longitud del *lip downstream* [34].

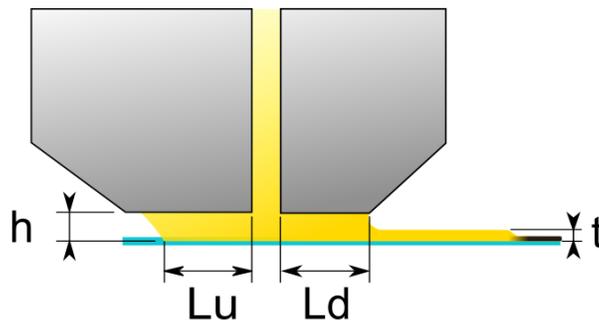


Fig. 7. Posición del menisco arriba del flujo de entrada para el modelo viscoso.

$$L_u = \left(\frac{2Q}{Uh} - 1 \right) L_d \quad (15)$$

D. Fabricación de celdas solares de Perovskita mediante SDC.

La transición de la tecnología de SDC hacia la deposición de capas para PSCs, se ve soportada como se ha mencionado antes en la implementación con celdas solares orgánicas [2]. Sin embargo, en PSCs se ha ahondado poco en el control de variables de deposición hacia la consecución de películas uniformes, esto se ve reflejado en varios trabajos, que si bien usan la técnica como eje central de su investigación, su análisis se limita a sectores microscópicos de las capas depositadas [6, 7, 18, 35, 36], con inhomogeneidades evidentes en sectores

macroscópicos de las mismas. La variación de parámetros, ha tenido principalmente la función de mejorar localmente las propiedades optoelectrónicas y morfológicas del material, sin obtener antes, películas de gran área uniformes que repliquen las mismas propiedades optoelectrónicas y morfológicas en todos los sectores de las capas depositadas. Algunos trabajos han alcanzado altas eficiencias en áreas grandes [37, 38, 39, 40], pero con elementos adicionales en la metodología de fabricación que disminuyen la posibilidad de realizar un proceso totalmente escalable, como lo son la utilización de baños de solvente y el procesamiento en atmósferas inertes. Algunos de estos trabajos con dispositivos de áreas superiores a $0,1\text{cm}^2$ se muestran en la Tabla II.

TABLA II
DISPOSITIVOS FABRICADOS POR SDC REPORTADOS EN LA LITERATURA, CON SU RESPECTIVA ÁREA Y EFICIENCIA DE CONVERSIÓN FOTOVOLTAICA (PCE).

Composición	Área (cm^2)	PCE (%)	Referencia
$5 - AVAI - MAPbI_3$	60.08*	12.87	[37]
$FA_{0,85}MA_{0,15}Pb(I_{0,85}Br_{0,15})_3$	36*	15.6	[38]
$FA_{0,83}Cs_{0,17}PbI_{2,83}Br_{0,17}$	20.77	16.63	[40]
$FA_{0,83}Cs_{0,17}PbI_3$	17.1	20.42	[39]
$CH_3NH_3PbI_3 - x Cl_x$	10	8.3	[41]
$CH_3NH_3PbI_3$	0.3	12	[42]
$CH_3NH_3PbI_3$	0.15	17	[43]
$CH_3NH_3PbI_3$	0.12	2.91	[18]

*Área del mini módulo

El reporte de parámetros de fabricación como lo son, la profundidad del *gap*, la altura del *slot*, el tipo de dado utilizado (geometría interna y externa), la viscosidad de la tinta, la tasa de bombeo y la velocidad del sustrato, se reportan de forma parcial o incompleta. Burkitt *et al* [44], establecieron una ventana de procesamiento para una PSC donde se ubican cada una de las tintas utilizadas para fabricar un dispositivo completo, teniendo en cuenta los parámetros de procesamiento utilizados y las propiedades reológicas de cada tinta, con

eficiencias promedio del 12.2% y teniendo un reporte de uniformidad de capas en una misma línea de recubrimiento para áreas de 100mm^2 , sin embargo, no reportan las condiciones de la cabeza utilizada y algunos de los puntos de procesamiento utilizados se encuentran en la frontera de inestabilidad del modelo [10]. Siendo uno de los trabajos con más información sobre parámetros de procesamiento, los autores expresan la necesidad de ahondar más en la teoría de SDC, hacia la consecución de películas uniformes.

V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A. Modelación de cavidades internas de la cabeza de SDC y modificaciones geométricas.

Se tomaron las medidas geométricas de la cabeza de SDC disponible en el laboratorio de celdas solares del grupo de investigación CIDEMAT. Para la medición de la sección transversal del canal de distribución, se realizaron impresiones a través de silicona, que posteriormente fueron medidas a través de análisis de imagen con el programa de diseño asistido por computadora (CAD) Fusión 360. Igualmente se tomaron medidas de los *shims* utilizados para modelar negativos del *manifold*.

B. Caracterización reológica de tintas de perovskita.

Las mediciones de viscosidad del precursor de perovskita se realizaron mediante un reómetro *Kinexus pro+*, variando el contenido de sólidos a 20, 25, 30 y 35 %; se utilizó una geometría cono-plato con el método de tasa de deformación constante con los siguientes parámetros: 0.1 mm de gap, a 20 °C y una tasa de deformación de 0.05 Pa. La tensión superficial fue medida a través de un Goniómetro/Tensiómetro y el software *DROPimage Advanced*. La densidad de la tinta precursora fue determinada a través de picnómetro.

C. Simulación de flujo en cavidades internas y modificaciones geométricas.

Usando las propiedades reológicas de la tinta se realizaron simulaciones 3D en el programa COMSOL Multiphysics, considerando un flujo laminar en estado estacionario. Se analizaron 3 modelos diferentes conservando las dimensiones del canal de distribución variando la geometría del *FS* que experimentalmente está otorgada por los *shims*. Se utilizaron dos geometrías diferentes, tipo (1) y tipo (2) ilustradas en la Figura 8. Del tipo (1) se utilizaron profundidades del *FS* de 150 μm a 12 O'clock (totalmente vertical) considerando la gravedad y 9 O'clock (totalmente horizontal), este tipo de *shim* corresponde al diseño de fábrica con el que viene el equipo. Del tipo (2) se utilizaron alturas del *FS* de 150 μm y 50 μm , con tasas de bombeo de fluido 0,1, 0,2, 0,3 y 0,5 mL/min.

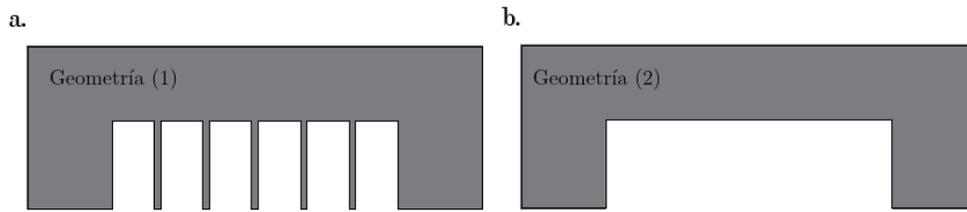


Fig. 8. Modelos de geometrías de shims utilizadas.

Las simulaciones de flujo en estado estacionario de tintas de perovskita se desarrollaron a través de la solución numérica de las ecuaciones 9 y 10, estableciendo la dirección de la gravedad para las simulaciones de la geometría (1) y sin considerar la gravedad para las simulaciones de la geometría (2), debido a los resultados invariantes del modelo con la geometría (1). Se consideró una presión de salida igual a 0 Pa como condición inicial del modelo, y para el enmallado se seleccionó la opción de "Physics controlled mesh" (PCM). El resumen de las condiciones evaluadas se encuentra en la Tabla III. Igualmente se utilizan las ecuaciones 5, 4, 6 y 7 para determinar el grado teórico de uniformidad.

TABLA III
RESUMEN DE CONDICIONES EVALUADAS POR CFD, A TRAVÉS DEL PROGRAMA COMSOL
MULTIPHYSICS.

Tipo de geometría	Profundidad del FS (μm)	Tasa de bombeo (mL/min)	Posición de la cabeza (O'clock)
1	150	0.3	12
1	150	0.3	9
2	150	0.1	N.A
2	150	0.2	N.A
2	150	0.3	N.A
2	150	0.5	N.A
2	50	0.1	N.A
2	50	0.2	N.A
2	50	0.3	N.A
2	50	0.5	N.A

D. Determinación experimental de uniformidad de flujo.

Idealmente el flujo a la salida del *manifold* debería ser totalmente uniforme en su sección transversal. Se realizó un conteo de gotas, posicionando seis puntos de nucleación a lo largo de los *lips* de la cabeza para diferentes tasas de bombeo y diferentes ángulos de impresión de la cabeza. Se realizó el conteo a los ángulos de 9, 10, 11 y 12 O'clock cada uno a 0.1, 0.3 y 0,5 mL/min para *shims* de 150 μm y 50 μm de espesor, dispensando 1.5 mL de sobrenadante de solución precursora de perovskita. Los valores del conteo para cada sector son normalizados respecto al sector con valor mayor, teniendo así valores adimensionales entre 0 y 1, para luego ser promediados y dar un valor general de uniformidad para cada ángulo de impresión, tasa de bombeo y espesor de *shim*.

