Desarrollo de Electrodos de Carbono para Celdas Solares de Perovskita Compatibles con Métodos de Impresión en Sustratos Flexibles.

Kelly Geraldine Rivera Botia

Trabajo de investigación presentado para optar al título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Asesor
Daniel Estiben Ramírez Zora, Doctor (PhD) en Ingeniería de Materiales
Coasesor
Edwin Alexander Ramírez Pérez, Doctor (PhD) en Ingeniería – Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ingeniería de Materiales
Medellín, Antioquia, Colombia
2025

Cita	Rivera Botia [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] K.G. Rivera-Botia, “Desarrollo de electrodos de carbono para celdas solares de perovskita compatibles con métodos de impresión en sustratos flexibles”, Tesis de maestría, Maestría en Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2025.

creative commons BY NC SA

Maestría en Ingeniería de Materiales, Cohorte XIX.

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

Sede de Investigación Universitaria (SIU).

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
Vicerrectoría de Docencia

Sistema de Bibliotecas

Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

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

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

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

Agradecimientos

A todas las personas que, hasta el día de hoy, han aportado a mi vida personal y académica. A mi esposo, por ser mi sostén, mi luz y mi guía; por recordarme siempre la importancia de mantener mis metas a la vista. A mi familia, por su amor incondicional, su apoyo constante y su compañía en este largo camino. A mi hermano Diego, por ser un pilar fundamental en mi vida, por su cariño, por creer en mí y por estar siempre presente para acompañarme en cada etapa de este camino. Y a mis amigos, por las sonrisas compartidas y las palabras de aliento que reconfortaron mi vida y me acompañaron en este proceso.

Quiero también agradecer de manera muy especial a mi director, el profesor PhD. Daniel Estiben Ramírez Zora y a mi co-director PhD. Edwin Alexander Ramírez Pérez por brindarme la oportunidad de desarrollar este trabajo, por impulsarme a crecer tanto a nivel personal como profesional, y por su constante apoyo y valiosos consejos durante el desarrollo de cada uno de los objetivos planteados. Al Profesor PhD. Franklin Jaramillo Isaza por abrirme las puertas del laboratorio y facilitarme los espacios para llevar a cabo esta investigación. También quisiera expresar mi agradecimiento al resto de los integrantes de la línea de energía, especialmente a Santiago Mesa, Nacho, Nelson, Carlos, Vanessa, Sofí, Vanesita, Rafael, Juan José, Juan Pablo, Milton y Andrés por cada uno de sus consejos, tiempo, experiencias compartidas y apoyo. Asimismo, y de manera especial, agradezco al PhD Luigi Vesce y al equipo de carbono conformado por Elena, Karthi y Sangethaa, así como a todos los miembros al grupo de investigación CHOSE por la valiosa oportunidad de realizar mi pasantía. Esta experiencia fue profundamente enriquecedora y contribuyó de manera significativa a mi formación académica y a mi crecimiento profesional.

Finalmente quiero agradecer al Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales, CIDEMAT y al proyecto "Desarrollo de una plataforma de agricultura inteligente y autónoma energéticamente para el monitoreo continuo de variables relevantes orientada a mejorar la productividad y mitigar el impacto ambiental en cultivos hortofrutícolas de Antioquia, Quindío" código BPIN 2022000100012 debido a que, con su apoyo, se desarrolló y culmino este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN 12

ABSTRACT 13

TRABAJOS DERIVADOS DE LA INVESTIGACIÓN 14

1. INTRODUCCIÓN 15

2. PLANTEAMENTO DEL PROBLEMA 17

3. OBJETIVOS 19

3.1. Objetivo general 19

3.2. Objetivos específicos 19

4. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE 20

4.1. Celdas Solares de Tercera Generación: 22

4.1.1. Perovskita 24

4.1.2. Perovskita de Yoduro de plomo y Metilamonio ($MAPbI_3$): 25

4.1.3. Perovskita de Yoduro de plomo y Formamidinio ($FAPbI_3$): 27

4.1.4. Perosvkita Tricatiónica - $Cs_{0.05}(FA_{0.9}MA_{0.1})_{0.95}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$: 28

4.2. Electrodos de materiales Carbonosos 29

4.2.1. Pastas de Carbono 31

4.2.2. Contacto Óhmico 36

4.2.3. Problemas de interfaz: 37

4.3. Dispositivos empleando C-PSC 38

5. METODOLOGÍA 43

5.1. Revisión bibliográfica 43

5.2. Materiales y reactivos 43

5.3. Formulación de Electrodos de Carbono 44

5.4. Parámetros de procesamiento 45

5.5. Capa HTL – NiOx (p-i-n) 45
5.6. Capa HTL – Spiro y CuSCN (n-i-p) 46
5.7. Preparación del precursor de perovskita $MAPbI_3$, $FAPbI_3$ y Tricatiónica 46
5.8. Capa ETL – PCBM (p-i-n) 47
5.9. Capa ETL- SnO2 (n-i-p) 47
5.10. Capa de Rodamina 48
5.11. Electrodos 49
5.12. Fabricación de celdas solares p-i-n 49
5.13. Fabricación de celdas solares n-i-p 50
5.14. Caracterización del electrodo de carbono 51
5.15. Caracterización de las propiedades optoelectrónicas 52
5.15.1. Fotoluminiscencia (PL) 52
5.15.2. Caracterización eléctrica de diferentes contactos ETL/electrodo 53
5.15.3. Evaluación Fotovoltaica 53
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS 54
6.1. Formulación y procesamiento del electrodo de carbono 54
6.1.1. Electrodo de carbono basada en poliamida (PA) 54
6.2. Electrodo de carbono basado en PMMA 63
6.3. Estabilidad mecánica y protección superficial de los electrodos de carbonos 64
6.4. Interfaz ITO/ 67
6.5. Dispositivos fabricados con arquitectura invertida (p-i-n) 68
6.6. Dispositivos fabricados con arquitectura regular (n-i-p) 79
7. CONCLUSIONES 89
8. RECOMENDACIONES 91
REFERENCIAS 93

LISTA DE TABLAS

TABLA I. MATERIALES MODIFICADORES INTERFACIALES EMPLEADOS EN C-PSC PARA ARQUITECTURA N-I-P. 38
TABLA II . COMPARACIÓN DE MATERIALES DE CARBONO, ARQUITECTURA, CONDICIONES DE PROCESAMIENTO Y EFICIENCIA DE C-PSC. 41
TABLA III. DISPOSITIVOS FABRICADOS CON ARQUITECTURA P-I-N. 50
TABLA IV. FORMULACIONES DEL ELECTRODO DE CARBONO. 55
TABLA V. PORCENTAJE DE GRAFITO NANOMÉTRICO EN LAS FORMULACIONES DEL ELECTRODO. 61
TABLA VI. VALORES DE LA PENDIENTE Y RESISTENCIA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES. 68

LISTA DE FIGURAS

Fig 1. Matriz de demanda energética final y matriz de generación eléctrica en Colombia en el año 2023[25]. 21
Fig 2. Arquitecturas de las celdas solares de perovskita, a) arquitectura n-i-p mesoporosa, b) arquitectura n-i-p infiltrable con carbono, c) arquitectura plana n-i-p y d) arquitectura plana p-i-n. 23
Fig 3. Estructura típica de los materiales tipo perovskita [45]. 24
Fig 4. Avances de la evolución de PCE de las celdas solares de perovskita con electrodos de carbono [14]. 29
Fig 5. Esquemas de la formulación de las pastas de carbono, adaptado de Ref. [42]. 33
Fig 6. a) Reacción de condensación de la PA [125] y b) Composición del PMMA y monómero. 35
Fig 7. Curva característica IV de contacto óhmico y barrera schottky [133]. 37
Fig 8. Proceso de fabricación del electrodo de carbono de PA. 45
Fig 9. a) Estructura química del PEDOT: PSS[166] y b) proceso de liofilización del Pedot. 49
Fig 10. Arquitectura n-i-p empleada en CHOSE. 51
Fig 11. Ensayo de bending test en sustratos flexibles. 52
Fig 12. Diseño Experimental. 54
Fig 13. Evaluación visual del depósito de las pastas de carbono fabricadas. 56
Fig 14. Resistividad de las diferentes pastas de carbono, a) formulación con 20 %C y bajo contenido de polímero, b) 20 %C con alto contenido de polímero y c) 30 %C con bajo contenido de polímero. 58
Fig 15. Micrografías SEM (fila superior: vista superior y fila inferior: sección transversal) de la formulación 30 %C con bajo %P para las distintas relaciones, a.d) 2:1, b,e) 3:1 y c,f) 4:1. 59
Fig 16. Micrografías SEM (fila superior: vista superior y fila inferior: sección transversal) de electrodos de carbono con relación G:CB =3:1, a,d) 20 %C – alto %P, b,e) 20 %C – bajo %P y c,f) 30 %C – bajo %P. 60
Fig 17. Resistividad en función del porcentaje de grafito nanométrico (0–100%) para la formulación 30 %C con bajo %P con G:CB de 3:1. 61
Fig 18. FESEM en vista superior a 25000x del electrodo de carbono optimizado. 62
Fig 19. Resistividad en función de la relación G:CB a dos velocidades de depósito, a) con Blade gap de 50 μm y b) con Blade gap de 175 μm. 62

Fig 20. Micrografías SEM (fila superior: vista superior; fila inferior: sección transversal) del electrodo de carbono 30 %C – bajo %P con relación 3:1 con blade gap 175 µm, a,c) depositado a 20 mm/s y b,d) 30 mm/s. 63
Fig 21. Angulo de contacto, a) pasta de PA y b) pasta de PMMA. 65
Fig 22. Cambios de la resistividad durante diferentes ciclos de flexión para los diferentes electrodos fabricados, a) electrodo de PA y b) electrodo de PMMA. 66
Fig 23. Imágenes SEM de electrodos de carbono de PA (G:CB=3:1) antes y después del ensayo de flexión, a) 0 ciclos, b) 2000 ciclos, c) 4000 ciclos y d) 6000 ciclos. 66
Fig 24. Curvas I-V en oscuridad de diferentes configuraciones. 68
Fig 25. Parámetros fotovoltaicos comparativos entre celda solar pin con PCBM con concentración de 16 mg/mL y 32 mg/mL, a) curvas IV, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%). 69
Fig 26. Espectro de fotoluminiscencia para $MAPbI_3$ vs PCBM depositado mediante spin coated a diferentes concentraciones, junto con los espesores medidos de cada muestra obtenidos mediante perfilometría. 70
Fig 27. Parámetros fotovoltaicos comparativos entre la celdas de referencia y los diferentes diluciones, a) curvas IV, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%). 70
Fig 28. Espectro de fotoluminiscencia para MAPbI3 vs PCBM depositado mediante spin coated a diferentes condiciones de deposición, junto con los espesores medidos de cada muestra obtenidos mediante perfilometría. 71
Fig 29. Parámetros fotovoltaicos comparativos entre la celdas de referencia y los diferentes diluciones a) densidad de corriente (mA/cm^2), b). voltaje (V), c). FF (%) y d). PCE (%). 72
Fig 30. Espectro de fotoluminiscencia MAPbI3, PCBM y las diferentes diluciones de PEDOT: PSS depositados mediante spin coated, junto con los espesores medidos de cada muestra obtenidos mediante perfilometría. 73
Fig 31. Parámetros fotovoltaicos comparativos entre la celdas de referencia y los diferentes diluciones a) curvas IV, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%). 75

Fig 32. Espectro de fotoluminiscencia MAPbI3, PCBM y las diluciones de PEDOT: PSS y Copolímero de AAm depositados mediante spin coated, junto con los espesores medidos de cada muestra obtenidos mediante perfilometría. 75
Fig 33. Parámetros fotovoltaicos comparativos de los dispositivos con y sin liofilización a) curvas IV, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%). 76
Fig 34. a) dilución de Pedot 1:5 en metanol sin liofilización y b) liofilización de Pedot 1:5 y Pedot-co-AAm en metanol. 77
Fig 35. Dispositivos flexibles con arquitectura p-i-n empleando Ag y electrodo de carbono, a) con electrodo metálico (Ag), b) perovskita $MAPbI_3$ y c) perovskita $FAPbI_3$.....77
Fig 36. Parámetros fotovoltaicos comparativos entre $MAPbI_3$ y $FAPbI_3$ en sustratos flexibles con electrodos superiores de plata y carbono a) Curvas IV, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%). 78
Fig 37. Parámetros fotovoltaicos de las pastas de carbono con diferentes relaciones a) Curvas IV representativas, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%)....80
Fig 38. Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos fabricados sobre sustratos flexibles empleando electrodo de Au y C a) Curvas IV representativas, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%). 81
Fig 39. Evaluación de la estabilidad según la norma ISOS T1 para dispositivos de configuración n-i-p con electrodos de Au y C, a) eficiencia de conversión de energía en función del tiempo de exposición y b) eficiencia normalizada bajo condiciones de prueba continua. 82
Fig 40. Evaluación de la estabilidad según la norma ISOS-D1 para dispositivos de configuración n-i-p con electrodos de Au y C, a) eficiencia de conversión de energía en función del tiempo de exposición y b) eficiencia normalizada bajo condiciones de prueba continua. 83
Fig 41. Celda solar con configuración n-i-p con área activa de 0.49 cm^2 y 6.08 cm^2. 84
Fig 42. Comparación de parámetros fotovoltaicos entre las celdas de referencia (CHOSE) y las de PMMA (CIDEMAT) a) Curvas IV representativas, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%). 85
Fig 43. Comparación de parámetros fotovoltaicos entre las celdas de referencia (CHOSE) y las de PMMA bajo condiciones de procesamiento de CHOSE a) Curvas IV representativas, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%). 86

Fig 44. Comparación de parámetros fotovoltaicos entre las celdas de PA bajo condiciones de procesamiento de CHOSE y CIDEMAT a) Curvas IV representativas, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%). 87
Fig 45. Parámetros fotovoltaicos comparativos entre los minimódulos de referencia empleando parámetros CHOSE y CIDEMAT con pasta de PMMA a) densidad de corriente (mA/cm^2), b). voltaje (V), c). FF (%) y d). PCE (%). 88

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

Ag	Plata
Au	Oro
Al	Aluminio
AgI	Yoduro de plata
CB	Carbon Black o Negro de humo
CE	Electrodo de carbono
Cu	Cobre
ETL	Capa transportadora de electrones
FF	Factor de llenado
HTL	Capa transportadora de huecos
Isc	Corriente de cortocircuito
Jsc	Densidad de cortocircuito
PA	Resina de poliamida
PL	Fotoluminiscencia
PMMA	Polimetilmetacrilato
PCE	Eficiencia de conversión de energía
PSC	Celdas solares de perovskita
PVKT	Perovskita
MMA	Metilmetacrilato
MV	MegaVoltios
Voc	Voltaje de circuito abierto
BIPV	Fotovoltaica integrase en edificios
R2R	Roll to Roll

RESUMEN

Este trabajo abordó de manera experimental y comparativa el desarrollo de electrodos de carbono depositados por métodos en solución, para su aplicación en celdas solares de perovskita (PSC) con arquitecturas p-i-n y n-i-p, sobre sustratos rígidos y flexibles. Se formularon pastas de carbono con diferentes proporciones de grafito y negro de carbono (2:1, 3:1 y 4:1), empleando aglutinantes poliméricos como PMMA y PA. Se optimizaron condiciones de proceso como velocidad, bladegap, proporciones y/o tamaños de grafito. Las pastas con PA alcanzaron resistividades de 0.15 Ω·cm y espesores promedio de 30 µm, mientras que las formuladas con PMMA lograron resistividades bajas como 0.07 Ω·cm con espesores de 17 µm.

Los resultados en arquitectura p-i-n mostraron que la formulación 4:1 alcanzó eficiencias máximas de 1.6 % sobre sustrato rígido y 1.2% sobre sustrato flexible empleando perovskita $MAPbI_3$ y 1.5% con perovskita $FAPbI_3$, por el contrario, en la arquitectura n-i-p se alcanzaron eficiencias máximas al 12 % sobre sustratos rígidos y 3.1% sobre sustrato flexible.

Por otro lado, para dispositivos en sustrato flexible de PET, se adaptaron los materiales funcionales para mantener la compatibilidad térmica, eliminando el uso de SnO_2 y de perovskitas no escalables por solvent engineering. La estabilidad operativa fue evaluada mediante protocolos ISOS-T1 e ISOS-D1, evidenciando una mayor conservación de la eficiencia en dispositivos con electrodos de carbono frente a los de oro en términos de estabilidad tras 800 horas de prueba. Se concluye que los electrodos de carbono impresos representan una alternativa prometedora por su estabilidad térmica, compatibilidad química y resistencia mecánica y potencial de escalabilidad.

Palabras clave **— Celdas solares de perovskita (PSC), electrodos de carbono, sustratos flexibles, estabilidad, contacto óhmico, procesamiento en solución.**

ABSTRACT

This work experimentally and comparatively addressed the development of carbon electrodes deposited by solution-based methods for their application in perovskite solar cells (PSCs), employing both p-i-n and n-i-p architectures on rigid and flexible substrates. Carbon pastes were formulated with various graphite-to-carbon-black ratios (2:1, 3:1, and 4:1), using polymeric binders such as PMMA and PA. Process conditions including coating speed, blade gap, graphite size and proportion were optimized. Pastes formulated with polyamide reached resistivities of 0.15 Ω·cm with average thicknesses of 30 μm, while those with PMMA achieved values as low as 0.07 Ω·cm and thicknesses around 17 μm. Morphological, mechanical, and electrical properties, as well as carbon content, were evaluated.

In the p-i-n architecture, the 4:1 formulation yielded maximum photovoltaic efficiencies of 1.6% on rigid glass and 1.2% on flexible PET substrates with $MAPbI_3$, and 1.5% with $FAPbI_3$. Conversely, in the n-i-p configuration, devices achieved efficiencies above 12% on rigid substrates and 3.1% on flexible ones, attributed to improved ohmic contact and enhanced surface homogeneity. Additionally, optimization of CuSCN parameters (including replacement of dipropyl sulfide with diethyl sulfide) enabled devices with efficiencies up to 4.3%.

For flexible PET-based devices, materials were adapted to ensure thermal compatibility, avoiding the use of SnO_2 and non-scalable perovskites typically processed by solvent engineering. Operational stability was assessed using ISOS-T1 and ISOS-D1 protocols, with carbon-based devices showing higher efficiency retention than those using gold electrodes after 800 hours of testing. It is concluded that printed carbon electrodes offer a promising alternative due to their thermal stability, chemical compatibility, mechanical robustness, and scalability potential.

Keywords — **Perovskite solar cells (PSC), carbon electrodes, flexible substrates, stability, ohmic contact, solution processing**.

TRABAJOS DERIVADOS DE LA INVESTIGACIÓN

Autor Principal

- **The Long Road to Outdoor Stability: Real-World Challenges for Controlling Perovskite Materials for Solar Cells** - Juan José Patiño López†, Kelly Geraldine Rivera Botia†, Kevin Ballestas, Esteban Velilla, Juan Felipe Montoya, Franklin Jaramillo, and Daniel Ramirez. *Chemical Society Reviews.*

Coautor

- **Development and characterization of carbon-based conductive pastes with high mechanical integrity under bending stress for room-temperature printable electronics –** Santiago Mesa, Edwin Ramírez, Kelly G Rivera Botia, Franklin Jaramillo, and Daniel Ramírez. *Scientific reports, 2025.*

Pasantía de Investigación

- **Center for Hybrid and Organic Solar Energy (CHOSE),** Dipartimento di Ingegneria Elettronica, Università degli Studi di Roma “Tor Vergata”, Italia.

1. INTRODUCCIÓN

El empleo de las celdas solares de silicio ha liderado el mercado de la energía solar fotovoltaica debido a su alta eficiencia y estabilidad [1]; no obstante, su compleja implementación en aplicaciones que requieran flexibilidad mecánica o en geometrías no convencionales limita su adopción [2]. En contraste, las celdas solares de perovskita presentan características que no solo las hacen competitivas frente a las de silicio, sino que abren la posibilidad a nuevas aplicaciones, como en la integración en edificaciones, ventanas inteligentes o en superficies curvas y flexibles [3], [4]. Debido a estas limitaciones las celdas solares de perovskita (PSC, por sus siglas en inglés) se han destacado por su alto coeficiente de absorción de luz, la movilidad eficiente de los portadores de carga, la posibilidad de sintetizarse a bajas temperaturas y la compatibilidad con procesos en solución [5]–[7]. El estudio de las PSC inicio en 2009 con una eficiencia de conversión de energía (PCE), pasando de un 3,8 % a del 27 % en 2025 [8]. Sin embargo, las PSC enfrentan limitaciones asociadas a su estabilidad tanto intrínseca como extrínseca [9], del mismo modo, el uso de electrodos metálicos también induce a problemas de degradación y además implica un elevado el costo, así como el empleo de procesos como la evaporación térmica, que dificultan la escalabilidad de esta tecnología [10]. Es por ello, que los electrodos de carbono han emergido como una alternativa viable y atractiva debido a que los materiales carbonosos con los que se fabrican, como el grafito, el negro de humo o *carbon black* (CB), el grafeno y los nanotubos de carbono ofrecen propiedades como alta conductividad eléctrica, estabilidad química, carácter hidrofóbico y disponibilidad a bajo costo [11], [12]. Además, la naturaleza inerte de estos materiales evita reacciones indeseadas con los haluros de la perovskita, reduciendo problemas de migración iónica y mejorando la estabilidad de los dispositivos [13], [14]. Además, los electrodos de carbono pueden procesarse a bajas temperaturas y mediante técnicas de impresión en solución, lo cual los hace compatibles con sustratos flexibles y con métodos de fabricación escalables como el roll-to-roll (R2R). Sin embargo, la integración de electrodos de carbono en PSC no está exenta de retos ya que la interfaz perovskita/ carbono o HTL(capa transportadora de huecos)-ETL(capa transportadora de electrones)/carbono, suele representar un contacto interfacial deficiente, asimismo, una baja compatibilidad química entre capas dificulta la fabricación de dispositivos con alta eficiencia [13], [14]. Por este motivo, se han propuesto múltiples estrategias de ingeniería de interfaz, tales como la introducción de capas intermedias como el Cr_2O_3, MgO, Cr, PEDOT:PSS, o la modificación de

las capas HTL que sea compatible con el electrodo fabricado [15]. Teniendo en cuenta lo anterior, el presente trabajo se centra al desarrollo de electrodos de carbono compatibles con métodos de impresión en solución sobre sustratos flexibles, con el fin de mejorar en la estabilidad y la escalabilidad de las celdas solares de perovskita. Este trabajo se enfoca en la formulación de pastas de carbono compatibles con métodos de impresión en continuo en sustrato flexible a partir de materiales como grafito y CB, y aglutinantes que sean compatibles con dispositivos de arquitectura tanto p-i-n como n-i-p, evaluando tanto su eficiencia y su estabilidad.

2. PLANTEAMENTO DEL PROBLEMA

En el ámbito energético el uso predominante de combustibles fósiles genera grandes desafíos debido a su impacto negativo en el medio ambiente y su naturaleza no sostenible. En este contexto, las energías renovables han emergido como una solución prometedora, destacándose la energía solar por su capacidad para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, el cuidado de los recursos naturales y su disponibilidad [16]. En la última década las celdas solares de perovskita han despertado gran interés debido a su excelente conversión fotovoltaica la cual es comparable con las celdas solares de silicio, alto coeficiente de conversión, alta movilidad de portadores de carga, así mismo como la fabricación de capas ultradelgadas, flexibles, ligeras y el uso de materiales en solución [6], [7], [17], [18]. No obstante, las PSC aún enfrenta limitaciones asociadas a la degradación del dispositivo por factores como la humedad, oxígeno, calor, temperatura, al igual que la degradación de los electrodos metálicos por formación de compuestos como yoduro de plata (AgI) y oxidación del material, además por la toxicidad del plomo inherente de la perovskita [15], [19]. Estos retos técnicos limitan el avance hacia la estabilidad y reproducibilidad de esta tecnología. En este contexto, los electrodos basados en pastas de carbono surgen como una alternativa prometedora ya que impiden formaciones de compuestos que pueden degradar la celda, así mismo, por su bajo costo, estabilidad química, buena conductividad eléctrica y carácter hidrofóbico [12]. Sin embargo, su implementación presenta retos específicos asociados a la compatibilidad química con la perovskita y las capas transportadoras de carga (HTL/ETL), así como el deficiente contacto físico y al deficiente contacto eléctrico en la interfaz [14], [20]–[22]. La elección del solvente resulta crítica, ya que estos no deben deteriorar las capas previamente depositadas ni comprometer la integridad del dispositivo [23]. Asimismo, la eficiencia de los dispositivos con electrodos de carbono no depende únicamente de su conductividad eléctrica, sino del contacto físico asociado a la naturaleza porosa y granular de las partículas de carbono y a su microestructura no completamente compacta, que genera rugosidad y reduce el área efectiva de contacto, incrementando la resistencia interfacial y dificultando la extracción eficiente de portadores y eléctrico debido a la transferencia y recolección de carga ineficientes (resistencia Schottky) [24].

Adicionalmente, aunque la mayoría de los avances en dispositivos con electrodos de carbono se han concentrado en arquitecturas n-i-p, los estudios en configuración p-i-n aún son limitados,

particularmente en dispositivos procesados completamente en solución y compatibles con sustratos flexibles. En estas configuraciones, la ingeniería interfacial adquiere un papel determinante para reducir pérdidas por resistencia de contacto y mejorar la extracción de portadores.

Para abordar la problemática, se propone desarrollar formulaciones de electrodos de carbono procesables en solución, químicamente compatible con las capas adyacentes para su integración en arquitecturas n-i-p y p-i-n. Asimismo, se evalúa su integración interfacial y su potencial de escalamiento mediante técnicas de deposición como Doctor Blade y/o Slot Die Coating (SDC), compatibles con técnicas de fabricación en continuo como Roll to Roll (R2R) Coating, con el fin de mitigar el problema de estabilidad y viabilidad tecnológica de las PSC basadas en electrodos de carbono.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Desarrollar electrodos de carbono para celdas solares de perovskita, que permitan la obtención de un dispositivo fabricado por métodos de impresión en solución sobre sustratos flexibles.

3.2. Objetivos específicos

- Establecer el efecto de la formulación química y las condiciones de procesamiento de pastas de carbono en sus propiedades morfológicas, mecánicas y eléctricas.
- Analizar la compatibilidad de los electrodos de carbono en las celdas solares de perovskita para determinar su desempeño.
- Determinar el rendimiento y la estabilidad de las celdas solares desarrollados.

4. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

El uso de energías renovables o limpias ha tomado gran importancia a nivel mundial debido al cambio climático que se ha estado enfrentando, por ello se buscan estrategias para reducir el impacto de los gases de efecto invernadero producidos a partir de la generación de energía de combustibles fósiles. Estas fuentes de energía han tenido un gran impacto en la última década ya que sus emisiones de agentes contaminantes son nulas o en el peor de los casos de baja magnitud, ellas se encuentran en abundancia en nuestro planeta y gracias a la misma naturaleza se renuevan de manera continua, en adición ofrecen una solución al cambio climático, donde potencializan y diversifican la matriz energética global [25]–[28]. Actualmente, existen construcciones de parques solares y eólicos, centrales hidroeléctricas y termoeléctricas, entre otros; los cuales permiten el desarrollo del sector energético con el objetivo de ser utilizadas en actividades diarias a nivel industrial y del hogar[29], [30].

La capacidad de generación de energía eléctrica en Colombia en el año 2023 fue de 20.714 MW [31], de esta capacidad el 74% proviene de las fuentes renovables específicamente de la generación hidráulica con una participación de 13.208 MW, seguida de la generación solar y eólica con 1.305 MW [30] como se evidencia en la **Fig 1.** Es importante mencionar que la generación hidráulica presenta una serie de ventajas; sin embargo, tiene algunas desventajas como la alteración del hábitat acuático causado por la construcción de presas, la expropiación de tierras provocando reubicación de comunicades locales y es susceptible a sequías [32]. En la actualidad, el uso de los combustibles fósiles representa la mayor parte de la matriz energética colombiana contribuyendo un 70% [30], por otro lado, la dependencia significativa a los recursos hídricos se le ve como un inconveniente dado a las fluctuaciones climáticas esto ha apoyado el incremento de tecnologías de aprovechamiento de energía solar y eólica.

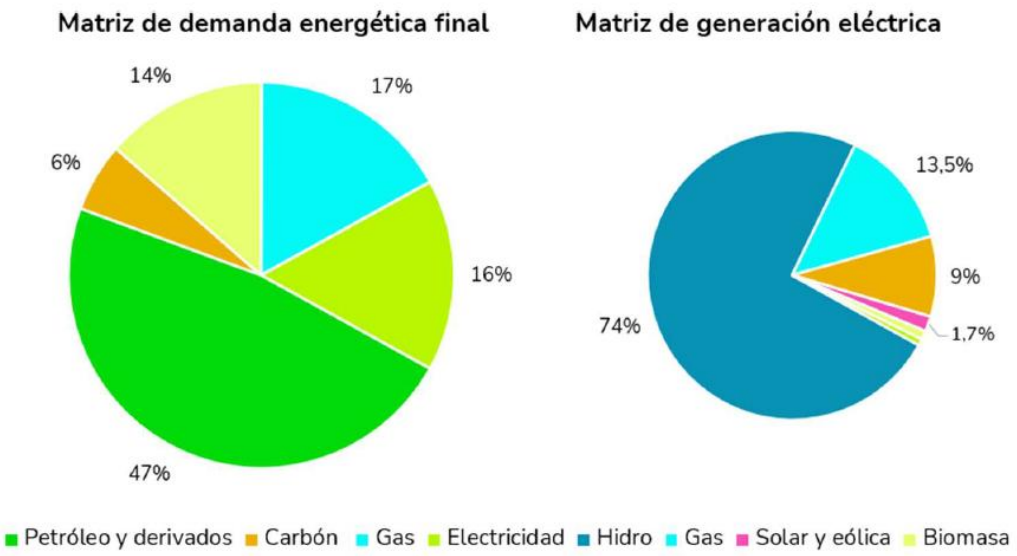


Fig 1. Matriz de demanda energética final y matriz de generación eléctrica en Colombia en el año 2023[30].