E. Fabricación de celdas solares.

Se fabricaron dos tipos de dispositivos de arquitectura planar p-i-n, El primer tipo fabricado totalmente por *spin-coating* con parámetros reportados en [45], exceptuando la capa de perovskita. El segundo tipo de dispositivo se fabrico igualmente por *spin-coating* con los parámetros anteriores esceptuando la película de perovskita, esta se fabricó mediante *slot-die coating* bajo parámetros establecidos por el análisis de uniformidad y la ventana de procesamiento.

1) *Parámetros de fabricación mediante spin-coating.* Sustratos de vidrio de 5 x 5 cm recubiertos con óxido de indio y estaño (ITO) fueron lavados con agua destilada y jabón neutro, luego fueron sonicados secuencialmente en agua destilada, acetona y por último isopropanol. Se realizó un tratamiento superficial de luz ultravioleta/ozono por 5 minutos y posteriormente se depositó mediante *spin-coating* una dispersión de NiO_x como capa transportadora de huecos a 3000 rpm por 30 s con una rampa de 3 s. La solución precursora de perovskita base Acetonitrilo-Metilamina de 150 μL con un 25 % de contenido de sólidos, fue depositada a 3500 rpm por 25 s con un *annealing* posterior a 110 $^{\circ}\text{C}$ durante 10 min. Posteriormente, una solución a 20mg/mL de [6,6]fenil- C_6H_5 -ácido butírico metil ester (PCBM) en cloroben-

cono, fue depositada a 2000 rpm por 30 s. Luego, una solución de rodamina a 0.5 mg/mL fue depositada a 4000 rpm por 30 s. Electrodo de plata fueron depositados por evaporación térmica a una tasa de 0.1 nm/s hasta alcanzar un espesor de 100 nm.

2) *Parámetros de deposición por slot-die coating.* Se encontró que los parámetros óptimos de deposición de la capa de perovskita son: gap de 50 μm , con una profundidad del FS de 50 μm igualmente. La velocidad de recubrimiento se estableció a 1.5 m/min, utilizando una tasa de bombeo de 0.25 mL/min a una humedad relativa del 30%. Se utilizó un secado de película húmeda mediante *air knife* con aire seco a 15.5 L/min, con el fin de garantizar una cristalización completa. Se utilizó un sustrato limpio de ITO como zona de estabilización del menisco (15 cm de longitud). El esquema del proceso descrito se muestra en la Figura 9.

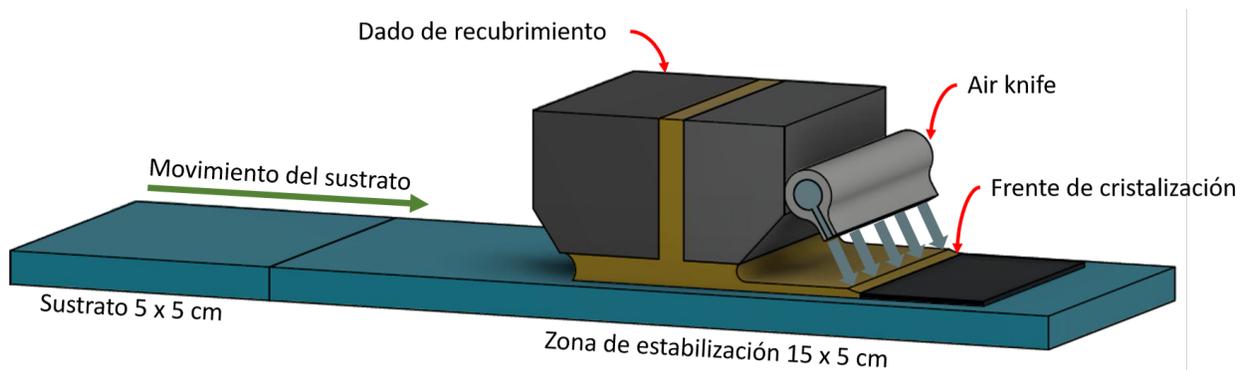


Fig. 9. Esquema del proceso de recubrimiento por SDC de la tinta de perovskita.

3) *Medición de espesores en seco.* Los espesores en seco de películas de perovskita depositadas fueron medidos a través de un perfilómetro *DEKTAK BRUKER*.

VI. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A. Caracterización de tintas.

Los resultados de las mediciones reológicas de la tinta precursora de perovskita se muestran en la Tabla IV, demostrando un aumento de la densidad y la viscosidad con el aumento del contenido de sólidos de $MAPbI_3$. Igualmente se hicieron mediciones de ángulo de contacto y consecuentemente de tensión superficial, mostrando un aumento de ambos con el aumento del contenido de sólidos. Adicionalmente, debido a un procesamiento a bajas tasas de bombeo, se podría considerar un comportamiento newtoniano de la tinta.

TABLA IV
MEDICIONES REOLÓGICAS DE TINTAS DE PEROVSKITA A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE SÓLIDOS

$MAPbI_3$ (% Peso)	ρ (g/mL)	μ (mPa.s)	$\theta_{ITO+NiO_x}$ (°)	$\sigma_{ITO+NiO_x}$ (mN/m)
20 %	0,726	0,593	21,5	29,2
25 %	0,749	0,706	22,2	33,3
30 %	0,779	0,723	23,3	35,8
35 %	0,819	0,774	23,4	38,9

B. Simulaciones.

Como se ha mencionado anteriormente, la configuración geométrica de los canales dentro de un cabezal SDC tiene como objetivo obtener un espesor de película húmeda uniforme donde las propiedades reológicas del fluido juegan un papel decisivo. Por lo general, el diseño del cabezal SDC va acompañado de simulación CFD para cumplir con los requisitos del proceso. En este trabajo, se empleó una cabeza para SDC con geometría de *manifold* en “T” alimentado por el centro, con una sección transversal en forma de media gota. A través del procedimiento descrito en la sección de la metodología experimental, las impresiones tomadas con silicona fueron caracterizadas. Se puede observar en la Figura 10a y 10b la entrada

de fluido al canal de distribución y una sección transversal del mismo en forma de media gota; las medidas se toman teniendo en cuenta la escala y se procede a modelar un negativo completo del *manifold*, teniendo en cuenta los dos tipos de geometrías de *shim* de las Figuras 8a y 8b, con sus respectivas mediciones geométricas de altura del *FS*.

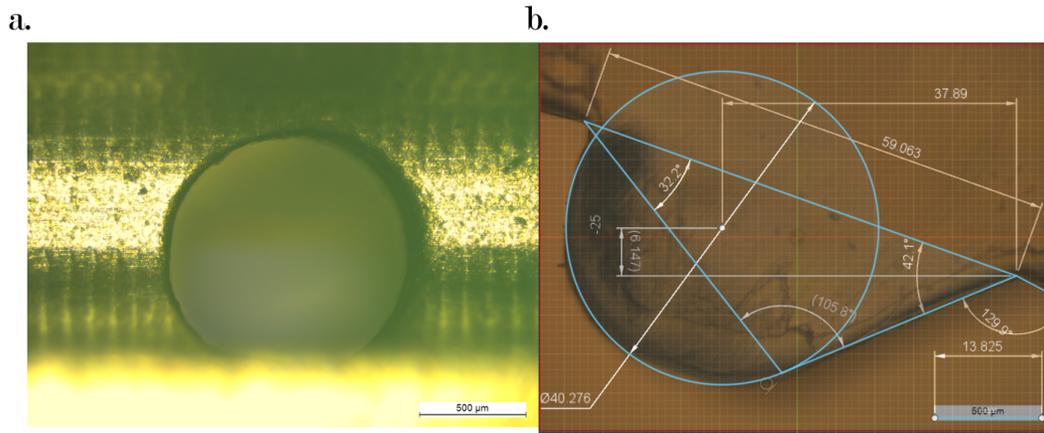


Fig. 10. a) Microscopía óptica del conducto de entrada de fluido al canal de distribución. b) Análisis de imagen de la sección transversal del canal de distribución. Cabeza para SDC del laboratorio de celdas solares, CIDEMAT.

Los negativos de modelación del *manifold* se pueden ver en las Figuras 11a y 11b. A través de la medición de la sección transversal del canal de distribución, se puede determinar un diámetro equivalente del canal a 1.2 mm, teniendo así mismo las demás medidas del *FS*; las alturas de 250 μm y 50 μm, la longitud de 25 mm y el ancho de la sección de impresión de 88 mm.

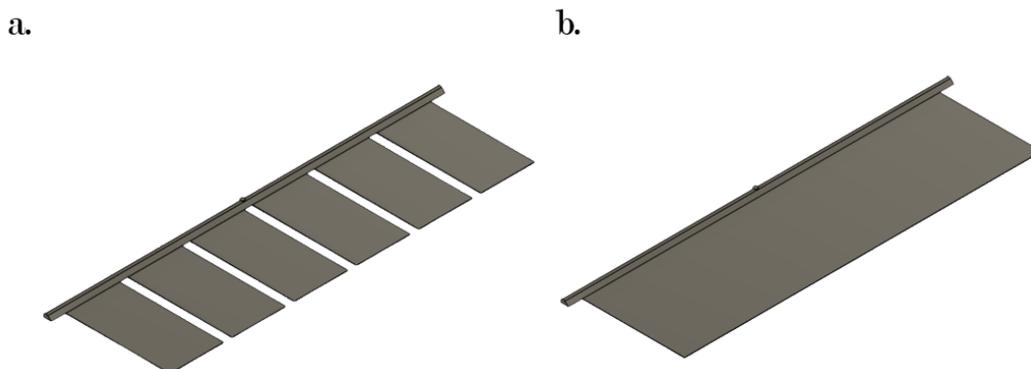


Fig. 11. Negativos de modelación del manifold para las geometrías de shim utilizadas.

Para este tipo de geometría, la diferencia de presión interna comúnmente conduce a un flujo no uniforme a la salida del *FS*, teniendo una tasa de bombeo de tinta más alta en el centro del recubrimiento, generando así perfiles más gruesos en el centro de la capa. Suponiendo un comportamiento newtoniano de la tinta de perovskita, se puede hacer uso de las ecuaciones 5, 4, 6 y 6, que basan la estabilidad de la cabeza y la uniformidad de la capa en parámetros geométricos de la cabeza. Los resultados para las ecuaciones de *Guttoff*, se pueden ver en la Tabla V. Se observa que con una profundidad del *FS*, *i.e* el espesor del *shim* de $150\ \mu\text{m}$, se tiene un error de cobertura calculado de $\pm 19\%$. Según la ecuación 6, reduciendo el valor del parámetro *H* correspondiente a la profundidad del *FS*, es posible reducir el valor de *C* y consecuentemente el error de cobertura, como lo muestran los cálculos de la Tabla V para el *shim* de $50\ \mu\text{m}$, teniendo un valor de $0,71\%$. Lo anterior plantea una mayor desviación en los espesores de la capa húmeda para un *manifold* con espesores de *shim* de $150\ \mu\text{m}$.

TABLA V
PARÁMETROS Y RESULTADOS DE LAS ECUACIONES 6 Y 7.

Guttoff (150μm)		Guttoff (50μm)	
H(mm)	0.15	H(mm)	0.05
W(mm)	88	W(mm)	88
L(mm)	25	L(mm)	25
D(mm)	1.2	D(mm)	1.2
C	0.43	C	0.015
C-error(%)	19.26	C-error(%)	0.71

De las ecuaciones 5 y 4 se deduce el índice de uniformidad (UI), donde $UI = 1$ corresponde a una tasa de flujo igual en todas las secciones del ancho de impresión de la cabeza de SD. Considerando un comportamiento newtoniano de la tinta precursora se hace $n = 1$ de la ecuación 5, dejando los términos de los parámetros geométricos del *manifold*. Los resultados de los cálculos se muestran en la Tabla VI, que al igual que los resultados que se muestran en la Tabla V, muestran una considerable mejora de reducir el espesor del *shim*, pasando de un $UI = 0,77$ ($150\ \mu\text{m}$) a un $UI = 0,99$ ($50\ \mu\text{m}$).

TABLA VI
PARÁMETROS Y RESULTADOS DE LAS ECUACIONES 5 Y 4.

Carley (150 μm)		Carley (50 μm)	
H(mm)	0.15	H(mm)	0.05
l(mm)	25	l(mm)	25
R(mm)	0.6	R(mm)	0.6
w(mm)	44	w(mm)	44
$\alpha * L$	0.65	$\alpha * L$	0.125
UI	0.77	UI	0.99

De los cálculos anteriores, se deduce que es posible mejorar las diferencias en la caída de presión a lo largo del *manifold*, reduciendo la profundidad del *FS* a través de la modificación del *shim*, para así aumentar la resistencia hidrodinámica de las cavidades.

A partir de los modelos mostrados en la Figura 11, se realizaron simulaciones CFD en estado estacionario, considerando un flujo laminar y alimentando el modelo con las mediciones de las propiedades reológicas de la tinta de perovskita (viscosidad y densidad). Debido a que la variación del contenido de sólidos de $MAPbI_3$, no propicia una alta desviación entre las medidas de propiedades reológicas, se escogen los valores correspondientes al 30% del contenido de sólidos como valores para alimentar el modelo de simulación: estos son, $\rho = 779 \text{ g/mL}$ y $\mu = 723 \text{ mPa.s}$. Los parámetros y condiciones modificadas en las simulaciones se encuentran en la Tabla III de la metodología.

La Figura 12 muestra los dos resultados de las simulaciones correspondientes a la geometría (1), realizadas considerando la fuerza de la gravedad. La simulación mostrada en las Figuras 12a y 12b indican la magnitud de la velocidad en todos los sectores del *manifold* para una posición de impresión a 12 O'clock, señalando mayores velocidades del fluido en el sector central del canal de distribución, adyacente a la entrada del fluido al canal. En el sector central del *FS*, se ve igualmente magnitudes mayores de velocidad del fluido hacia el centro y cercanas al canal de distribución, con una reducción de las velocidades hacia los extremos y salidas del *FS*. La Figura 12 muestra la velocidad del fluido a la salida del dado,

mostrando una mayor velocidad del fluido en las secciones del centro. Las Figuras 12c y 12d, corresponden a la posición de impresión a 9 O'clock, estas muestran que, para el modelo de simulación establecido, no existe una diferencia en resultados respecto a la posición 12 O'clock, conservando los demás parámetros constantes. La función ideal de la geometría (1) de *shim* es entregar al recubrimiento un flujo separado de tinta en 6 líneas individuales, sin embargo debido a la reología de la tinta, durante el recubrimiento no se genera un menisco separado en 6 secciones individuales, si no, un menisco continuo. Esto lleva a deducir que las separaciones dentro del *manifold* son innecesarias considerando el comportamiento del menisco durante el recubrimiento.

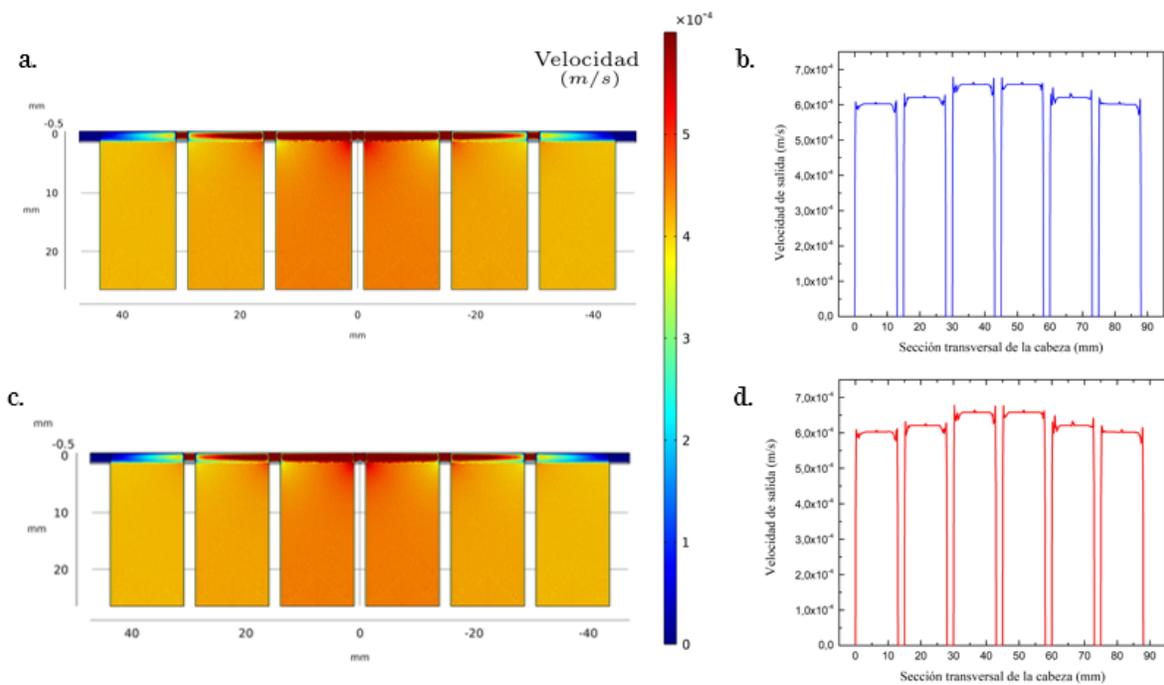


Fig. 12. Resultados CFD 3D en estado estacionario. a) Velocidades del fluido en la geometría (1) en posición 12 O'clock. b) Velocidades del fluido en la salida del FS en posición 12 O'clock. c) Velocidades del fluido en la geometría (2) en posición 9 O'clock. d) Velocidades del fluido en la salida del FS en posición 9 O'clock.

La Figura 13 muestra la distribución de velocidades para el *shim* de geometría (2) con $150 \mu\text{m}$ de espesor a diferentes tasas de entrada de fluido. Al igual que en la geometría (1), se observan velocidades del fluido más altas en las secciones centrales del canal de distribución y del *FS*, que se encuentran adyacentes a la entrada del fluido a la cabeza. A medida que

se aumenta la tasa de bombeo también incrementan las velocidades dentro del canal de distribución y FS, aumentando igualmente el efecto de no uniformidad en toda la sección del FS.