La radiación solar que llega a la tierra se puede recoger de dos formas diferentes: solar térmica y fotovoltaica (PV, por sus siglas en inglés) [33], [34], La energía solar PV se basa en el efecto fotovoltaico es decir, un fotón es absorbido por un material semiconductor que generará un par electrón-hueco, los cuales serán separados y recogidos en los electrodos, produciendo una diferencia de potencial en un circuito cerrado dando como resultado una corriente eléctrica que puede ser utilizada en diferentes aplicaciones como equipos eléctricos, iluminación, transporte, entre otros. [35], [36]. Las celdas solares se han clasificado en tres generaciones, la primera generación podemos encontrar las celdas solares tradicionales o más antiguas comercialmente fabricadas en silicio cristalino (monocristalino y policristalino), en la actualidad se reportan eficiencias de 27.8% para las celdas solares de heterojunción de silicio (SHJ, por sus siglas en inglés), las cuales presentan la eficiencia máxima dentro de las celdas fotovoltaicas de primera generación [8]; sin embargo, entra las principales desventajas de esta tecnología son el alto costo de fabricación debido a la pureza de las materias primas y la dificultad del ensamblaje[37]. La segunda generación también llamadas películas delgadas hechas de silicio amorfo (a-Si), telurio de cadmio (CdTe), seleniuro de indio – cobre (CSI) y seleniuro de indio – galio - cobre (CIGS), prometen reducir costos de fabricación y procesamiento, aumentando la absorción de la película para compensar el espesor reducido, no obstante, su eficiencia todavía sigue siendo inferior que las obtenidas con silicio monocristalino [38]. Por último, con miras a la producción a gran escala, la

tercera generación, en la cual se hará énfasis, están basadas en materiales de tipo perovskita, esta generación se proyectan como una opción tecnológica económica y de fácil procesamiento. Esta generación incluye perovskitas hibridas de haluro metálico, celdas solares sensibilizadas con colorante, celdas solares orgánicas, etc.; sin embargo, la comunidad científica se centra actualmente en el desarrollo de materiales de bajo costo, nuevas arquitecturas de dispositivos y la mejora de la estabilidad de esta generación, bien sea mediante el encapsulamiento con materiales de protección o mediante la incorporación de nuevos materiales en su estructura, debido a que la necesidad actual es contar con una fuente de energía altamente eficiente y de bajo costo. Una alternativa para solucionar la estabilidad de esta tecnología es la utilización de materiales protectores basados en carbono debido a sus excelentes propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y protectoras, empleándolos como electrodos en las celdas solares de perovskita (PSC, por sus siglas en inglés) [12].

4.1. Celdas Solares de Tercera Generación:

Las celdas de tercera generación están basadas en semiconductores orgánicos, híbridos e inorgánicos e incluyen capas de materiales que generalmente están en el orden de los nanómetros, además poseen muy buenas posibilidades de contribuir a la producción de energía solar a gran escala en función de su alta eficiencia de conversión de potencia PCE y compatibilidad con procesos escalables debido a que requieren a su vez bajas temperaturas que se encuentran en el rango de la temperatura ambiente hasta los 150 °C. Las celdas solares constituidas a partir de materiales tipo perovskita son promisorias en nichos de mercado como integración en edificios (BIPV, por sus siglas en inglés) y aplicaciones de recolección de energía en ambientes interiores o de poca luz [3], [4], estas no compiten contra la tecnología tradicional (celdas solares de silicio) conocidos por su eficiencia, durabilidad y costo relativamente bajo; sin embargo, se ven limitados por su elevado peso, rigidez y falta de versatilidad en geometrías complejas. Para abordar estas limitaciones, han surgido tecnologías como las celdas solares de perovskita, que se destacan por su alto coeficiente de absorción de fotones, alta movilidad de portadores de carga y baja densidad de defectos [39]. Además, presentan fácil cristalización a baja temperatura mediante procesamiento en solución por lo que se pueden implementar en procesos escalables como R2R, lo que las

convierte en uno de los semiconductores más prometedores en aplicaciones fotovoltaicas [40]–[42].

Esta tecnología consta de: sustrato conductor semitransparente, una capa de perovskita como material semiconductor encargado de la absorción de los fotones y la separación de las cargas, que está en el medio dos capas transportadoras, una de ellas, un semiconductor tipo N encargada del transporte de electrones (ETL) y la otra, un semiconductor tipo P encargada de transportar huecos (HTL) ETL o HTL y un electrodo superior. La configuración de las PSC depende de la deposición secuencial de las capas y estas pueden clasificarse como regulares o negativas-intrínsecas-positivas (n-i-p) e invertidas o positivas-intrínsecas-negativas (p-i-n); estas arquitecturas pueden ser planas o mesoscópicas (con capa mesoporosa adicional), y en este último caso la perovskita se infiltra en la capa mesoporosa, como se evidencia en la **Fig 2**. La estructura mesoscópica requiere altas temperaturas para obtener la fase anatasa de TiO_2 a 400-500 °C, lo que aumenta el tiempo y el costo de procesamiento, restringiendo la producción masiva de esta tecnología [43], [44]. No obstante, en años recientes se han desarrollado alternativas mesoporosas procesables a baja temperatura incluida la estructura mesoporosa patentada por el grupo CIDEMAT [45] que permiten evitar el tratamiento térmico del TiO_2 convencional. Este tipo de configuraciones mesoporosas ha impulsado la transición hacia estructuras planas debido a la necesidad de tener celdas solares de perovskita procesadas a baja temperatura, que sean escalables y aptas para sustratos flexibles.

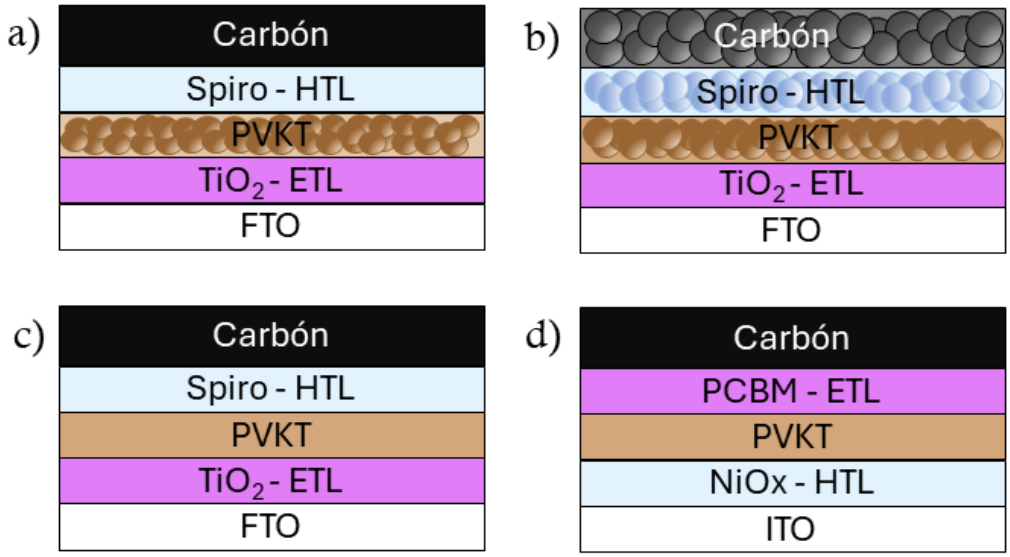


Fig 2. Arquitecturas de las celdas solares de perovskita, a) arquitectura n-i-p mesoporosa, b) arquitectura n-i-p infiltrable con carbono, c) arquitectura plana n-i-p y d) arquitectura plana p-i-n.

Estas capas tienen la posibilidad de modificarse con el propósito de mejorar la conducción de los portadores de carga y favorecer la extracción de estos lo que está asociado a su vez con los niveles de banda de cada uno de los materiales que las conforman [9], [46], [47].

4.1.1. Perovskita

La perovskita (PVKT) es un mineral en la corteza terrestre con una configuración ortorómbico y estructura cristalina cúbica o tetragonal. Esta estructura sirvió como referencia para el desarrollo de materiales sintéticos con estructura tipo perovskita, los cuales son empleados en aplicaciones fotovoltaicas. La configuración de esta estructura está definida por ABX_3, estos materiales se cristalizan a partir de sales de haluro orgánico y haluro metálico para la formación de los cristales, con la estructura ABX_3, donde A es un catión orgánico o inorgánico (comúnmente metilamonio, formamidinio, cesio o combinación de estos), B es un catión metálico divalente (principalmente Pb^{2+} pero en algunos casos Sn^{2+}) y X es un anión halogenado (I^-, Cl^- o Br^-). El átomo A esta ubicado en el centro de la estructura, el átomo B en las esquinas del cubo y los átomos X en las aristas del cubo como se observa en la **Fig 3**. Estos nanocristales puede sintetizarse mediante técnicas sencillas y económicas gracias a su capacidad de autoensamblaje [48], [49].

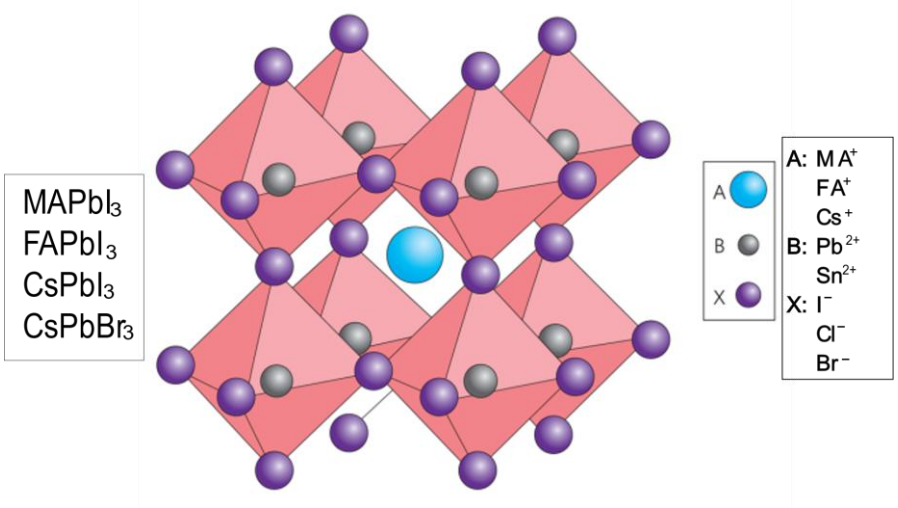


Fig 3. Estructura típica de los materiales tipo perovskita [50].

El control de la morfología de las películas de perovskita es un factor determinante para mejorar el rendimiento de los dispositivos. La técnica de recubrimiento por centrifugación (*spin coating*) genera condiciones de sobresaturación que favorecen una alta densidad de núcleos

cristalinos, lo cual promueve un crecimiento uniforme de los cristales y garantiza un cubrimiento completo del sustrato. Durante el proceso de recocido, la concentración de la solución precursora se incrementa progresivamente hasta alcanzar niveles de sobresaturación donde comienza el desarrollo de núcleos de perovskita, seguida por el crecimiento de los cristales mediante difusión. Para lograr películas densas y compactas, es esencial inducir una alta tasa de nucleación antes de que se inicie el crecimiento de los cristales. Investigaciones por diferentes autores han demostrado que esta tasa de nucleación puede regularse experimentalmente a través de variables como la mojabilidad del sustrato, la energía superficial libre, el grado de sobresaturación, la humedad ambiental y la temperatura del proceso [49], [51], [52].

Estos materiales son utilizados en las celdas solares debido a las propiedades que poseen, entre estas destacan el amplio rango de absorción en el espectro de luz, abarcando todo el espectro desde el rango visible hasta algunas zonas del ultravioleta y el infrarrojo. Otra de las propiedades por la cual es utilizada es por su facilidad de modificar su estructura adquiriendo así mejoras en algunos de los parámetros fotovoltaicos como la corriente, el voltaje, eficiencia o el fill factor. Dentro de las estructuras tipo perovskita se encuentran $MAPbI_3$, $FAPbI_3$, $CsPbI_3$, $CsPbBr_3$, entre otras [53]–[55]. En el 2009 se inició el estudio de las celdas solares de perovskita (PSC) en donde la eficiencia de conversión de energía (PCE) fue de 3.8% [56] y actualmente está en 27% [8] logrado con métodos de procesamiento de solución, se ha demostrado el considerable potencial de esta tecnología fotovoltaica emergente en términos de suministro de electricidad solar rentable. Esto se atribuye al extenso esfuerzo de investigación para optimizar los métodos de fabricación de películas de perovskita y al uso de capas de extracción de carga adecuadas para lograr una captación de luz, separación de carga y recolección eficientes [57]–[59].

4.1.2. Perovskita de Yoduro de plomo y Metilamonio ($MAPbI_3$):

La composición mayoritariamente empleada es $MAPbI_3$ ($CH_3NH_3PbI_3$) la cual cristaliza en fase ortorrómbica a bajas temperaturas ($< 180\ K$), transformándose a fase tetragonal al aumentar la temperatura [53]. Este material ha logrado elevadas eficiencias de conversión de energía; sin embargo, la escasa vida operativa de los dispositivos relacionada con la inestabilidad intrínseca, es decir, los defectos internos en el cristal de perovskita y factores extrínsecos como la exposición al

agua, oxígeno y luz restringe la posibilidad de tener PSC en el mercado ya que al momento del funcionamiento de alguna celda en condiciones ya sea de alta o baja humedad y temperatura, la degradación (cambio de color de la película, pasando de negro a amarillo [60]) de esta será rápida o lenta respectivamente del tiempo. Dicha degradación se manifiesta a través de la descomposición de su estructura, originada por la disociación de los precursores empleados para su síntesis, como el yoduro de plomo (PbI_2) o por la migración de iones presentes en su red cristalina. Este fenómeno está relacionado con la reversibilidad de las reacciones de formación, lo que facilita el desplazamiento de iones desde la perovskita hacia las capas de transporte de carga (HTL y/o ETL) o hacia los electrodos, generando distorsiones estructurales y alteraciones químicas no deseadas en las demás capas [15], [61].

En términos generales, la humedad representa uno de los principales factores que afectan negativamente el rendimiento de las PSC debido a que las moléculas de agua presentes en el ambiente penetran la película activa a través de los espacios entre los granos, alcanzando el interior del material. Una vez allí, interactúan con la estructura de la perovskita y forman intermediarios de hidratos. Estos, a su vez, forman enlaces de hidrógeno con los cationes orgánicos presentes, debilitando la interacción entre el sitio A y los octaedros PbI_6, promoviendo la degradación de la estructura de la perovskita en sus precursores, como el yoduro de metilamonio (CH_3NH_3I) y el yoduro de plomo (PbI_2) [15], [61]–[64].

Por otro lado, la exposición continua a la luz también deteriora la estabilidad de estos materiales. La irradiación prolongada induce la ruptura de enlaces débiles de la red y activan defectos electrónicos conocidos como estados trampa. Asimismo, se favorece la segregación iónica fotoinducida (cambios en la morfología de la película de la pervoskita, de una superficie lisa o uniforme a una más porosa e irregular) y promover la fotodescomposición [65]–[67]. La fotodescomposición de $MAPbI_3$ da como resultado la formación de CH_3NH_3, HI y PbI_2. Este último, puede seguir degradándose hasta producir plomo metálico (Pb) y yodo molecular (I_2), comprometiendo aún más la integridad del dispositivo [68]–[70]. Otro factor relevante es la temperatura, ya que a temperaturas superiores a ›75°C se incrementa la volatilización de haluros y promueve la movilidad de los halógenos, lo cual impacta en la eficiencia y degradación del dispositivo [71], [72]. Finalmente, la presencia de oxígeno agrava aún más la degradación. Las

vacantes de yoduro en la estructura $MAPbI_3$ permite la difusión del oxígeno hacia la superficie, el cual reacciona con los electrones fotogenerados de la banda de conducción y forma radicales superóxido (O_2) altamente reactivos[15], [73]–[76]. Estos radicales provocan reacciones ácido-base con el catión A y el PbI_2, generando agua y otros subproductos que aceleran la descomposición.