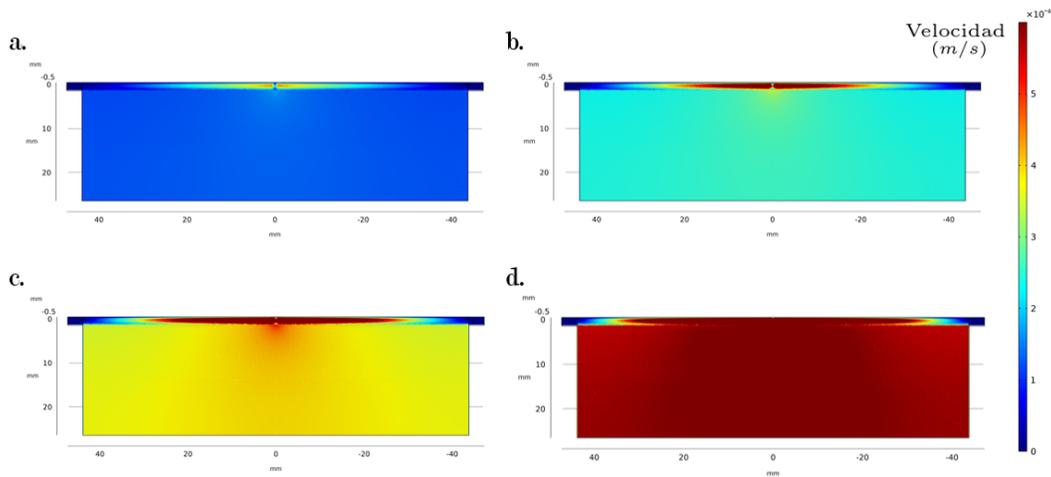


Fig. 13. Resultados CFD 3D en estado estacionario para la geometría (2) de $150 \mu\text{m}$ de altura de FS. Velocidad del fluido a a) 0.1 mL/min , b) 0.2 mL/min , c) 0.3 mL/min y d) 0.5 mL/min de flujo de entrada a la cabeza.

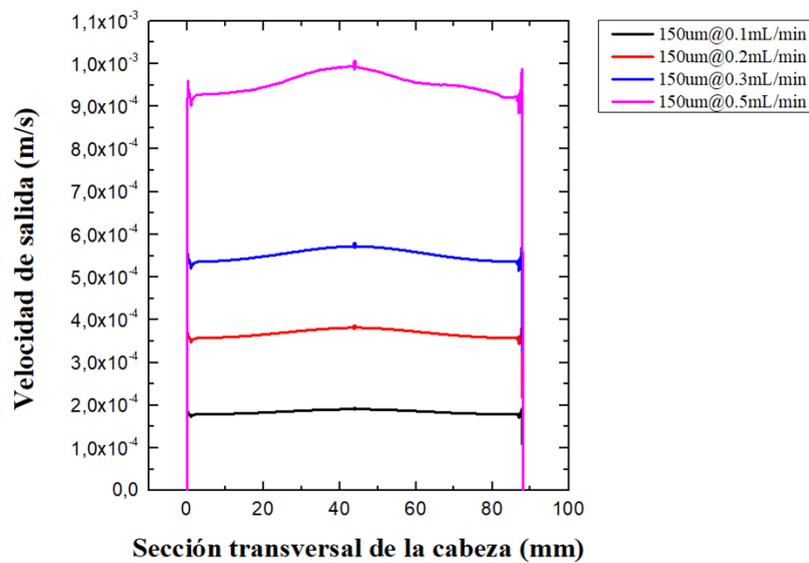


Fig. 14. Resultados de la velocidad de salida del fluido en la sección transversal de la cabeza, a diferentes tasas de bombeo de entrada para el shim de $150 \mu\text{m}$ de espesor.

La Figura 14, evidencia que a la salida del FS existe un aumento en la diferencia del

flujo entre el sector del centro y el extremo del FS, disminuyendo así la uniformidad de flujo con el aumento de la tasa de bombeo. De este efecto, se puede deducir que a mayores tasas de bombeo, una película húmeda puede diferir aun más en espesores entre el centro y el extremo que a tasas de bombeo más bajas, dada la geometría utilizada.

La Figura 15 muestra la distribución de velocidades para la geometría (2) con $50 \mu m$ de espesor a diferentes tasas de entrada de fluido. Con el aumento de la tasa de bombeo se evidencia un aumento de la velocidad del fluido en el canal de distribución, específicamente en zonas adyacentes de la entrada del fluido, igualmente, se evidencia un aumento de la velocidad del fluido en el FS, sin embargo esta última demuestra un crecimiento uniforme. El uso de un *shim* más delgado permite reducir la altura del FS, aumentando la resistencia hidrodinámica de la tinta de perovskita, consecuentemente la diferencia de caída de presión entre la cámara de distribución y el FS, favoreciendo así la distribución del fluido en la primera sección para luego distribuirse linealmente en la segunda cámara. Se puede notar que las diferencias en la velocidades de la cámara de distribución se reducen en comparación con la *shim* de $150 \mu m$, lo que está directamente relacionado con la mejora de la caída de presión.

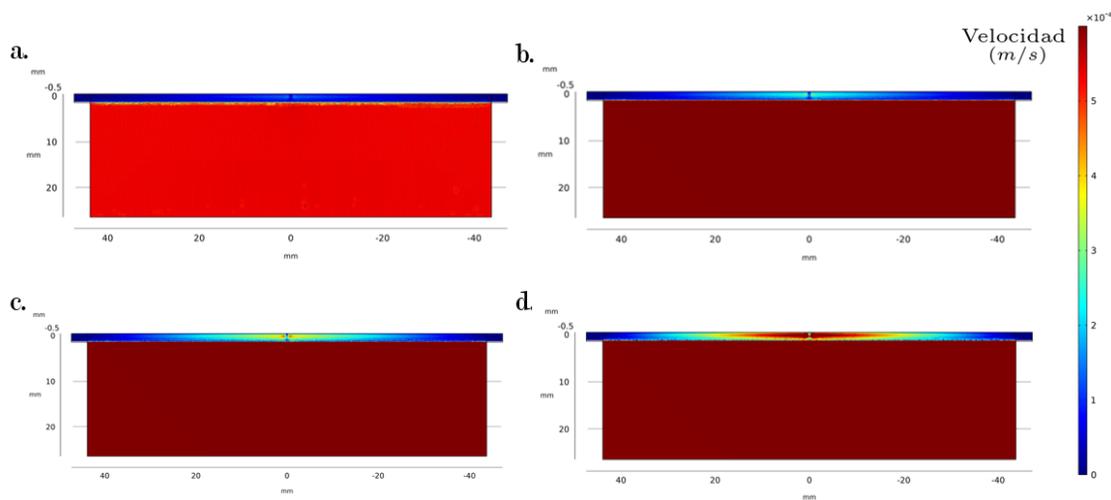


Fig. 15. Resultados CFD 3D en estado estacionario para la geometría (2) de $50 \mu m$ de altura de FS. Velocidad del fluido a a) 0.1 mL/min , b) 0.2 mL/min , c) 0.3 mL/min y d) 0.5 mL/min de flujo de entrada a la cabeza.

La Figura 16 muestra la relación entre la tasa de fluido de entrada y las velocidades de

salida del cabezal del SDC para el *shim* de $50\ \mu\text{m}$. Se puede notar que existe una uniformidad en el flujo a lo largo de la sección transversal de la cabeza, independiente del flujo de entrada a la misma. Esto corrobora lo planteado por las ecuaciones de Gutoff y Carley incluyendo las propiedades reológicas de la tinta precursora de perovskita.

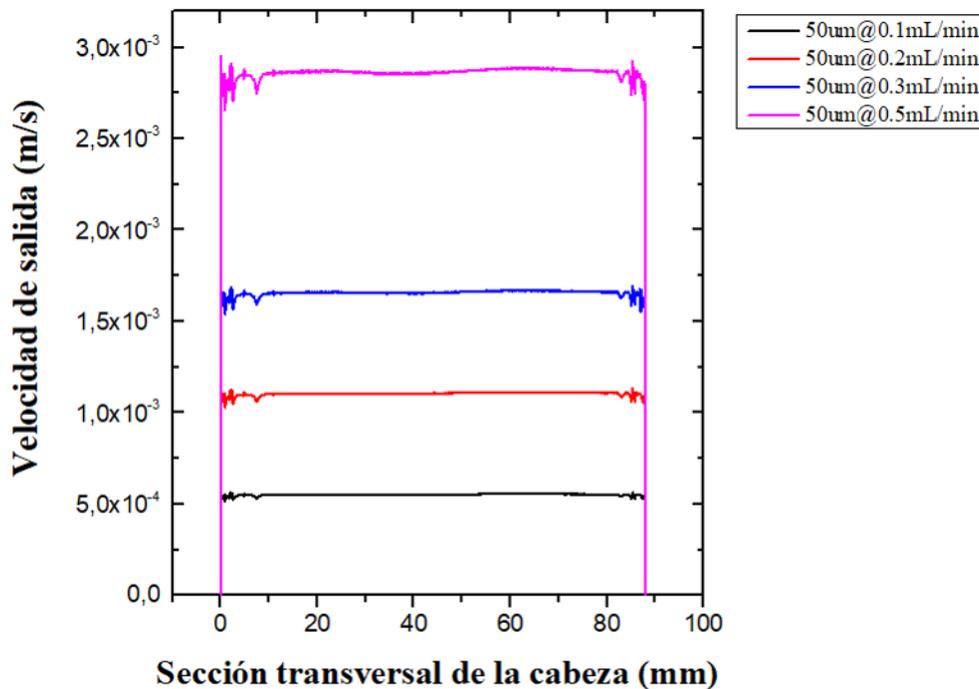


Fig. 16. Resultados de la velocidad de salida del fluido en la sección transversal de la cabeza, a diferentes tasas de bombeo de entrada para el shim de $50\ \mu\text{m}$ de espesor.

Claramente, la configuración de *shim* de $150\ \mu\text{m}$ de espesor corresponde a una cabeza no estabilizada, donde el efecto de aumentar la tasa de bombeo de entrada, perceptible en la salida, promueve la desviación de la tasa de fluido entre la sección central de la cabeza y su extremo. Por el contrario, para el *shim* de $50\ \mu\text{m}$ de espesor, es evidente una cabeza estable donde la tasa de fluido transversal hacia el menisco permanece constante con el aumento del flujo de entrada.

C. Observaciones experimentales

Los resultados teóricos y simulados anteriores se confirmaron midiendo la uniformidad del volumen de fluido dispensado en los labios (*lips*) de la cabeza de SD, en función del espesor del *shim*, del flujo de entrada y el ángulo de la cabeza (posición de impresión), este procedimiento está descrito en la sección de la metodología. En la Tabla VII para el FS de $150 \mu m$, se encuentra el normalizado del conteo de gotas, para cada posición de impresión y tasa de bombeo, siendo *A*, *F* los sectores extremos de la cabeza y *C*, *D* los sectores centrales de la cabeza. En todas las posiciones y tasas de bombeo para el *shim* de $150 \mu m$ se encontró que existen sectores donde no alcanzan a nuclear gotas, teniendo por lo tanto un valor de 0, en su mayoría en los sectores extremos de la cabeza. Así mismo, los sectores con mayor conteo de gotas se encuentran en los sectores centrales.

TABLA VII
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE UNIFORMIDAD PARA EL SHIM DE 150 MICRÓMETROS DE ESPESOR.

Angulo de impresión (°)	Tasa de bombeo (mL/min)	Normalizado por sector						Uniformidad (%)
		A	B	C	D	E	F	
0	0,1	0.03	0.03	0.03	0.32	1	0	23%
0	0,3	0	0	0	1	0.64	0	27%
0	0,5	0	1	0	1	0.75	0	46%
30	0,1	0	0	0	0	1	0	17%
30	0,3	0	0	0	0.86	1	0	31%
30	0,5	0	0.88	0	1	0.88	0	46%
60	0,1	0	0	0	0.06	0.06	1	19%
60	0,3	0	0	1	0	0.5	0.42	32%
60	0,5	0	0	1	0.56	0.56	0.44	43%
90	0,1	0	0	0	0.08	0.15	1	21%
90	0,3	0	0	1	0.47	0.07	0.33	31%
90	0,5	0	0	1	0.47	0.18	0.18	30%

La Tabla VIII muestra los resultados para el *shim* de 50 μm de espesor. Claramente el conteo de gotas es superior en todos los sectores, comparando los resultados del espesor de 150 μm , la mayoría de las salidas tienen conteos normalizados por encima de 0.5 y un resultado promediado de la uniformidad igual o superior al 50% para todas las variaciones de parámetros.

TABLA VIII
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE UNIFORMIDAD PARA EL SHIM DE 50 MICRÓMETROS DE ESPESOR.

Angulo de impresión (°)	Tasa de bombeo (mL/min)	Normalizado por sector						Uniformidad (%)
		A	B	C	D	E	F	
0	0,1	0,33	0,33	0,67	1,00	0,33	0,33	50 %
0	0,3	0,67	0,67	0,33	1,00	0,33	0,33	56 %
0	0,5	0,71	0,43	0,71	1,00	0,86	0,43	69 %
30	0,1	0,50	0,00	0,50	0,50	1,00	0,50	50 %
30	0,3	0,50	0,75	0,50	0,75	1,00	0,50	67 %
30	0,5	0,75	1,00	0,75	1,00	1,00	0,50	83 %
60	0,1	0,25	0,75	0,25	1,00	0,75	0,38	56 %
60	0,3	0,75	1,00	0,88	1,00	1,00	0,88	92 %
60	0,5	0,75	0,88	1,00	1,00	1,00	1,00	94 %
90	0,1	0,00	0,67	0,33	1,00	0,67	0,33	50 %
90	0,3	0,58	0,75	0,92	1,00	0,67	0,75	78 %
90	0,5	0,60	0,80	1,00	1,00	1,00	0,70	85 %

Adicionalmente, se realiza un análisis conjunto de la variación de los parámetros con el promedio de la uniformidad. La Figura 17a muestra que el uso de una *shim* de 150 μm de espesor siempre conduce a una uniformidad deficiente. Por otro lado, el *shim* de 50 μm de espesor (Figura 17b), permitió alcanzar una mayor uniformidad en el volumen. Cabe resaltar el efecto de la posición de la cabeza, apoyado en la ecuación 8, que incluye la acción de la gravedad sobre la resistencia hidrodinámica del canal. Se puede notar que con la reducción de

la altura del canal, los efectos de la gravedad tienen mayor relevancia reduciendo la resistencia hidrodinámica, tal como lo observaron Yejin *et al.* en sistemas de microcanales [26]. Aquí, en ángulos casi verticales con un *shim* de $50\ \mu\text{m}$ de espesor, la gravedad ayuda a mejorar la distribución del fluido. En contraste, a un espesor de *shim* de $150\ \mu\text{m}$, la uniformidad se ve favorecida en ángulos horizontales donde la gravedad no tiene una acción determinante, sin embargo conduciendo a uniformidades deficientes. El punto máximo de uniformidad se encontró en $0,5\ \text{mL}/\text{min}$ y en una posición de la cabeza a 11 O'clock. En estas condiciones de procesamiento, se logró una uniformidad de volumen promedio de 0,94. Notablemente, cuando se usa el *shim* de $50\ \mu\text{m}$, el rango de $0,2$ a $0,5\ \text{mL}/\text{min}$ y la posición del cabezal de 11 a 12 O'Clock se logra una región de procesamiento que conduce a una uniformidad relativamente alta.

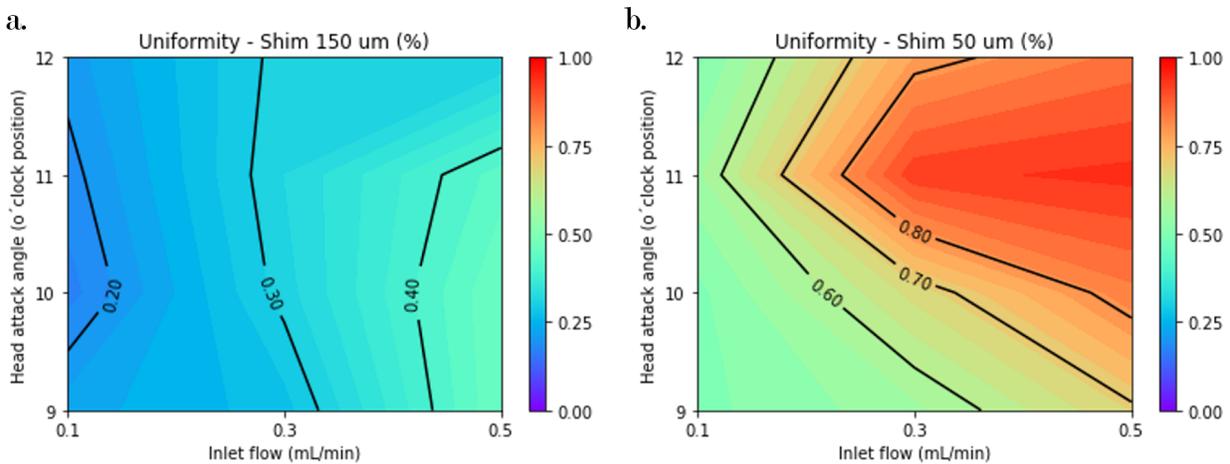


Fig. 17. Uniformidad de la cabeza se SD en función del ángulo de impresión y la tasa de entrada de fluido para a) un shim de $150\ \mu\text{m}$ y b) $50\ \mu\text{m}$.