Para suprimir las reacciones de degradación y, por tanto, mejorar la estabilidad, es necesario suprimir las reacciones interfaciales indeseadas. Una estrategia eficaz consiste en la incorporación de capas amortiguadoras que modifiquen la superficie de la perovskita e impedir actuando como barrera frente a reacciones químicas con materiales como polímeros higroscópicos, Al_2O_3 mesoporoso, Sb_2S_3, Cr_2O_3 o MgO. Estas capas ayudan a bloquear la migración de iones o invasión de agua y oxígeno [15]. Adicionalmente, el uso de aditivos permite prevenir procesos de recombinación predominante en semiconductores; este proceso consiste en el que un electrón de la banda de conducción se combina directamente con un hueco en la banda de valencia, liberando un fotón y provocando perdidas de energía en el dispositivo [15], [77]. Asimismo, se ha explorado el efecto de diversas temperaturas de recocido para mejorar su estructura de grano de la perovskita. Este parámetro desempeña un papel crucial en el aumento de la eficiencia al reducir la probabilidad de recombinación de carga [61], [78], [79]. Por último, se han estudiado diferentes materiales de HTL y ETL para facilitar la extracción de portadores de carga [80].

Debido a los problemas con este tipo de perovskitas, los investigadores han propuesto la síntesis de otros tipos de perovskitas que presentan mayor estabilidad al entrar en contacto con estos factores ambientales. Por ejemplo, la sustitución del yodo por especies de bromuro reduce el parámetro de red, lo que resulta en una estructura más estable. Mientras que el reemplazo del catión A transforma la estructura tridimensional de la PVKT en una estructura bidimensional más estable a la humedad y a la oxidación [81].

4.1.3. Perovskita de Yoduro de plomo y Formamidinio ($FAPbI_3$):

Este tipo de perovskita se forma cuando el catión metilamonio (MA^+) se sustituye por el formamidinio (FA^+), cristalizándose en su fase cúbica α, fotoactiva, a temperaturas superiores a

150°C [7], [53]. Esta pervoskita $FAPbI_3$ ($CH_5N_2PbI_3$), presenta una banda prohibida (bandgap) más estrecho (~1,48 eV) en comparación con la perovskita convencional $MAPbI_3$ (~1,59 eV), permitiendo una absorción más amplia del espectro solar y más estable térmicamente contra la descomposición en el compuesto de PbI_2. La fase activa (α) requiere 150°C para su formación, sin embargo, tiende a transformarse a la fase δ (amarilla, no fotoactiva) a temperatura ambiente si no se estabiliza estructuralmente [53], [54]. Este material es muy sensible a la humedad, debido al enlace iónico altamente polar, el vapor de agua ataca a la superficie cristalina de la fase perovskita e induce una cantidad significativa de defectos superficiales [82], [83] al oxígeno, que en presencia de luz genera especies superóxido (O_2^-) altamente reactivas capaces de romper enlaces Pb–I [84]; y a la irradiancia prolongada, que provoca migración iónica (I^-, FA^+) hacia las capas de transporte y fotodescomposición en PbI_2 [85]. Para contrarrestar la degradación se han propuesto varias estrategias, estas incluyen: sustitución parcial de I^- por Br^- para reducir el parámetro de red y mejorar la resistencia a humedad [86]; emplear cationes mixtos ($FA^+/MA^+/Cs^+$) que estabilicen la fase α [87], [88]). Otra vía clave es la pasivación de defectos, en especial de vacantes de yodo (V_i), que actúan como catalizadores para la migración iónica y la fotodegradación [54], [89], [90] y/o añadir moléculas hidrofóbicas o sales de haluro para pasivar defectos y reducir recombinación [91].

4.1.4. Perosvkita Tricatiónica - $Cs_{0.05}(FA_{0.9}MA_{0.1})_{0.95}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$:

Los materiales de perovskita con múltiples cationes, se forma cuando el sitio A en la estructura de la perovskita se sustituye parcialmente los cationes orgánicos diferentes de formamidinio (FA^+) y metilamonio (MA^+) por pequeñas fracciones del catión inorgánico cesio (Cs^+). Esta estrategia combina las ventajas de cada catión: el MA^+ mejora la absorción solar y estabiliza la fase fotoactiva de $FAPbI_3$, el FA^+ ofrece un bandgap más estrecho, por último, el Cs^+ incrementa la estabilidad térmica y estructural evitando la fase no fotoactiva [53], [92]. La adición del cesio ajusta el factor de tolerancia de Goldschmidt hacia una red cúbica más estable, reduce las impurezas de fase y mejora la cristalinidad, lo que se traduce en películas uniformes y con menos defectos [93]–[95]. Asimismo, la incorporación de bromuro (Br^-) en el haluro no solo eleva el bandgap (1,74 eV) equilibrando la corriente y voltaje, sino que también incrementa la estabilidad frente a la fotodegradación y a la exposición al oxígeno [95]–[97]. Por lo mencionado anteriormente este tipo de perovskita ha generado un gran interés debido a sus propiedades,

específicamente a la estabilidad, característica que representa una limitación en las estructuras $MAPbI_3$ y $FAPbI_3$. Su principal ventaja está relacionada con la capacidad de soportar temperaturas más altas y una mayor resistencia a la degradación en ambientes húmedos [97].

4.2. Electrodos de materiales Carbonosos

Los electrodos de carbono (CE, por sus siglas en inglés) han llamado la atención de la comunidad científica debido a las características que estos poseen como buenas propiedades eléctricas, facilidad de procesamiento y bajo costo debido a su abundancia en la naturaleza [98]. En la **Fig 4** se observa la evolución y el desarrollo a lo largo de los años que han tenido este tipo de electrodos evidenciando una eficiencia máxima de 22.2% para el año 2024.

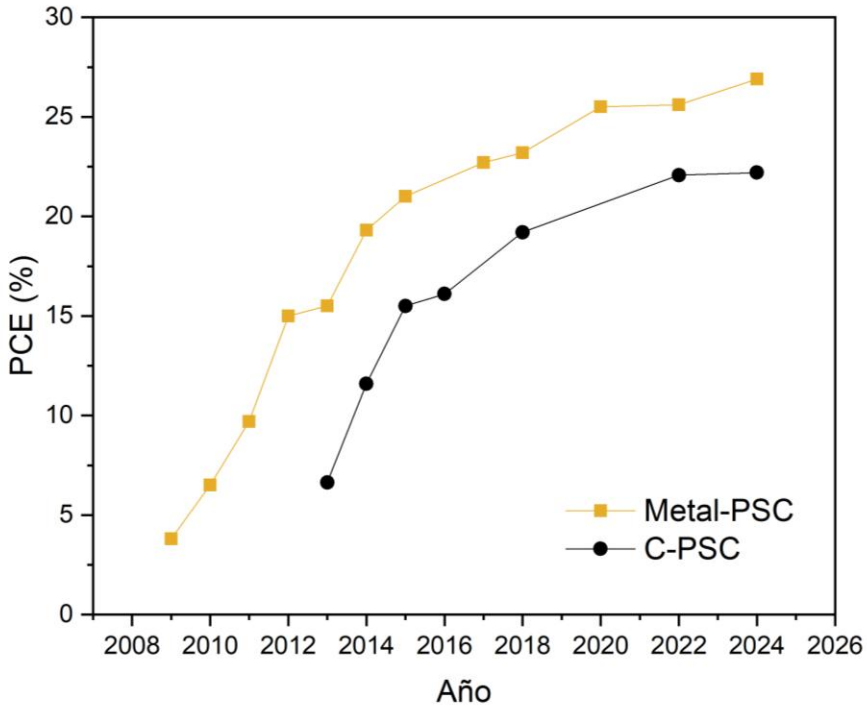


Fig 4. Avances de la evolución de PCE de las celdas solares de perovskita con electrodos de carbono [14].

En una celda solar de perovskita, el electrodo es el encargado de recoger los portadores de carga extraídos para generar energía en el circuito externo, al mismo tiempo, puede proteger ya sea la capa de extracción de carga o la capa de perovskita que se encuentran debajo, de la exposición directa a la humedad y el oxígeno, inhibiendo su degradación ambiental. En los dispositivos PSC normalmente se usan metales preciosos, Au y Ag como contraelectrodos, debido a su excelente

conductividad eléctrica (capacidad del material en dejar pasar la corriente eléctrica a través de él). Sin embargo, el alto precio y la degradación asociada a reacciones químicas con los haluros presentes en la capa de perovskita, compromete la estabilidad del dispositivo y limita su escalabilidad comercial [99]–[101], el Au tiene una función de trabajo de (5,1 eV) y Ag de (4,7 eV) [102], [103]. El yoduro disociado del compuesto de perovskita puede transportarse a través de la capa transportadora de electrones (ETL) hasta el contraelectrodo de Ag y formar yoduro de plata (AgI), dicha formación se evidencia en el cambio del color del electrodo a amarillo lo que indica una disminución en la eficiencia de conversión de energía [47], [104]. Asimismo, a 70°C, los átomos del Au pueden difundirse a través de la HTL, llegando la capa de perovskita, acelerando así la degradación del material [105], [106]. Como alternativa a los electrodos metálicos tradicionales, se ha explorado el empleo de aluminio (Al), un material con baja función de trabajo y considerablemente más económico que la plata y el oro, lo que ha favorecido su uso en PSC. Este metal presenta una elevada conductividad eléctrica, lo que facilita la recolección de portadores de carga. Con una función de trabajo cercana a 4,3 eV, suele implementarse en configuraciones tipo p-i-n. Sin embargo, el contacto del Al con el aire o el agua provoca su oxidación y su posible difusión hacia la red cristalina de la perovskita, acelerando así la degradación del dispositivo [107]. El cobre (Cu) es otro metal utilizado como contraelectrodo debido a su baja resistividad y a una función de trabajo aproximada de 4,65 eV, lo que permite su uso tanto como ánodo como cátodo en PSC. Aunque los dispositivos con Cu suelen superar en rendimiento a los basados en Al, este metal también es susceptible a la oxidación en ambientes húmedos o con presencia de oxígeno, y puede reaccionar con los productos de descomposición de la perovskita, causando su deterioro [108]. El níquel (Ni) también se ha empleado como material de contacto, destacando por su abundancia, bajo costo y función de trabajo (5,5 eV) comparable a la del Au. No obstante, en estructuras p-i-n, su mayor valor de función de trabajo (aproximadamente 5,0 eV) limita el alineamiento de bandas, repercutiendo en parámetros fotovoltaicos menos favorables. Otros metales, como hierro (Fe), paladio (Pd) y platino (Pt), también han sido investigados como posibles electrodos [103].

Como respuesta a las limitaciones de estabilidad de los electrodos metálicos convencionales, desde el 2013 hasta la actualidad [5], [14], [47] se han utilizado materiales carbonosos como electrodos, debido a su buena estabilidad química, buena conductividad eléctrica

y térmica, bajo costo y presenta carácter hidrofóbico, además actúan como capa protectora de la perovskita del ataque de oxígeno y humedad [109], lo que los convierte en uno de los materiales más prometedores para reemplazar los electrodos metálicos en la fabricación de celdas solares de perovskita.

4.2.1. Pastas de Carbono

Los CE se fabrican principalmente utilizando una combinación de alótropos de carbono conductores como el grafito, grafeno, nanotubos de carbono, fullerenos, carbón mesoporoso, negro de humo (CB, por sus siglas en inglés), entre otros [110], posteriormente estos materiales son introducidos en una matriz aglutinante polimérica (resina de curado), encargada de conectar las partículas de carbono entre sí para formar una red continua conductora, mientras que los disolventes orgánicos ajustan la viscosidad de la pasta e influyen en la dispersabilidad de los materiales de carbono [20] [111]. Normalmente el aglutinante esta disuelto en un solvente que se seca hasta formar una película resistente que influye en las propiedades de dureza, flexibilidad, resistencia a la humedad y adhesión. Por su parte, los disolventes son líquidos volátiles de baja viscosidad empleados para disolver el aglutinante y dispersar los componentes sólidos controlando la viscosidad y la velocidad de evaporación durante el secado. Es decir, una vez depositada la pasta de carbono, la evaporación del disolvente permite que la matriz polimérica enlace las partículas de carbono y se adhiera al sustrato. De manera general, las pastas de carbono (CP) son suspensiones coloidales compuestas por rellenos conductores, aglutinantes orgánicos, disolventes y/o aditivos [47]. Esta mezcla da como resultado una CP que luego es procesable en solución, logrando un CE con una estabilidad mejorada en comparación con los electrodos metálicos. Dichos electrodos pueden ser depositados por varios métodos como *Blade-coating, slot-die, spray deposition, sheet to sheet (S2S), up-scaling, scree-printing, inkjet printing, roll to roll (R2R)*, etc; estas técnicas son mucho más asequibles que los electrodos metálicos que normalmente son depositados por evaporación térmica o evaporación por haz de electrones y pulverización catódica ya que estas técnicas requieren alto consumo de energía, desperdician masivamente material y requieren una inversión importante en infraestructura para fabricación a gran escala [20], [112].

En el diseño de CP, varios factores pueden influir en la conductividad eléctrica de los CE, como la composición de los alótropos de carbono, características del polímero, las técnicas de

homogenización, las morfologías e implementación de dopantes o aditivos y el procesamiento [20], [47]. El grafito (Gr) suele ser el componente principal de las pastas de carbono y este contribuye a la conductividad eléctrica; este material se forma a partir de capas de grafeno, las cuales están interconectadas mediante las fuerzas Van der Waals. Las capas de grafeno están enlazadas por el enlace $\boldsymbol{\pi}$ que permite la transferencia de electrones, es decir, promueve la conductividad eléctrica y térmica del grafito. Sin embargo, la conductividad perpendicular de las capas de grafeno presenta propiedades anisotrópicas del grafito [113], [114]. La mala conexión perpendicular entre las partículas del grafito afecta negativamente la conductividad del electrodo, por ello, se emplea el negro de humo para que permitan la orientación y una los espacios entre las partículas de grafito con el fin de mejorar la conductividad de las partículas [114]–[116]. En la CP, cuando se añade CB tiende a dispersarse y aglomerarse rápidamente en la superficie o dentro de los espacios de las láminas del Gr. Dicha aglomeración llena los huecos, y las aglomeraciones de CB actúan como un puente en contacto con las láminas de Gr adyacentes, resultando en vías conductoras favorables para que los electrones se muevan (Ver Fig 5). Existen diversos estudios en donde afirman que la proporción o relación del grafito y el negro de humo influyen en los valores de conductividad eléctrica obtenidos en el electrodo [117], [118] así como, el tamaño de partícula y morfología del grafito [117]. En cuanto al tamaño de partícula, con una concentración especifica, se ha observado que partículas más pequeñas ayudan al incremento en la conductividad de la pasta, debido a que facilita la formación de clústeres y reduce la distancia promedio entre partículas, lo que mejora el transporte electrónico por efecto túnel. La cantidad de Gr en la mezcla también afecta esto: cuando el valor es alto, las partículas están tan cerca que sirven como puentes conductores entre las láminas contiguas. En cambio, si hay poca cantidad de Gr, estas partículas tienden a quedar aisladas, recubiertas en gran parte por la matríz del polímero y el CB, lo cual baja la conectividad y, por lo tanto, disminuye la conductividad. El CB tiene un tamaño de partícula mucho menor y una superficie específica mucho más grande que el Gr, promoviendo un mayor número de interacciones entre sí, por lo que una proporción elevada de CB en la formulación incrementa el contacto partícula-partícula y mejora las rutas de transporte de carga [119].

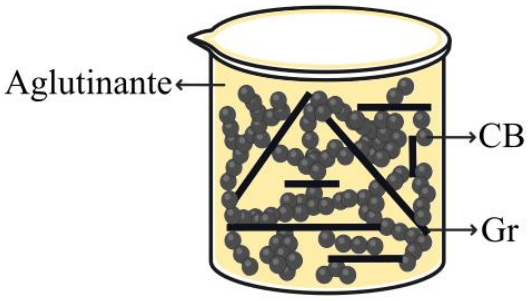


Fig 5. Esquemas de la formulación de las pastas de carbono, adaptado de Ref. [47].