D. Fabricación de dispositivos.

Para lograr capas uniformes de perovskita en un área grande, la estabilización del flujo de precursor dentro de la cabeza de SD debe ser seguida por un menisco estable (con flujo bidimensional) y un secado adecuado de la capa resultante. El objetivo es una capa de perovskita con un espesor de alrededor $200\text{-}300\ \text{nm}$, según los requerimientos optoelectrónicos de una celda solar tipo p-i-n. Dado que $t_{seco} = Wt\% \left(\frac{\rho_{hum}}{\rho_{seco}} \right) t_{hum}$, donde ρ es la densidad y

$Wt\%$ es el porcentaje sólido de la tinta, el espesor de la capa húmeda debe ser alrededor de $1,9 - 2,9 \mu m$. Para alcanzar tal espesor de capa húmeda, el flujo de entrada (Q), la velocidad de recubrimiento (V) y el ancho de recubrimiento (W) deben ajustarse para seguir la ecuación 1 que resulta de la conservación de la masa para un fluido incompresible en flujo estacionario. La variación del espesor con la modificación de los parámetros anteriores se muestra en la figura 18.

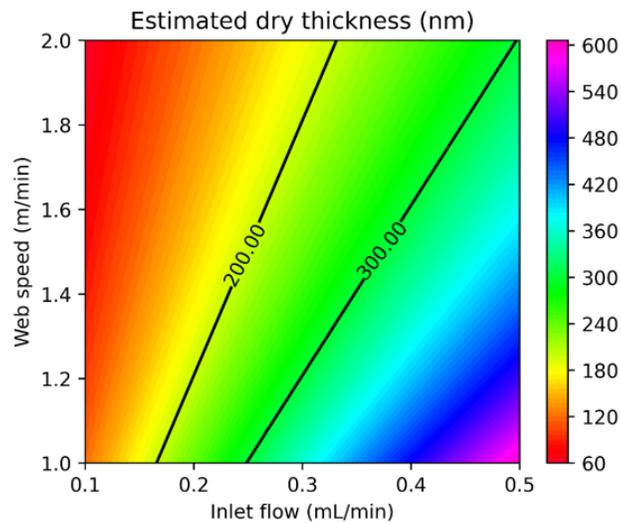


Fig. 18. Espesor en seco estimado para diferentes tasas de bombeo y velocidades del sustrato.

El proceso de cristalización de la perovskita es una reacción *in situ*, que comprende el control de variables no enmarcadas totalmente por la teoría de SDC. Mediante control atmosférico proporcionado por un *air-knife*, se manipula el proceso de cristalización como lo muestra la Figura 9 de la metodología. En la configuración empleada, se encontró que la velocidad de recubrimiento óptima, que permite un secado uniformemente de la capa de perovskita, es de $1,5 m/min$. En consecuencia, el flujo de entrada debe estar en el rango de $0,25$ a $0,37 ml/min$, como se muestra en la Figura 18. Con el objetivo de lograr un espesor de capa de perovskita más cercano a los $200 nm$, se seleccionó un flujo de entrada de $0,25 mL/min$ que aún se encuentra en la región de alta uniformidad volumétrica que se presenta en la Figura 17b. Además, en el marco del modelo capilar, el punto de procesamiento se encuentra en la región de estabilidad, como lo muestra la Figura 19. El *gap* se fijó a $50 \mu m$ manteniendo

una proporción de 1:1 con el espesor del *shim* para evitar turbulencias en el menisco y acorde a la ecuación 15, confirmando la estabilidad del menisco con un valor de $277.2 \mu m$ (la longitud física del *lip* de la sección superior es de $600 \mu m$ y $300 \mu m$ la inferior), garantizando una distancia entre la sección *upstream* del menisco y la salida del fluido, evitando así defectos asociados a la entrada de aire o ruptura de menisco. La Figura 19b muestra el resultado de una capa de Perovskita depositada bajo los parámetros mencionados, mostrando levemente líneas periódicas en la dirección de recubrimiento. Estos defectos pueden estar asociados a la acción del *air-knife* sobre a la película húmeda deformándola, o a oscilaciones del menisco durante el proceso de recubrimiento [11]. Sin embargo, estos defectos no afectan el desempeño optoelectrónico de los dispositivos fabricados, como se muestra mas adelante.

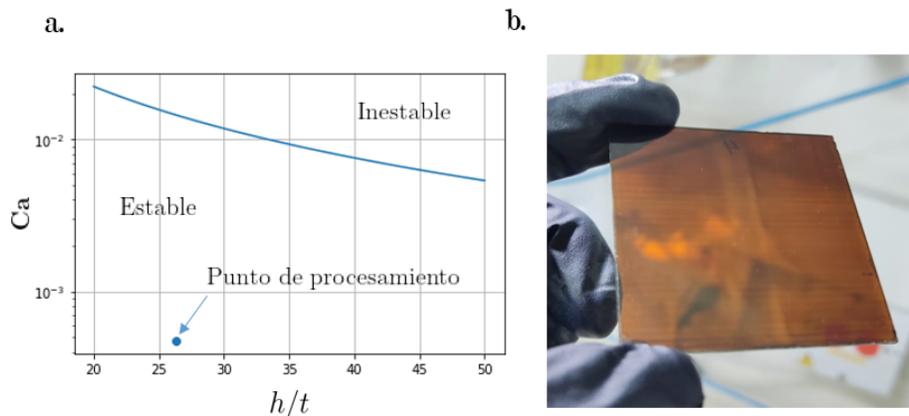


Fig. 19. a) Punto de operación establecido en el modelo capilar. b) Capa de perovskita resultante del punto de operación establecido.

Se empleó el punto de procesamiento logrado a través de los criterios de estabilización, para fabricar mini-módulos solares de $5 \times 5 \text{ cm}$ con una alta uniformidad en el desempeño de las celdas. las Figuras 20 y 21 muestran los parámetros fotovoltaicos de las sub-celdas internas de los mini-módulos fabricados por SDC y Spin-Coating (SC). Evidentemente, los dispositivos fabricados mediante SDC exhibieron una uniformidad de desempeño mucho mayor en comparación con los fabricados mediante SC. La fuerte variación del desempeño en los dispositivos recubiertos por SC podría ser debido a la diferencia en la forma de nucleación de los granos de perovskita, cuyo solvente se evapora de forma súbita. Por otra parte, las sub-celdas

del mini-módulo fabricado mediante SDC no mostraron tal variación. Se plantea la hipótesis de una microestructura mejorada de la capa de perovskita por SDC, pero se requiere más investigación, fuera del alcance de este trabajo, para confirmarlo. Aunque el recubrimiento por SDC condujo a un desempeño más uniforme de las sub-celdas, aún no se obtienen películas perfectas contando con la incidencia de defectos eventuales, como se muestra en la Figura 21 y 19b. Para superar por completo estos defectos asociados al recubrimiento, se recomienda para futuros trabajos, metodologías mejores de limpieza del sustrato, adición de sistemas de vacío que ayuden a mejorar la estabilidad del menisco durante el recubrimiento y un mayor control sobre la cristalización de las capas.

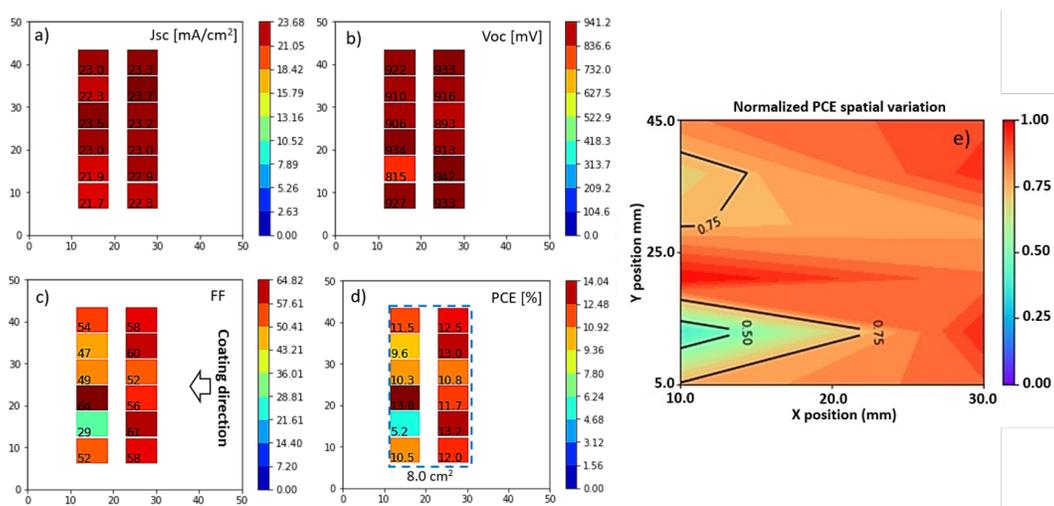


Fig. 20. Desempeño de las celdas solares distribuidas en un sustrato de 5x5 cm, fabricado enteramente por Spin-coating. a) JSC, b). Voc, c) FF, d) PCE y e) Variación espacial normalizada del PCE.

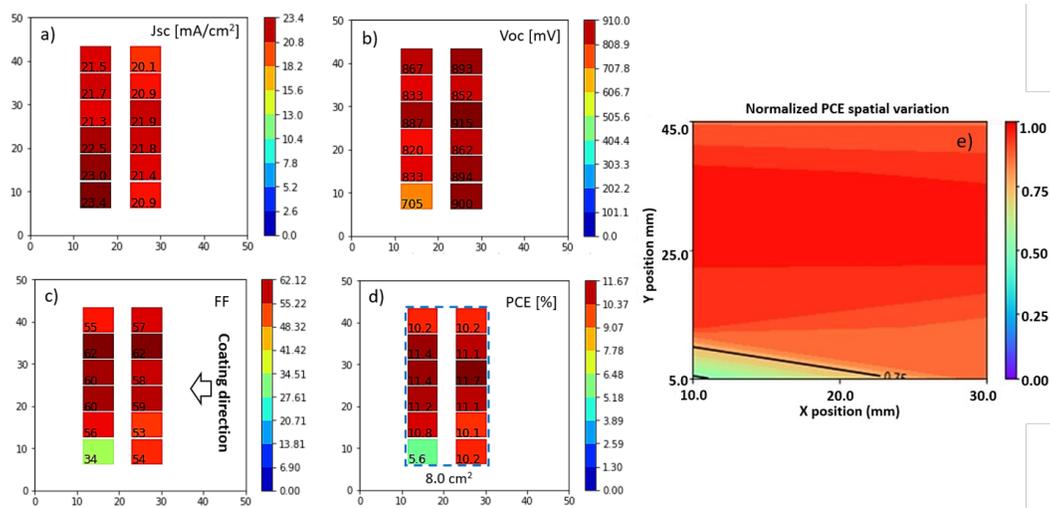


Fig. 21. Desempeño de las celdas solares distribuidas en un sustrato de 5x5 cm, con perovskita depositada mediante SDC. a) JSC, b). Voc, c) FF, d) PCE y e) Variación espacial normalizada del PCE.

VII. CONCLUSIONES

En este estudio, se hizo una transición de la teoría de procesamiento de SDC hacia el procesamiento de celdas solares de perovskita. Se hicieron aproximaciones al diseño de cabezas de SD en conjunto con simulación y cálculos sobre las ventanas de procesamiento disponibles en la teoría sobre SDC. Este tipo de análisis escasamente se encuentra en el desarrollo de trabajos para celdas solares de perovskita, cuya madurez tecnológica apunta hacia el escalamiento mediante la fabricación de capas en grandes áreas.

A través de los cálculos realizados se identificó la idoneidad de un diseño de cabeza para SDC, identificando problemas de uniformidad debido a la configuración geométrica de fabrica de la cabeza, encontrando así mismo una modificación de bajo costo reduciendo la profundidad del FS de $150\ \mu m$ a $50\ \mu m$, permitiendo mejorar las condiciones teóricamente, de un índice de uniformidad de 0,77 a 0,99. Con el fin de incluir las propiedades reológicas de la tinta de perovskita en cálculos teóricos, los anteriores hallazgos fueron comprobados a través de CFD en estado estacionario considerando un flujo laminar, teniendo resultados confiables sin un gasto computacional considerable en la solución, identificando adicionalmente, un decrecimiento en la uniformidad con el aumento de la tasa de bombeo del fluido a la altura de $150\ \mu m$. Aunque la influencia de la gravedad no pudo ser comprobada a través de las simulaciones CFD realizadas, esta se constató a través de un montaje experimental de conteo de gotas, confirmando el comportamiento de baja uniformidad inicial, su mejora con la posterior reducción de la profundidad del FS y una mejora adicional a la posición de impresión a 12 O'Clock, confirmando la influencia de la gravedad en el proceso. Finalmente, a través de la aplicación de la teoría para ventanas de procesamiento, se identificó un punto de operación adecuado para la aplicación de una tinta de perovskita base acetonitrilo de 35% de contenido de sólidos, a las siguientes condiciones: velocidad del sustrato $1.5\ m/min$, altura del gap $50\ \mu m$, altura del FS $50\ \mu m$ y una tasa de bombeo de $0,25\ mL/min$. La fabricación de mini-modulos solares de perovskita, con la capa de perovskita depositada por SDC demostró un desempeño optoelectrónico más uniforme que el Spin-coating, siendo este último el método a escala de laboratorio más utilizado.

VIII. RECOMENDACIONES

Es necesaria la identificación de la idoneidad de un diseño de cabeza de SDC para un proceso de deposición, considerando las propiedades reológicas de la perovskita, estudios futuros con simulación más especializada podrían develar condiciones más óptimas para su procesamiento. Igualmente, se recomienda profundizar en el estudio de la cristalización de la perovskita, asociada al método de deposición por SDC, aunando la teoría disponible sobre el proceso hacia la reducción de defectos visibles en las películas. De este modo, identificar la composición adecuada de tinta que satisfaga los requerimientos optoelectrónicos y de proceso. La inclusión de sistemas de vacío al proceso y la modificación reológica de la tinta de perovskita aumentando su viscosidad, son cambios necesarios en vistas de aumentar la velocidad de procesamiento.

REFERENCIAS

- [1] NREL, “Best Research-Cell Efficiency Chart,” 2022. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [2] X. Gu, Y. Zhou, K. Gu, T. Kurosawa, Y. Guo, Y. Li, H. Lin, B. C. Schroeder, H. Yan, F. Molina-Lopez, C. J. Tassone, C. Wang, S. C. B. Mannsfeld, H. Yan, D. Zhao, M. F. Toney, and Z. Bao, “Roll-to-Roll Printed Large-Area All-Polymer Solar Cells with 5 % Efficiency Based on a Low Crystallinity Conjugated Polymer Blend,” *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 14, p. 1602742, 7 2017. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201602742>
- [3] M. Morales-Masis, F. Dauzou, Q. Jeangros, A. Dabirian, H. Lifka, R. Gierth, M. Ruske, D. Moet, A. Hessler-Wyser, and C. Ballif, “An Indium-Free Anode for Large-Area Flexible OLEDs: Defect-Free Transparent Conductive Zinc Tin Oxide,” *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 3, pp. 384–392, 1 2016. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201503753>
- [4] D. Shin, J. Lee, and J. Park, “Slot-Die Head on High-Density Stripe Coating for OLEDs,” *Coatings*, vol. 10, no. 8, p. 772, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/coatings10080772>
- [5] D. Burkitt, R. Swartwout, J. McGettrick, P. Greenwood, D. Beynon, R. Brenes, V. Bulović, and T. Watson, “Acetonitrile based single step slot-die compatible perovskite ink for flexible photovoltaics,” *RSC Advances*, vol. 9, no. 64, pp. 37 415–37 423, 2019. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9RA06631D>
- [6] Y. Galagan, F. Di Giacomo, H. Gorter, G. Kirchner, I. de Vries, R. Andriessen, and P. Groen, “Roll-to-Roll Slot Die Coated Perovskite for Efficient Flexible Solar Cells,” *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 32, pp. 1–7, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/aenm.201801935>

-
- [7] J. Kim, S. Kim, C. Zuo, M. Gao, D. Vak, and D. Kim, “Humidity-Tolerant Roll-to-Roll Fabrication of Perovskite Solar Cells via Polymer-Additive-Assisted Hot Slot Die Deposition,” *Advanced Functional Materials*, vol. 1809194, p. 1809194, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adfm.201809194>
- [8] G. Cotella, J. Baker, D. Worsley, F. De Rossi, C. Pleydell-Pearce, M. Carnie, and T. Watson, “One-step deposition by slot-die coating of mixed lead halide perovskite for photovoltaic applications,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 159, pp. 362–369, 1 2017.
- [9] M. Fievez, P. J. Singh Rana, T. M. Koh, M. Manceau, J. H. Lew, N. F. Jamaludin, B. Ghosh, A. Bruno, S. Cros, S. Berson, S. G. Mhaisalkar, and W. L. Leong, “Slot-die coated methylammonium-free perovskite solar cells with 18% efficiency,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 230, 9 2021.
- [10] M. S. Carvalho and H. S. Khesghi, “Low-flow limit in slot coating: Theory and experiments,” *AIChE Journal*, vol. 46, no. 10, pp. 1907–1917, 2000. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/aic.690461003>
- [11] E. B. Gutoff and E. D. Cohen, *Coating and drying defects: troubleshooting operating problems*. John Wiley & Sons, 2006.
- [12] J. He, K. Bao, W. Cui, J. Yu, C. Huang, X. Shen, Z. Cui, and N. Wang, “Construction of large-area uniform graphdiyne film for high-performance lithium-ion batteries,” *Chemistry—A European Journal*, vol. 24, no. 5, pp. 1187–1192, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/chem.201704581>
- [13] F. Gruber, P. Wollmann, B. Schumm, W. Grählert, and S. Kaskel, “Quality control of slot-die coated aluminum oxide layers for battery applications using hyperspectral imaging,” *Journal of Imaging*, vol. 2, no. 2, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/jimaging2020012>