Los aditivos son los encargados de modificar las propiedades mecánicas y eléctricas del electrodo. La adición de aditivos como el isopropoxido de titanio (IV) y ácido acético [117] forma una especie polimérica compleja que desempeña el papel como aglutinante y plastificante. Por otro lado, los óxidos metálicos como el NiO [120], [121] modifican la función trabajo de la pasta de carbono. El carbono tiene una función trabajo de $\sim 4.9 - 5.0$ e V que es muy cercana a la del oro, pero está por encima que el valor de la plata 4.7 eV, lo que resulta en parámetros fotovoltaicos más bajos [21], [122], [123]. La función trabajo de trabajo se refiere a la energía mínima necesaria para liberar un electrón de la superficie de un material. Esta propiedad es importante porque afecta la eficiencia de la extracción de portadores de carga (electrones y huecos). Por lo tanto, para maximizar la eficiencia de las celdas solares de perovskita, es importante seleccionar materiales de electrodo con una función trabajo adecuada que facilite la extracción eficiente de portadores de carga.

Dado que el electrodo de carbono se deposita generalmente a partir de pastas de carbono, es importante que el disolvente presente en la suspensión (pasta de carbono) no deteriore o dañe la capa de perovskita. Para verificarlo, se deja caer el disolvente directamente sobre la película de perovskita, evaluando si provocaba su disolución; únicamente aquellos que no causaron degradación son aptos para la formulación de la pasta [47]. No obstante, la compatibilidad con la perovskita no es el único criterio que deben cumplir los disolventes, debido a que también es necesario considerar su interacción con las capas de transporte de carga (HTL y/o ETL, dependiendo del tipo de arquitectura que se emplee ya sea n-i-p o p-i-n). Teniendo en cuenta los solventes con lo que fabrican la perovskita, los cuales son solventes orgánicos polares, como lo es el DMF (N,N-Dimethylmethanamide), DMSO (Dimethyl sulfoxide), GBL (γ-Butyrolactone), entre otros, así mismo para las capas HTL y/o ETL, los cuales son solubles típicamente en solventes orgánicos no polares como tolueno, clorobenceno, anisol, entre otros [23]. Es importante que la

pasta de carbono sea compatible con estos solventes para evitar degradación de las películas previamente depositadas. Por lo que el aglutinante de la CP no puede estar disuelto en solventes orgánicos polares, ni en solventes orgánicos no polares a menos que el material de la ETL o HTL sea reemplazo [124]. En este contexto, la formulación y procesado de la pasta no solo determinan las propiedades mecánicas y eléctricas del electrodo, sino que también condicionan su compatibilidad química con las demás capas funcionales del dispositivo.

Entre la amplia variedad de aglutinantes (resinas o polímeros) en solución con un disolvente específico se encuentran etilcelulosa (EC), hidroxipropilcelulosa (HPC), estireno butadieno estireno (SBS), acetato de polivinilo (PVA), polivinilpirrolidona (PVP), resinas poliacrílica, poliestireno, entre otros [23], [47], [124]. Entre estos, se destacan la resina de poliamida (PA) y el polimetilmetacrilato (PMMA), puesto que se han utilizado en diversas aplicaciones relacionadas con PSC con el objetivo de mejorar la estabilidad a largo plazo [20], [124], [125]. La PA, se caracterizan por su buena compatibilidad con amplia variedad de solventes. Además, presenta buena adhesión, flexibilidad, resistencia química, al impacto y mecánica, estabilidad térmica y alta resistencia al agua. La resina termoplástica de poliamida se obtiene mediante la reacción entre ácidos grasos dimerizados, diaminas y terminadores de cadena, y forman polímeros de condensación lineal (Ver **Fig 6a**) [125]–[127]. Pueden basarse en un único monómero repetitivo compuesto por un grupo amino-reactivo o un grupo ácido carboxílico [125], [126], [128]. Para aprovechar sus propiedades protectoras y su buena solubilidad, esta resina se utilizó en el desarrollo de electrodos de carbono. Por su parte, el PMMA, es un polímero termoplástico de bajo costo, fácil de procesar y ampliamente utilizado en diversas aplicaciones, incluyendo la fabricación de electrodos o componentes ópticos en sistemas fotovoltaicos [129]. Está compuesto por una parte sólida prepolimerizado y un monómero líquido, acompañados de un activador químico, un iniciador y un agente reticulante para controlar rigidez y durabilidad, como se muestra en la **Fig 6b**. Además, durante su reacción de polimerización, se produce una reacción exotérmica, liberando calor y facilitando su procesamiento sin necesidad de calor externo [130]. Uno de los principales retos en el desarrollo de pastas de carbono es seleccionar solventes o aglutinantes que no reaccionen con las capas HTL o ETL, debido a que muchos de los usados habitualmente pueden disolverlas y deteriorar el rendimiento del dispositivo. Una alternativa para superar este problema es emplear HTL inorgánicas, como el tiocianato de cobre (CuSCN), un material de bajo costo que ofrece buena

estabilidad y una correcta alineación de bandas en configuraciones n-i-p y para configuración p-i-n es usar aglutinante y solventes que no degraden el PCBM empleado como ETL; para este caso la pasta de carbono empleando PA disuelta en etanol. Además, su deposición a temperaturas inferiores a 100 °C resulta compatible con la escasa estabilidad térmica de la perovskita.

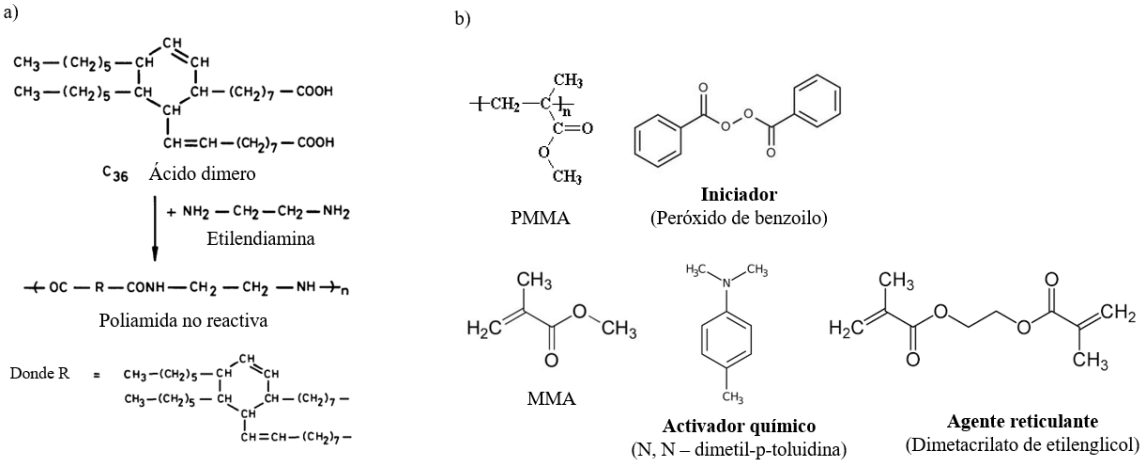


Fig 6. a) Reacción de condensación de la PA [127] y b) Composición del PMMA y monómero.

Una CP ideal utilizada en las celdas solares de perovskita con electrodos de carbono (C-PSC) debe presentar características como baja resistencia óhmica, fácil procesabilidad, bajo costo de los materiales, buena adhesión y compatibilidad química con capas adyacentes como la HTL/ETL y perovskita. Entre estas características, la baja resistencia óhmica o la alta conductividad es una de las propiedades más importantes del CP, ya que permite la recolección eficiente de carga de CE fabricados en C-PSC; así como la procesabilidad de la pasta (viscosidad), la volatilidad de los disolventes orgánicos y la temperatura de procesamiento relacionada con el curado de la pasta (eliminación de los solventes y solidificación de los aglutinantes). Dependiendo de la temperatura de recocido, se forme el electrodo, se pueden distinguir dos categorías principales: C-PSC de alta temperatura (›150°C) y baja temperatura (‹150°C) [131]. Actualmente, las celdas solares de perovskita son consideradas una tecnología prometedora para producir electricidad solar rentable. Sin embargo, la eficiencia de conversión de energía de los C-PSC está muy por detrás de la de sus homólogos convencionales a base de oro o plata debido a la

transferencia y recolección de carga ineficientes asociadas con los electrodos de carbono y al deficiente contacto interfacial HTL-ETL/carbono [20]–[22].

4.2.2. Contacto Óhmico

Los electrodos deben formar un contacto eficiente con las capas de HTL y/o ETL, de manera que se facilite la extracción de los portadores de carga generados en la perovskita. Para que este proceso sea óptimo, es fundamental minimizar la resistencia de contacto, lo cual se logra al formar un contacto óhmico en lugar de uno tipo Schottky (ver **Fig 7**). En un contacto Schottky, la alineación desfavorable de bandas entre un metal y el semiconductor hace que se genere una barrera de potencial en la interfaz que los electrones deben de superar para ser extraídos. Esta barrera actúa como un obstáculo al transporte de carga limitando el paso de electrones y, en consecuencia, reduce la eficiencia de la celda [24]. La plata (Ag) se ha consolidado como uno de los materiales más empleados en los electrodos de celdas solares de perovskita, principalmente por su alta conductividad eléctrica y su capacidad para mantener buen contacto óhmico. Cuando se forma dicho contacto, este metal favorece un flujo de corriente sin barreras significativas, lo que se traduce en un aumento del factor de llenado (FF) y, en consecuencia, en una mejora del rendimiento del dispositivo [132]. Para caracterizar el comportamiento eléctrico de las celdas, se utilizan curvas I-V, a partir de las cuales es posible calcular la resistencia del dispositivo. Dicho cálculo se obtiene de la pendiente en la región lineal de la curva y se describe mediante la **Ecuación 1**, donde R representa la resistencia en ohmios (Ω), dV el diferencial de voltaje (V) y dI el diferencial de corriente (A).

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

Ecuación 1. Relación diferencial de resistencia.

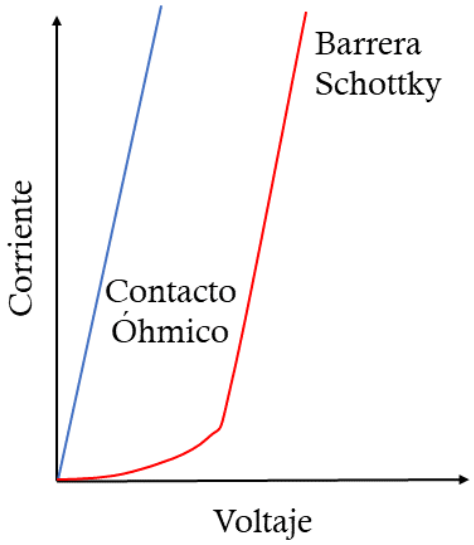


Fig 7. Curva característica IV de contacto óhmico y barrera schottky [133].

4.2.3. Problemas de interfaz:

Xie et al. [14] presentaron una de las revisiones más recientes sobre la ingeniería de interfaz en C-PSC con arquitectura regular (n-i-p). En este estudio, mencionan que el bajo desempeño de los dispositivos se debe principalmente con tres factores: el deficiente contacto físico y eléctrico en la interfaz perovskita/carbono, el desajuste en la alineación de bandas de energía y la incapacidad del electrodo de carbono para reflejar la luz incidente. Para abordar estas limitaciones, se han propuesto estrategias como la introducción de capas intermedias, la funcionalización de los materiales carbonosos y la optimización de la función de trabajo (WF, por su siglas en inglés), las cuales han demostrado mejoras tanto en eficiencia como en estabilidad. Los investigadores destacan la evolución que se ha implementado en las mejoras de la interfaz empleando C-PSC tanto para arquitecturas mesoscópicas, las cuales no viables para dispositivos flexibles debido a los altos tratamientos térmicos empleados, así mismo mencionan C-PSC incrustadas donde in situ se realiza la conversión del PbI_2 en $CH_3NH_3PbI_3$ y la incrustación química del negro de humo en la interfaz de la PVKT, así como de C-PSC planares tanto para configuración regular como invertida (p-i-n). Sin embargo, mientras que los estudios sobre p–i–n siguen siendo escasos, la arquitectura n–i–p ha concentrado la mayoría de los avances reportados. A continuación, en la **TABLA I**. se presenta un resumen de materiales empleados para la modificación interfacial entre la perovskita y el carbono.

TABLA I. MATERIALES MODIFICADORES INTERFACIALES EMPLEADOS EN C-PSC PARA ARQUITECTURA N-I-P.

Arquitectura	Modificador	PCE (%)	Año	Ref
n-i-p	PMMA	10.95	2019	[134]
n-i-p	Carbon black	13.13	2020	[135]
n-i-p	Delta-2:2-bis(1,3-dithiazole)	13.78	2021	[136]
n-i-p	Hexametilentetramina (HMTA)	10.08	2021	[137]
n-i-p	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ($BMIMBF_4$).	14.03	2021	[138]
n-i-p	2-bromonaftaleno (BN)	12.05	2021	[139]
n-i-p	2-(trifluorometiltio)anilina (TMTA)	15.31	2022	[140]
n-i-p	Bromuro de 4-aminotetrahidropirano (ATHPBr)	14.50	2022	[141]
n-i-p	ácido fosfónico basado en fulereno (FAPA)	18.6	2024	[142]

4.3. Dispositivos empleando C-PSC

El primer artículo realizado acerca de C-PSC lo realizó Ku et al. en 2013 [143], donde mencionó que el rendimiento de los C-PSC aumentó de 6,6 % hasta el récord actual del 20,04 % en 2022 [144]. Sin embargo, el PCE de los C-PSC todavía está por detrás del valor de los PSC que utilizan un electrodo de oro con una eficiencia récord mundial actual del 26.1 % [145]. Los menores valores de PCE de los C-PSC se atribuyen a la baja conductividad eléctrica del CE que la de los electrodos a base de oro, lo que reduce la eficiencia de recolección de carga en el dispositivo PSC. En segundo lugar, el contacto interfacial entre el CE y las capas adyacentes se basa en la débil interacción de van der Waals, que crea una gran barrera energética, impidiendo el transporte de carga interfacial por lo tanto da como resultado una severa recombinación de carga. Además, este mismo autor fue de los primeros en proponer la implementación de electrodos de carbono en PSC, donde dicho electrodo necesitaría un tratamiento a altas temperatura (400 °C) para eliminar los disolventes y aglutinantes pero el uso de estas altas temperaturas implica que la perovskita no se pueda introducir a la celda antes de depositar el CE debido a que se degradan a temperaturas superiores a 150 °C [146]. Poco después del desarrollo de las celdas solares de perovskita con electrodo de carbono curada a altas temperaturas (HL-CPSC), se propuso un enfoque alternativo basado en el desarrollo de una pasta de carbón curada a bajas temperaturas (LT-CSPS) para garantizar la eliminación de solventes y aglutinantes, esto permite la deposición del electrodo después del depósito de la PVKT [147], [148]. Es importante mencionar, que se ha demostrado que la utilización de electrodos de carbono en los dispositivos fotovoltaicos de perovskita puede reducir

la huella de CO_2 hasta 3.35 g $CO_2 - eq./kWh$, que es menor del 5 % de la huella de CO_2 del dispositivo convencional basado en silicio [149], [150]. La reducción de las emisiones de efecto invernadero durante la fabricación de módulos fotovoltaicos es útil para reducir el impacto antropogénico negativo en el medio ambiente.