-
- [14] D. Shin, J. Lee, and J. Park, “Effect of Slit Channel Width of a Shim Embedded in Slot-Die Head on High-Density Stripe Coating for OLEDs,” *Coatings*, vol. 10, no. 8, p. 772, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/coatings10080772>
- [15] B. Park, O. E. Kwon, S. H. Yun, H. G. Jeon, and Y. H. Huh, “Organic semiconducting layers fabricated by self-metered slot-die coating for solution-processable organic light-emitting devices,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 40, pp. 8614–8621, 2014. [Online]. Available: [DOIhttps://doi.org/10.1039/C4TC00817K](https://doi.org/10.1039/C4TC00817K)
- [16] “Solar Window Technologies Inc.” 2022. [Online]. Available: <https://www.solarwindow.com/technology/>
- [17] A. F. Routh, “Drying of thin colloidal films,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, no. 4, p. 046603, 4 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046603>
- [18] J. Ciro, M. A. Mejía-Escobar, and F. Jaramillo, “Slot-die processing of flexible perovskite solar cells in ambient conditions,” *Solar Energy*, vol. 150, pp. 570–576, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2017.04.071>
- [19] K. Hwang, Y. S. Jung, Y. J. Heo, F. H. Scholes, S. E. Watkins, J. Subbiah, D. J. Jones, D. Y. Kim, and D. Vak, “Toward large scale roll-to-roll production of fully printed perovskite solar cells,” *Advanced Materials*, vol. 27, no. 7, pp. 1241–1247, 2 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adma.201404598>
- [20] G. L. Jin, W. G. Ahn, S. J. Kim, J. Nam, H. W. Jung, and J. C. Hyun, “Effect of shim configuration on internal die flows for non-Newtonian coating liquids in slot coating process,” *Korea Australia Rheology Journal*, vol. 28, no. 2, pp. 159–164, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s13367-016-0015-6>
- [21] L. Sartor, “Slot coating: Fluid mechanics and die design,” *PhD Thesis, University of Minnesota*, vol. I, 1990.

-
- [22] P. M. Schweizer and S. F. Kistler, *Liquid Film Coating: Scientific principles and their technological implications*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [23] E. B. Guttoff, “Simplified design of coating die internals,” *The Journal of imaging science and technology*, vol. 37, no. 6, pp. 615–627, 1993.
- [24] K. W. Oh, K. Lee, B. Ahn, and E. P. Furlani, “Design of pressure-driven microfluidic networks using electric circuit analogy,” *Lab on a Chip*, vol. 12, no. 3, pp. 515–545, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C2LC20799K>
- [25] J. F. Carley, “Flow of Melts in “ Crosshead ” Slit Dies ; Criteria for Die Design Flow of Melts in Crosshead Slit Dies ; Criteria for Die Design,” *AIP Publishing*, vol. 1118, no. 1954, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1721825>
- [26] Y. Shin, I. Kim, D. Oh, H. C. Kim, M. J. Son, S. H. Lee, and T. M. Lee, “Empirical design of slot-die having shallow reservoir for thin-film printed electronics,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 89, no. 11, 11 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.5048215>
- [27] W. G. Ahn, S. H. Lee, J. Nam, B. Chun, and H. W. Jung, “Simultaneous analysis of die internal and external flows in slot coating process,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 52, no. 3, pp. 253–258, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1252/jcej.17we313>
- [28] G. H. Han, S. H. Lee, W. G. Ahn, J. Nam, and H. W. Jung, “Effect of shim configuration on flow dynamics and operability windows in stripe slot coating process,” in *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 11, no. 1. Springer New York LLC, 2014, pp. 19–29. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s11998-013-9485-3>
- [29] S. H. Lee, H. J. Koh, B. K. Ryu, S. J. Kim, H. W. Jung, and J. C. Hyun, “Operability coating windows and frequency response in slot coating flows from a viscocapillary model,” *Chemical Engineering Science*, vol. 66, no. 21, pp. 4953–4959, 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.04.044>

-
- [30] C.-F. Lin, D. S. Hill Wong, T.-J. Liu, and P.-Y. Wu, “Operating windows of slot die coating: Comparison of theoretical predictions with experimental observations,” *Advances in Polymer Technology*, vol. 29, no. 1, pp. 31–44, 3 2010. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/adv.20173>
- [31] K. J. Ruschak, “Limiting flow in a pre-metered coating device,” *Chemical Engineering Science*, vol. 31, no. 11, pp. 1057–1060, 1976. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(76\)87026-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(76)87026-1)
- [32] B. G. Higgins and L. E. Scriven, “Capillary pressure and viscous pressure drop set bounds on coating bead operability,” *Chemical Engineering Science*, vol. 35, no. 3, pp. 673–682, 1980. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(80\)80018-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)80018-2)
- [33] K.-Y. Lee, L.-D. Liu, and L. Ta-Jo, “Minimum wet thickness in extrusion slot coating,” *Chemical Engineering Science*, vol. 47, no. 7, pp. 1703–1713, 1992. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)85018-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)85018-7)
- [34] X. Ding, J. Liu, and T. A. L. Harris, “A review of the operating limits in slot die coating processes,” *AIChE Journal*, vol. 62, no. 7, pp. 2508–2524, 7 2016. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.15268>
- [35] D. Burkitt, J. Searle, and T. Watson, “Perovskite solar cells in N-I-P structure with four slot-die-coated layers,” *Royal Society Open Science*, vol. 5, no. 5, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1098/rsos.172158>
- [36] J. B. Whitaker, D. H. Kim, B. W. Larson, F. Zhang, J. J. Berry, M. F. Van Hest, and K. Zhu, “Scalable slot-die coating of high performance perovskite solar cells,” *Sustainable Energy and Fuels*, vol. 2, no. 11, pp. 2442–2449, 2018. [Online]. Available: [DOIhttps://doi.org/10.1039/C8SE00368H](https://doi.org/10.1039/C8SE00368H)
- [37] M. Xu, W. Ji, Y. Sheng, Y. Wu, H. Cheng, J. Meng, Z. Yan, J. Xu, A. Mei, Y. Hu, Y. Rong, and H. Han, “Efficient triple-mesoscopic perovskite solar mini-modules

- fabricated with slot-die coating,” *Nano Energy*, vol. 74, no. March, pp. 1–8, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104842>
- [38] E. Bi, W. Tang, H. Chen, Y. Wang, J. Barbaud, T. Wu, W. Kong, P. Tu, H. Zhu, and X. Zeng, “Efficient perovskite solar cell modules with high stability enabled by iodide diffusion barriers,” *Joule*, vol. 3, no. 11, pp. 2748–2760, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.030>
- [39] T. Bu, J. Li, H. Li, C. Tian, J. Su, G. Tong, L. K. Ono, C. Wang, Z. Lin, and N. Chai, “Lead halide-templated crystallization of methylamine-free perovskite for efficient photovoltaic modules,” *Science*, vol. 372, no. 6548, pp. 1327–1332, 2021.
- [40] Z. Yang, W. Zhang, S. Wu, H. Zhu, Z. Liu, Z. Liu, Z. Jiang, R. Chen, J. Zhou, and Q. Lu, “Slot-die coating large-area formamidinium-cesium perovskite film for efficient and stable parallel solar module,” *Science Advances*, vol. 7, no. 18, p. eabg3749, 2021.
- [41] D. Lee, Y.-S. Jung, Y.-J. Heo, S. Lee, K. Hwang, Y.-J. Jeon, J.-E. Kim, J. Park, G. Y. Jung, and D.-Y. Kim, “Slot-Die Coated Perovskite Films Using Mixed Lead Precursors for Highly Reproducible and Large-Area Solar Cells,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 18, pp. 16 133–16 139, 5 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02549>
- [42] Y.-C. Huang, C.-F. Li, Z.-H. Huang, P.-H. Liu, and C.-S. Tsao, “Rapid and sheet-to-sheet slot-die coating manufacture of highly efficient perovskite solar cells processed under ambient air,” *Solar Energy*, vol. 177, pp. 255–261, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.11.020>
- [43] J. B. Whitaker, L. M. Wheeler, J. Ryter, B. Dou, S. M. Garner, D. T. Moore, N. J. Breslin, C. J. Tassone, K. Zhu, F. S. Barnes, M. F. A. M. van Hest, S. E. Shaheen, J. J. Berry, and K. Bruening, “Roll-to-Roll Printing of Perovskite Solar Cells,” *ACS Energy Letters*, vol. 3, no. 10, pp. 2558–2565, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01556>

-
- [44] D. Burkitt, R. Patidar, P. Greenwood, K. Hooper, J. McGettrick, S. Dimitrov, M. Colombo, V. Stoichkov, D. Richards, D. Beynon, M. Davies, and T. Watson, “Roll-to-roll slot-die coated P-I-N perovskite solar cells using acetonitrile based single step perovskite solvent system,” *Sustainable Energy and Fuels*, vol. 4, no. 7, pp. 3340–3351, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/D0SE00460J>
- [45] J. Ciro, D. Ramírez, M. A. Mejía Escobar, J. F. Montoya, S. Mesa, R. Betancur, and F. Jaramillo, “Self-Functionalization Behind a Solution-Processed NiOx Film Used As Hole Transporting Layer for Efficient Perovskite Solar Cells,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 14, pp. 12 348–12 354, 4 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15975>