Passatorntaschakorn et al. [151] reportaron la fabricación de C- PSC para arquitecturas planas tipo n-i-p de $TiO_2 - Perovskita - Spiro\ OMeTAD - carbono$. Los investigadores emplearon el proceso de entrelazado del solvente de etanol con el propósito de evitar la degradación del rendimiento de los PSC inducida por el aglutinante de la pasta de carbón, es decir, los aglutinantes de la pasta de carbón se disuelven y entrelazan con el alcohol. La pasta de carbón que utilizaron es comercial denominada JELCON CH-8, la cual depositaron en sustratos de vidrio mediante Doctor- Blade, posteriormente las dejaron secar al ambiente durante 24 horas y algunas pastas fueron impregnadas en etanol para entrelazar el aglutinante durante diferentes tiempos, estos fueron 0.5, 1, 2 y 3 horas respectivamente, con el fin de que estas pastas fueran depositadas en sustratos flexibles. Finalmente, las películas de C se despegaron de los sustratos de vidrio y se prensaron en el dispositivo con una presión de 0.6 MPa durante 3 minutos. Se obtuvo una eficiencia de conversión de energía (PCE) hasta de 12.2 % usando películas de carbón empapadas durante 2 horas y una estabilidad del 80 % durante 1000 horas en ambiente sin encapsular.

Grancini et al. [152] reportaron la fabricación de dispositivos de perovskita con HTL con una estabilidad operativa de más de 10.000 horas sin ninguna pérdida de rendimiento. Sin embargo, estos tipos requieren temperaturas de sinterización altas (400 °C) para la preparación de capas de óxido metálico y carbono. Debido al uso de altas temperaturas se logró un avance importante con la fabricación de pastas de carbono procesabas a bajas temperaturas por debajo de 100 °C, esto permite el uso de sustratos poliméricos flexibles. Dicha afirmación se confirma en la investigación realizada por [153] en donde fabricaron C-PSC planares y obtuvieron PCE de 4 % de eficiencia para sustratos flexibles y 8 % de eficiencia en sustratos rígidos empleando electrodos de carbono procesados a baja temperatura.

Babú y colaboradores [22] presentaron una posible solución para hacer C-PSC eficientes, estables y escalables. Los investigadores insertaron una capa amortiguadora ultrafina de cromo (5

nm) antes del electrodo de carbono para arquitectura p-i-n con el fin de aumentar el contacto interfacial. Los resultados obtenidos revelaron mejoras en la recolección efectiva de los electrones, además demostraron que el dispositivo fabricado presentó excelente estabilidad operativa y térmica (85°C) durante más de 1000 horas de envejecimiento. Las celdas solares fabricadas obtuvieron una eficiencia de conversión de energía del 15.18% en láminas PET (área del dispositivo de $1cm^2$) empleando pasta de carbono comercial Dyenamo, la cual es procesable a bajas temperaturas mediante Blade-coated para que sea posible usarla en sustratos flexibles de gran área.

Autores como Lukas et al [154] emplearon de una capa amortiguadora metálica de cromo (Cr) o bismuto (Bi) depositada mediante deposición química en fase vapor (PVD, por sus siglas en inglés) entre la capa ETL y el electrodo de carbono para garantizar el contacto óhmico. Los investigadores realizaron diferentes configuraciones de bicapas formadas por ETL/bismuto/carbono, ETL/cromo/carbono y ETL/cromo/oro; los resultados arrojaron que la estabilidad a largo plazo de los dispositivos basados en Bi-C son pobres, mientras que los dispositivos que utilizaron Cr-C presentaron mayor estabilidad bajo condiciones de envejecimiento en comparación con la referencia de Cr- Au (oro).

En su trabajo más reciente, Lukas et al [155], presentaron un avance relevante en el uso de electrodos de carbono en celdas solares de perovskita con arquitectura invertida (p-i-n), un campo poco explorado debido a incompatibilidades entre capas de transporte de electrones y los procesos de deposición de carbono. El estudio reveló que los electrodos de carbono exhiben un comportamiento semiconductor adecuado para el contacto de huecos, pero desfavorable para un ETL, lo que dificulta la extracción de carga. Es por ello que, los autores propusieron una bicapa conformada por SnO_2 depositado por ALD (Atomic Layer Deposition) y una capa conductora de PEDOT:PSS (PH1000) ubicada sobre del PCBM. En esta configuración, el SnO_2 actuó como barrera protectora frente al daño causado por los disolventes de la pasta de carbono sobre el ETL orgánico, mientras que el PH1000 (capa intermedia) facilitó el contacto eléctrico entre el SnO_2 y el electrodo de carbono, evitando la formación de una barrera energética. Con esta estrategia los dispositivos fabricados alcanzaron eficiencias de conversión de hasta 16,1%, manteniendo el 94% del rendimiento inicial tras 500 h de envejecimiento en exteriores.

El estudio más reciente reportado de Jiao y colaboradores [156] proponen la incorporación de una bicapa de C_{60}/SnO_x como interfaz en configuraciones p-i-n, depositada mediante evaporación térmica para el C_{60} y ALD para el SnO_x. Esta estrategia abordó el deterioro de las capas subyacentes debido a la incompatibilidad química en los solventes de la pasta de carbono y el desajuste en la alineación de bandas de energía. La bicapa que fabricaron es densa y compacta actuando como protección frente a los disolventes de la CP además facilitó la extracción de cargas y redujo la recombinación interfacial. Los resultados mostraron que los dispositivos fabricados alcanzaron una eficiencia récord del 21.1% bajo iluminación de 1 sol y un 35.6% en condiciones de luz interior. En términos de escalabilidad, los autores fabricaron mini módulos con área activa de 20 cm^2 con PCE de 15.1% conservando el 96.82% de su PCE inicial tras 2218 h en condiciones de 85°C y 85% HR.

En la **TABLA II** se resume el uso de CE en PSC en términos de formulación, arquitectura, método de depósito, condiciones de secado, eficiencia y año de publicación del artículo.

TABLA II . COMPARACIÓN DE MATERIALES DE CARBONO, ARQUITECTURA, CONDICIONES DE PROCESAMIENTO Y EFICIENCIA DE C-PSC.

Formulación del electrodo	**Arquitectura**	**Método deposición**	**T de secado (°C)**	**PCE (%)**	**Año**	**Ref**
Grafito (esferoidal y escamoso) +negro de humo	n-i-p	Screen Printing	50	6.64	2013	[157]
Grafito de diferentes tamaños + negro de humo + terpineol + TTIP + Hac* (G:CB,7:3,8:2,9:1,10:0)	n-i-p	Screen printing	‹100	14.04	2018	[117]
Pasta comercial Grafito + negro de humo+ resina+ disolvente	n-i-p	Blade-coating	‹100	19.2	2018	[158]
Pasta comercial Dyenamo	p-i-n	Blade-coating	‹100	15.18	2020	[22]
Pasta comercial Dyenamo	n-i-p	Blade-coating	120 por 15 min	15.3	2021	[159]
No reportado	n-i-p	Press	No reportado	20.04	2022	[160]
Grafito + negro de humo + etilcelulosa+ 2-metilanisol	n-i-p	Slot-die coating	110 por 10min	14	2023	[161]
Pasta comercial Saidi Technology Development Inc.	n-i-p	Blade-coating	110 por 5min	18.5	2023	[162]

Pasta comercial Dyenamo	p-i-n	Blade-coating	80 por 10 min	16.1	2025	[155]
Pasta comercial Saidi Technology Development Inc.	p-i-n	screen-printing	120 por 15 min	21.1	2025	[156]

* Siglas del ácido acético

En resumen, las celdas solares de perovskita empleando electrodos de carbono son una alternativa prometedora para obtener dispositivos menos costosos, estables, procesables mediante métodos en solución y escalables; sin embargo, aún existen problemas sin resolver como la transferencia ineficiente de las cargas en la interfaz ya sea perovskita/ carbono o HTL-ETL/carbono, los cuales son obstáculos que afectan la eficiencia de los dispositivos en el momento de la recolección de las cargas. La literatura muestra que la mayor parte de los estudios se ha centrado en arquitecturas n-i-p, mientras que las configuraciones invertidas (p-i-n) con electrodos de carbono han sido menos exploradas, a pesar de su potencial para procesos a baja temperatura y compatibilidad con sustratos flexibles.

5. METODOLOGÍA

5.1. Revisión bibliográfica

La revisión bibliográfica se realizó a lo largo de todo el trabajo con el fin de recolectar información sobre el tema de estudio e información que soporte los resultados obtenidos. La revisión en la literatura se basó en la implementación de electrodos de carbono en celdas solares de perovskita (C-PSC), considerando aspectos como electrodos mayormente usados, materiales empleados como transporte de cargas y la influencia de la alineación de bandas. Para este fin, se emplearon diversas plataformas académicas y bases de datos como Elservier, SpringerLink, Scopus, Sciencedirect, Google Scholar entre otras fuentes de artículos y libros. Así mismo, se utilizaron como referencias tesis de la Universidad de Antioquia, conferencias internacionales, bases de datos en general y entre otras fuentes de información.

Se realizó una revisión híbrida, donde la investigación se centró en recopilar información acerca de materiales empleados para la fabricación de los electrodos, parámetros y/o métodos de depósito teniendo en cuenta la compatibilidad con la capa subyacente utilizada en el dispositivo reconociendo la arquitectura empleada. Además de apoyarnos en los trabajos de investigadores que estudian este tema. Con base en los resultados de la revisión de la literatura y experiencia previa del grupo, se seleccionaron materiales con alta disponibilidad, buena conductividad y adhesión, bajo costo y facilidad de procesamiento, entre ellos grafito, negro de humo, resinas de PA, PMMA, además del monómero y etanol anhidro, que resultaron ser los más adecuados para la formulación de los electrodos de carbono.

5.2. Materiales y reactivos

Con base en los resultados de la revisión de la literatura y de estudios previos realizados en el laboratorio, se emplearon reactivos poliméricos como polimetilmetacrilato PMMA 99% de pureza, Mw = 800,000 y metilmetacrilato MMA (95%) marca Veracril de la empresa New Stetic y resina poliamida (PA), marca SunChemical, referencia ADVAMIDE 3000-BAG20. Se probaron nanopartículas de grafito (400 nm, Nanostructured \& Amorphous Materials, con número de producto 7782-45-5, con pureza del 99.9%), partículas de grafito micrométricas (20 μm, sigma Aldrich, con número de producto 282863) y de negro de humo (99.9%, Alfa Aesar referencia

Carbon black, acetylene, 50%compressed), así como etanol anhidro marca Sigma Aldrich para la elaboración del electrodo de carbono además se empleó la pasta de carbono comercial DN-CP01, que se adquirió de Dyenamo, en Estocolmo, Suecia.

5.3. Formulación de Electrodos de Carbono

Se fabricaron dos formulaciones de pastas de carbono mezclando G y CB como punto de partida. Como matrices aglutinantes se emplearon dos materiales distintos: resina de poliamida (PA) solubilizada en etanol anhidro y PMMA disuelto en su monómero líquido (MMA). En el caso de la resina de PA, la proporción en peso utilizada fue de 0,64:1y 1.1:1 en relación con el peso total de los materiales sólidos.

La preparación de las pastas consistió en dispersar los materiales carbonosos en diferentes relaciones de G:CB (2:1, 3:1 y 4:1), incorporando posteriormente los aglutinantes y solventes. Para la formulación basada en PMMA, se utilizó una relación de 4:1 entre grafito y CB respecto al polímero. En este caso, se pesaron 200 mg de PMMA sólido, a los cuales se adicionaron 3 mL de MMA, manteniendo la mezcla bajo agitación magnética durante 17 horas para garantizar una homogeneización adecuada. En el caso de la formulación con PA, la resina se disolvió en etanol anhidro hasta obtener una solución homogénea, la cual se incorporó luego a los materiales carbonosos previamente pesados, posteriormente, se realizaron 3 ciclos entre ultrasonido y agitador (mixter o vortex) para garantizar la homogenización de todos los materiales y, por último, se dejó la mezcla bajo agitación magnética por 17 horas. Una vez preparadas las pastas, los electrodos de carbono se depositaron mediante *blade coating,* depositando capas delgadas sobre sustratos de vidrio. Por último, los electrodos de carbono se secaron a temperatura ambiente y para cada formulación, se fabricaron tres réplicas con el fin de garantizar la reproducibilidad. Finalmente, la pasta elaborada con resina de poliamida se empleó en dispositivos con arquitectura p-i-n, mientras que la formulación con PMMA se utilizó en dispositivos n-i-p, dado que la compatibilidad de los solventes asegura un procesamiento adecuado sin afectar las capas subyacentes del dispositivo. El procedimiento esquemático de ambas formulaciones se presenta en la **Fig 8.**

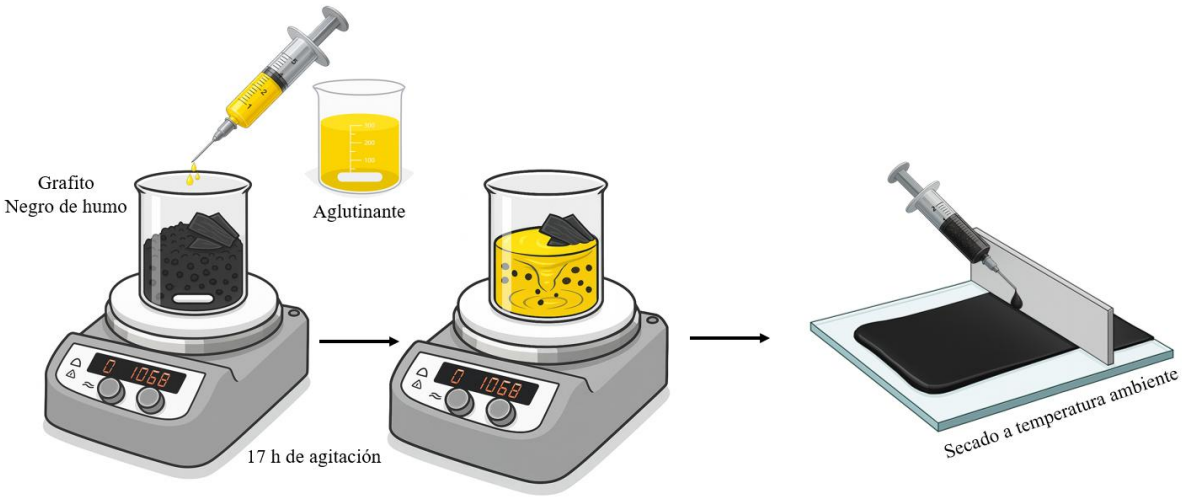


Fig 8. Proceso de fabricación del electrodo de carbono de PA.

5.4. Parámetros de procesamiento

Toda la deposición de las pastas de carbono se llevó a cabo mediante *blade coating* con dos velocidades de 20 mm/s y 30 mm/s. Esta velocidad se relaciona con el espesor del electrodo. El espacio entre cuchillas (Blade gap) de 175 µm y 50 µm para CP de PA y 175 µm para el CP de PMMA. Tanto la velocidad de deposición como el *blade gap*, se determinó a partir de experimentos previos para conseguir la mejor combinación entre un transporte eléctrico eficiente y un espesor que ofrezca protección a los dispositivos, esto fue fundamental para conseguir una adecuada uniformidad en el electrodo de carbono depositado. Un breve tiempo de agitación impidió una interacción de humectación adecuada entre el agente polimérico y las partículas, lo que dificultó la formación de vías eléctricas entre el grafito y el negro de carbono, por el contrario, un periodo de agitación prolongado podría generar la evaporación del solvente o la total polimerización de la pasta, ocasionando aglomeración de sólidos durante la deposición, lo que dificulta la distribución uniforme sobre el sustrato al momento del depósito.

5.5. Capa HTL – NiOx (p-i-n)

Se preparó una dispersión de NiOx a una concentración de 23 mg/mL en agua tipo II. La mezcla se sometió a ultrasonido durante 30 minutos para asegurar su adecuada dispersión y posteriormente se filtró con una membrana de PTFE de 0,40 µm. Finalmente, se depositaron 80 µL de la solución sobre el sustrato mediante spin coating en modo estático, a 3000 rpm de velocidad y 1000 rpm/min de aceleración durante 30 segundos.

5.6. Capa HTL – Spiro y CuSCN (n-i-p)

Se preparo una solución de spiro a una concentración de 15 mg/mL en clorobenceno. La mezcla se sometió a agitación hasta completa dilución, una vez alcanzada se procedió con la adición de Li-TFSI (sal de litio disuelta en clorobenceno) y tributilfosfato.

La solución de CuSCN se preparó con una concentración de 15 mg/mL disolviendo la sal de tiocianato de cobre en sulfuro de dipropilo (sigma aldrich). Posteriormente, la disolución se mantuvo bajo agitación magnética durante 24 h a temperatura ambiente para asegurar la completa disolución de la sal. Una vez obtenida, se filtró con filtro hidrofóbico de 0.2 µL PTFE marca sartorius y se depositaron 60 µL de la solución por spin coating en modo dinámico a 4000 rpm y 4000 rpm/min durante 30 s. Finalmente, se realizó un recocido a 60 °C durante 2 min. Para cada sustrato se depositaron tres capas del material, realizando el tratamiento térmico después de cada deposición. Dado que el sulfuro de dipropilo presenta baja solubilidad, dificultando alcanzar altas concentraciones [163], es por ello, que se cambió el solvente con mayor capacidad de disolución como lo es el caso del sulfuro dietilo[164].

Para los sustratos flexibles se preparó CuSCN con una concentración de 35 mg/mL en sulfuro de dietilo; posteriormente la dilución se mantuvo en agitación magnética durante 30 min a temperatura ambiente y se depositaron 35 µL de la solución por spin coating en modo dinámico a 5000 rpm y 5000 rpm/min durante 30 s. Finalmente, se realizó un recocido a 90 °C durante 10 min.

5.7. Preparación del precursor de perovskita $MAPbI_3$, $FAPbI_3$ y Tricatiónica

La preparación del precursor de perovskita $MAPbI_3$ comenzó con el peso de los materiales sólidos 2 mg de MACl y 600 mg polvo de perovskita, continuando con la adición del solvente de metilamina, posterior a esto se agitó la mezcla en vórtex durante 5 minutos. Finalmente, se adicionó acetonitrilo obteniendo así la solución para ser aplicada con una concentración de 30% w/w. y se almacenó en el refrigerador. Se depositaron 50 µL de precursor por spin coating en modo dinámico sobre la HTL a 4000 rpm de velocidad y 4000 rpm/min de aceleración por 30 segundos. Posteriormente, se realizó un recocido en plancha de calentamiento a 100°C durante 10 minutos en sustrato rígido y flexible.

La preparación del del precursor de perovskita $FAPbI_3$, comenzó con el peso de los materiales sólidos de PbI_2 y FAI, continuando con la adición del solvente de 2-ME (2-metoxietanol), a una cantidad determinada de la mezcla pasada se adiciona MACL posterior a esto se agitó la mezcla en vórtex durante 5 minutos. Finalmente, se adicionó acetonitrilo y DMI (1,3-dimetil-2-imidazolidinona) obteniendo así la solución con una concentración de 30% w/w y se depositó inmediatamente de su obtención. Se depositaron 50 µL de precursor por *spin coating* en modo dinámico sobre la HTL a 8000 rpm de velocidad y 8000 rpm/min de aceleración por 30 segundos. Posteriormente, se realizó un recocido en plancha de calentamiento a 150°C durante 10 minutos en sustrato rígido y 100°C durante 90 minutos en sustrato flexible.

La preparación del precursor de perovskita de triple catión primero se elaboraron soluciones base de PbI_2 y $PbBr_2$ disueltas en una mezcla de DMF y DMSO en una proporción 1:4 en volumen, la solución se disolvió a 170°C durante 5 minutos. Luego, se pesó la cantidad correspondiente de FAI y se añadió a la solución base de PbI_2 en una proporción molar 1:1,07, obteniendo así una solución de $FAPbI_3$. De manera similar, para la obtención de $MAPbBr_3$ se pesó MABr y se incorporó a la solución base de $PbBr_2$ en una proporción molar 1:1. Finalmente, se mezclaron las soluciones de $FAPbI_3$ y $MAPbBr_3$, y a esta combinación se le agregó CsI disuelto en DMSO, obteniendo una solución final de perovskita con la fórmula $Cs_{0.05}(FA_{0.9}MA_{0.1})_{0.95}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$. Se depositaron 50 µL de precursor por *spin coating* en modo dinámico de dos pasos sobre la HTL a 2000 rpm de velocidad y 1000 rpm/min de aceleración por 10 segundos, después a 2000 rpm de velocidad y 6000 rpm/min de aceleración por 20 segundos. Por último, se realizó un recocido en plancha de calentamiento a 120°C durante 20 minutos.

5.8. Capa ETL – PCBM (p-i-n)

Se prepararon dispersiones de 16mg/ml y 32 mg/ml de PCBM en clorobenceno anhidro y se dejó en agitación magnética a 60°C toda la noche, luego se depositó a 2000 rpm de velocidad, 2000 rpm/min de aceleración por 30 segundos en modo dinámico con 80 µL de solución. Para finalizar, se realizó un tratamiento de recocido a 70°C durante 5 minutos.

5.9. Capa ETL- SnO2 (n-i-p)

Para sustrato rígido la capa de SnO_2 se fabricó mediante un método de dos pasos. En primer lugar, se preparó la solución de $SnCl_2 \cdot 5H_2O$ con una concentración de 15,5 mg/mL, se depositaron 80 µL

de la solución sobre el sustrato mediante spin coating en modo dinámico a 3000 rpm de velocidad y 1000 rpm de aceleración durante 30 segundos. Las películas obtenidas se sometieron a un tratamiento térmico a 100 °C durante 10 min y luego a 180 °C durante 1 h. En el segundo paso, se realizó un baño químico compuesto por 250 mL de agua desionizada, 3,75 g de urea, 62,5 µL de ácido mercaptopropiónico, 3,75 mL de HCl y 675 mg de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Los sustratos se sumergieron en la solución y se mantuvieron en un horno a 70 °C durante 3 h. Finalmente, las muestras fueron enjuagadas con agua desionizada y secadas a temperatura ambiente. Dado que las temperaturas elevadas del protocolo anterior pueden provocar encogimiento y/o daño en sustratos poliméricos PET [165]; se adoptó una ruta de baja temperatura. Para los sustratos flexibles, se utilizó una dispersión acuosa de SnO_2 con 4% v/v de 1-butanol. Se depositaron 80 µL de la solución por *spin coating* en modo dinámico a 3000 rpm y 1000 rpm/min durante 30 s. Finalmente, se realizó un recocido a 100 °C durante 10 min.

5.10. Capa de Rodamina

La solución de rodamina se preparó a 0.5 mg/mL en etanol anhidro y se depositó por spin coating en modo dinámico sobre la capa de PCBM a 4000 rpm, 4000 rpm/min, por 30 segundos con 50 µL de solución, esta capa no requiere de ningún tratamiento térmico y se depositó únicamente en los dispositivos de referencia. El uso de este material se empleó como capa modificadora interfacial entre la ETL y el contacto metálico (Ag), siguiendo la arquitectura base previamente reportada y desarrollada por el grupo de investigación [166].

Capa de PEDOT: PSS La solución empleada fue poli(3,4-etilendioxitiofeno): poliestireno sulfonato (PEDOT:PSS) del tipo Clevios PH1000 (CAS 155090-83-8), un polímero conductor [167] cuya estructura química se presenta en la **Fig 9a**. Se trabajaron tres relaciones de dilución PEDOT:metanol: 1:5, 1:10 y 1:15 (v/v). Para el estudio se consideraron dos formas de preparación: la primera, el PEDOT:PSS comercial se disolvió en metanol y se dejó en agitación magnética durante toda la noche para garantizar su homogeneidad; en la segunda, la solución comercial se le realizó liofilización durante 12 h para retirar el agua, el sólido obtenido se trituró con espátula hasta obtener un polvo fino (**ver Fig 9b**) y luego se disolvió en metanol en las mismas proporciones de dilución, posteriormente se colocó en agitación toda la noche. Adicionalmente, se utilizó PEDOT:PSS-co-AAm (Acrilamida), identificada comercialmente como Polarici- Acrilamida

(AAm), suministrada por la empresa E-mat Pesquisa e Desenvolvimento Ltda (São Carlos, SP, Brasil), la cual consiste en un copolímero disuelto en acrilamida. Al igual que al PEDOT se le aplicaron los dos métodos de preparación. Finalmente, las soluciones preparadas por ambas rutas de preparación se depositaron mediante spin coating en modo dinámico a 4000 rpm de velocidad, 4000 rpm/min de aceleración por 40 segundos. Por último, se realizó un recocido a 100 °C durante 10 min.

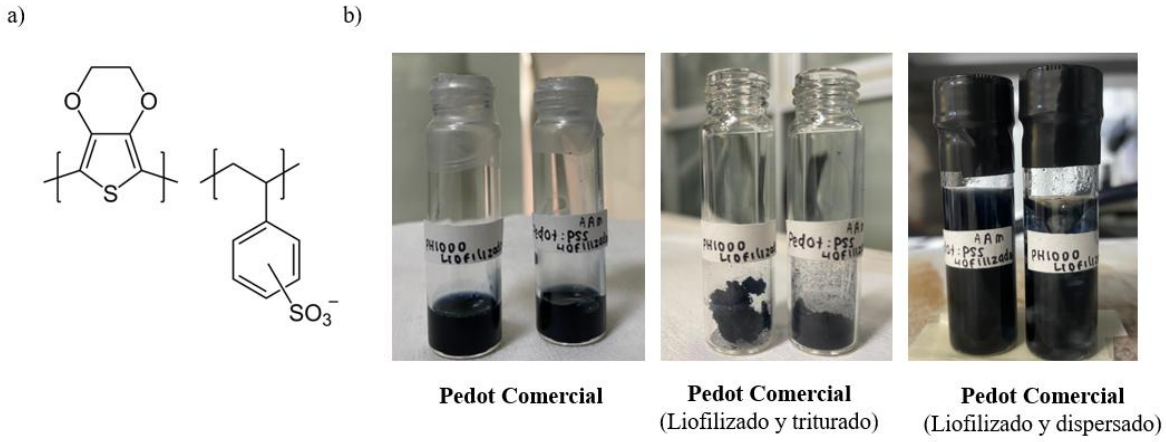


Fig 9. a) Estructura química del PEDOT: PSS[167] y b) proceso de liofilización del Pedot.

5.11. Electrodos

Se emplearon dos tipos de electrodos: metálico (Ag) y de carbono. Para el electrodo metálico se depositaron capas de 100 nm mediante evaporación térmica controlada por potencia. En el caso del electrodo de C, la deposición se realizó por blade coating utilizando un blade gap de 175 µm con una velocidad de 20 mm/s para el electrodo con PA y de 30 mm/s para el electrodo con PMMA, manteniendo el mismo *blade gap*. Por último, los electrodos se secaron a temperatura ambiente durante toda la noche.

5.12. Fabricación de celdas solares p-i-n

Inicialmente se lavaron los sustratos de vidrio (2.5 cm * 2.5 cm) con jabón neutro (Immunodet neutro) y enjuague con agua desionizada. Posteriormente, se sometieron a un proceso de sonicación secuencial en agua desionizada, acetona e isopropanol, con un tiempo de 7 minutos para cada solvente. Una vez finalizado este procedimiento, los sustratos se llevaron a un equipo de **UV-ozono** durante 15 minutos a una temperatura de 100 °C, con el fin de eliminar posibles residuos orgánicos y mejorar la humectabilidad de la superficie. En el caso de los dispositivos en sustratos flexibles

(PET recubiertos con ITO), el procedimiento de limpieza fue diferente. Estos se lavaron únicamente con abundante agua desionizada y posteriormente se sometieron a un proceso de sonicación en acetona e isopropanol durante 7 min cada uno. Finalmente, los sustratos se trataron en UV-ozono durante 10 min a 70 °C para garantizar la activación superficial.

Finalmente, sobre los sustratos preparados se procedió al depósito de las diferentes capas que conforman la celda solar. Las condiciones de deposición y cantidades de los materiales empleados en cada capa ya fueron descritas en las secciones E, G, H, J, K, y L. Las configuraciones de los dispositivos fabricados se muestran en la siguiente **TABLA III**.

TABLA III. DISPOSITIVOS FABRICADOS CON ARQUITECTURA P-I-N.

Dispositivos
ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/Rodamina/Ag
ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/pedot 1:5/Ag
ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/pedot 1:10/Ag
ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/pedot 1:15/Ag
ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/pedot 1:5/PA
ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/pedot 1:10/PA
ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/pedot 1:15/PA
ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM16/PA
ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM32/PA
ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/Pedot-SL/PA
ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/Pedot-L/PA
ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/AAm-SL/PA
ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/AAm-L/PA
PET/ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/pedot 1:5/Ag
PET/ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/pedot 1:5/PA
PET/ITO/NiOx/$FAPbI_3$/PCBM/pedot 1:5/Ag
PET/ITO/NiOx/$FAPbI_3$/PCBM/pedot 1:5/PA

5.13. Fabricación de celdas solares n-i-p

El protocolo de limpieza que se empleó para los dispositivos de tipo p-i-n fue el mismo que se utilizó en la fabricación de dispositivos con arquitectura n-i-p. La diferencia radicó en que, para estos últimos, los sustratos se trataron en un equipo de UV-ozono durante 15 minutos a una temperatura de 50 °C.

Una vez preparados los sustratos, se depositaron las diferentes capas que conformaron la celda solar, cuya arquitectura fue la siguiente ITO/SnO_2/perovskita triple catión/CuSCN/PMMA. La explicación detallada de cada una de estas capas, así como las condiciones de depósito, ya fue

presentada en las secciones F, G, I y L. En el caso de los dispositivos en sustratos flexibles (PET recubiertos con ITO), el procedimiento de limpieza fue diferente. Estos se lavaron únicamente con abundante agua desionizada y posteriormente se sometieron a un proceso de sonicación en acetona e isopropanol durante 7 min cada uno, para finalizar, los sustratos se trataron en UV-ozono durante 10 min a 70 °C para garantizar la activación superficial. Finalmente se depositaron las diferentes capas con la siguiente arquitectura ITO/SnO_2/$MAPbI_3$/CuSCN/PMMA. Adicionalmente, en el marco de la pasantía en el laboratorio CHOSE (Center for Hybrid and Organic Solar Energy) se fabricaron dispositivos de área pequeña con la siguiente arquitectura sobre sustrato rigido FTO/TiO_2/SnO_2/$FAPbI_3$/HTAB/P3HT/C.

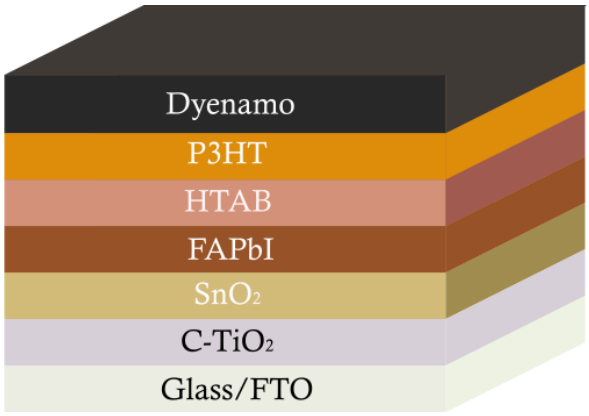


Fig 10. Arquitectura n-i-p empleada en CHOSE.

5.14. Caracterización del electrodo de carbono

El ángulo de contacto de las pastas de carbono se calculó utilizando el programa de dominio público de procesamiento de imágenes Java ImageJ y la prueba de flexión o bending test, se realizó utilizando un sistema de flexión mecánico que permite controlar el número de ciclos (Ver **Fig 11**)

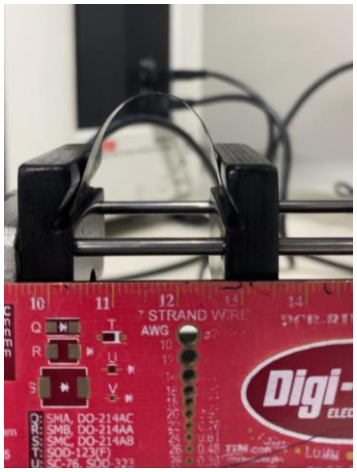


Fig 11. Ensayo de bending test en sustratos flexibles.

Las medidas eléctricas del electrodo de carbono se evaluaron empleando un equipo Keithley 4200A-SCS. Para determinar la resistencia longitudinal, se utilizó el módulo de *sheet resistance* (resistencia en lámina) con una sonda de 4 puntas, mientras que la resistencia transversal se obtuvo a partir de la curva I-V por medio de un contacto de dos puntas. El espesor de los electrodos se midió utilizando un perfilómetro. Finalmente, la resistividad se calculó multiplicando el valor de resistencia en lámina por el espesor del electrodo.

La caracterización morfológica de las muestras se llevó a cabo empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) JEOL-JSM 6490LV, con una fuente termoiónica. Adicionalmente, se empleó un microscopio electrónico de emisión de campo Dual Beam Thermo Fisher Scientific Scios 2 LoVac, equipado con fuentes de emisión de campo (FESEM), con el fin de obtener imágenes de alta resolución y analizar con mayor precisión la morfología superficial y la uniformidad de las capas depositadas.

5.15. Caracterización de las propiedades optoelectrónicas

5.15.1. Fotoluminiscencia (PL)

Se usó un espectrofotómetro de fluorescencia marca Varían, se midió la extracción de cargas de las capas de Perovskita $MAPbI_3$, PCBM/PEDOT con diferentes relaciones (Pedot/solvente= 1/5, 1/10 y 1/15), en un rango de 700 nm a 830 nm con una excitación de 430 nm y apertura de excitación y de emisión de 10 nm. Para la perovskita $FAPbI_3$ en un rango de 700 nm a 870 nm con una excitación de 450 nm y apertura de excitación y de emisión de 5 nm.

5.15.2. Caracterización eléctrica de diferentes contactos ETL/electrodo

Se midió el tipo de contacto entre las diferentes configuraciones ETL/electrodo (ITO/Ag, ITO/C, ITO/Pedot1:5, ITO/Pedot1:10, ITO/Pedot1:15) se evaluó por medio de curvas I-V en oscuridad con el equipo Keithley 4200A-SCS.

5.15.3. Evaluación Fotovoltaica

Los parámetros fotovoltaicos se midieron en un Keithley 4200A-SCS y un simulador solar Ossila BV G2009A1, calibrado a condiciones estándar AM1.5 utilizando una celda de referencia Oriel 91150 V. La estabilidad de los dispositivos se evaluó conforme al protocolo ISOS-D1 e ISOS-T1-I [168] .

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1. Formulación y procesamiento del electrodo de carbono

6.1.1. Electrodo de carbono basada en poliamida (PA)

Se evaluaron dos electrodos de carbono diferenciados por el tipo de aglutinante empleado: PA y PMMA. La elección de estos materiales es debido a la compatibilidad con diferentes arquitecturas de PSC, correspondiendo la PA a configuración p-i-n y el PMMA a configuración n-i-p. Con el fin de optimizar el electrodo se carbono formulados a base de PA, se tienen en cuenta variables como relación entre G:CB, % de materiales de carbono (%C), % polímero y % etanol (Ver **Fig 12**) así como tamaño del grafito, velocidad de deposición y distancia entre cuchillas (*Blade Gap*). El objetivo fue identificar cuál de estas variables influían en las variables respuesta como la resistencia eléctrica, uniformidad de la capa y su morfología evaluada mediante SEM que determino la interacción de los material, espesor y compactibilidad.

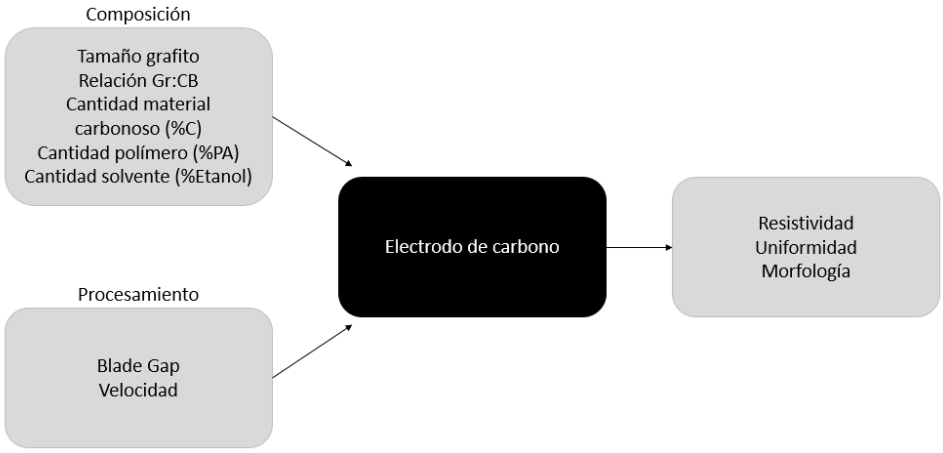


Fig 12. Diseño Experimental.

Con base a la información anterior, se realizaron diversas combinaciones para lograr el electrodo de carbono óptimo, considerando las variables respuestas necesarias para su aplicación como electrodo en PSC, a continuación, en la TABLA IV se muestran las combinaciones realizadas, con sus respectivos porcentajes de materiales empleados en la mezcla. Inicialmente se depositó la pasta de carbono con un Blade gap de 175 µm con una velocidad de 20 mm/s y para el proceso de secado

se realizó a temperatura ambiente en Drybox (caja seca), durante toda la noche para todas las muestras desarrolladas a lo largo de este trabajo.

TABLA IV. FORMULACIONES DEL ELECTRODO DE CARBONO A BASE DE PA.

Experimento	Relación	%G	%CB	%C	%Polímero	%EtOH
1	2:1	13.33	6.67	20	12.88	67.12
2	2:1	13.33	6.67	20	22.09	57.91
3	2:1	20	10	30	19.33	50.67
4	2:1	20	10	30	32.98	37.02
5	3:1	15	5	20	12.88	67.12
6	3:1	15	5	20	22.09	57.91
7	3:1	22.5	7.5	30	19.33	50.67
8	3:1	22.5	7.5	30	32.98	37.02
9	4:1	16	4	20	12.88	67.12
10	4:1	16	4	20	22.09	57.91
11	4:1	24	6	30	19.33	50.67
12	4:1	24	6	30	32.98	37.02

Nota: G:CB = grafito:carbon black; EtOH = etanol.

Una vez obtenidas las formulaciones descritas en la Tabla IV, se realizó un análisis visual a cada una de ellas con el fin de verificar la homogeneidad de las pastas y descartar aquellas que presentan defectos superficiales como burbujas, porosidades o aglomeración de los materiales. Esto permitió asegurar que los electrodos tuvieran un recubrimiento uniforme y sin irregularidades que pudieran comprometer el desempeño del dispositivo durante la evaluación. Como se evidencia en la **Fig 13** las formulaciones correspondientes a 30% de carbono con alto contenido de polímero fueron descartadas en todas las relaciones G:CB debido al alto porcentaje de polímero que genero pastas muy viscosas, dificultando su homogenización incluso tras agitación mecánica; esta alta viscosidad favoreció a la formación de aglomeración de los materiales de partida y la evidente falta de uniformidad en las películas dejando superficies rugosas, evidenciando una mezcla heterogénea.

En contraste, la formulación con 30% de carbono con bajo contenido de polímero y relación 2:1 mostró deficiencias en la homogeneidad. Aunque esta mezcla fue más fluida, la baja viscosidad redujo la capacidad de mantener las partículas sólidas en suspensión, lo que provocó sedimentación y una dispersión insuficiente del grafito y el CB. Como consecuencia, se obtuvieron películas con aglomerados y zonas discontinuas, motivo por el cual esta formulación también fue descartada.
Por otra parte, para el caso de 20% de carbono con alto contenido de polímero, en las tres relaciones se evidenció películas uniformes, sin embargo, la relación 2:1 presentó la presencia de burbujas

atrapadas atribuibles a la incorporación de aire durante el proceso de agitación y/o a la menor fracción de materiales sólidos, lo que reduce la cohesión interna de la pasta y favorece la aparición de irregularidades. Estas burbujas se manifestaron al momento del depósito, generando pequeñas marcas en la superficie, mientras que en las relaciones 3:1 y 4:1 prácticamente no se observaron estas imperfecciones. Finalmente, las formulaciones que dieron lugar a películas más homogéneas y uniformes fueron 20%C con bajo contenido polímero en todas las relaciones, así como 30%C con bajo contenido de polímero para las mayores relaciones obteniendo mezclas adecuadas.

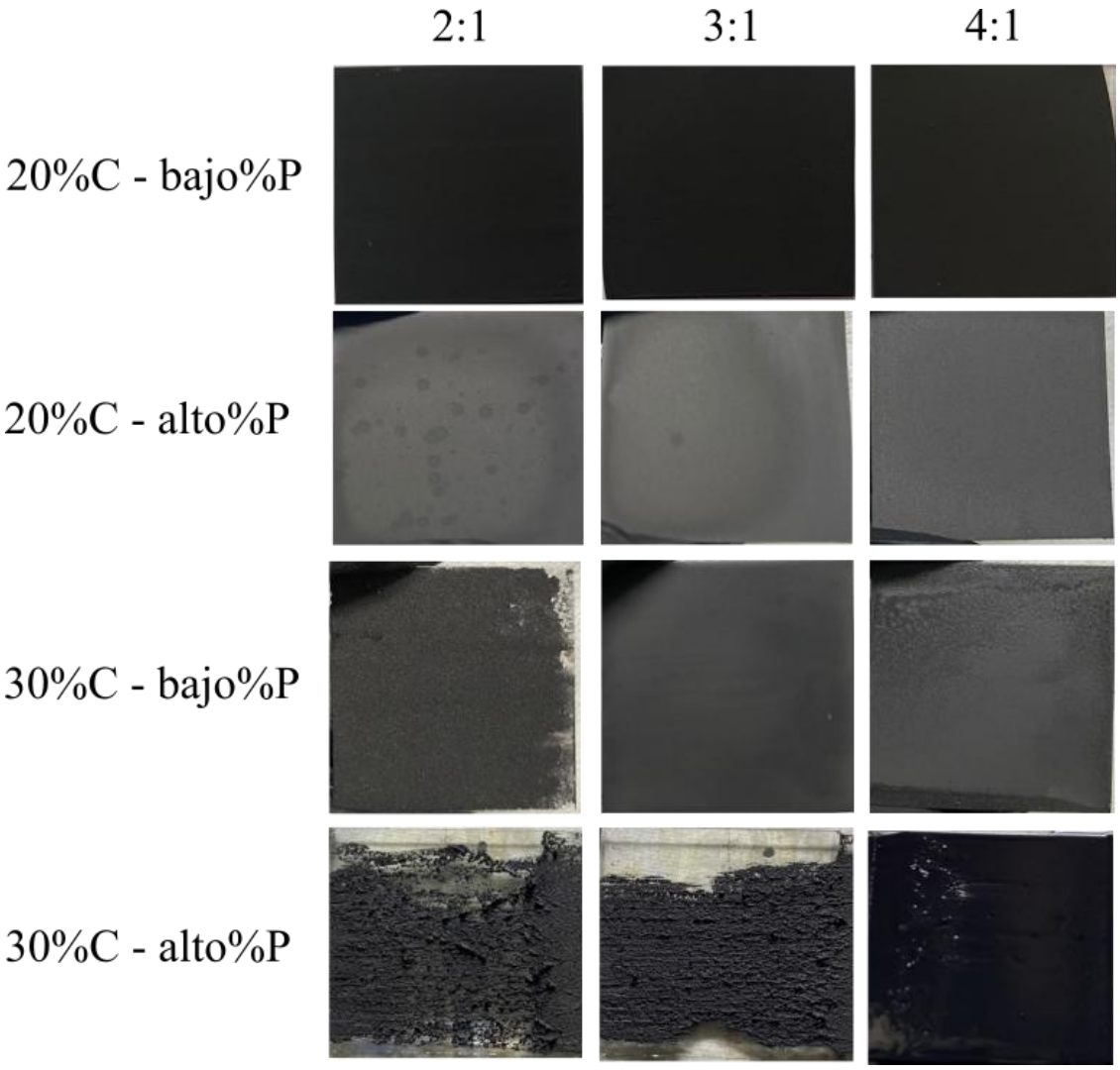


Fig 13. Evaluación visual del depósito de las pastas de carbono fabricadas.

En la **Fig 14** se presentan los valores de resistividad para las diferentes formulaciones que cumplieron los criterios de homogeneidad superficial previamente establecidos. En la formulación

con 20%C y bajo contenido de polímero (Fig 14a), la resistividad más baja se alcanzó en la relación 2:1 (0.70 Ω·cm), mientras que al aumentar la proporción de grafito (3:1 y 4:1) los valores se incrementaron hasta 1.31 y 1.29 Ω·cm, respectivamente. Este comportamiento no depende únicamente de la cantidad de materiales conductores, sino del balance entre sólidos, polímero y solvente que conforma la red conductora. Aunque una mayor proporción de grafito podría sugerir una mejora en la conductividad, en esta formulación el bajo contenido de polímero tiene un papel determinante ya que actúa como conector y agente dispersante, permitiendo la correcta dispersión de las partículas y favoreciendo la formación de rutas conductoras. En la relación 2:1, la menor cantidad de partículas sólidas respecto al polímero genera una pasta más fluida y mejor dispersada, lo que facilita el establecimiento de una red conductora continua, reflejado en el menor valor de resistividad. Por el contrario, en las relaciones 3:1 y 4:1, el aumento en la concentración de grafito incrementa la cantidad de partículas sólidas en la pasta, pero al mantenerse constante la baja fracción de polímero, no hay suficiente matriz polimérica para rodear y conectar adecuadamente cada partícula, lo que sugiere aglomeración parcial, dispersión menos eficiente y un contacto eléctrico menos uniforme entre las partículas. En consecuencia, la red conductora presenta trayectorias discontinuas, lo que se evidencia en resistividades más altas. Por otro lado, la formulación con 20 %C y alto contenido de polímero (ver **Fig 14b**) presentó valores de resistividad más bajos en comparación con la formulación de la **Fig 14a**, destacando la relación 2:1 con 0.25 Ω·cm. Este resultado evidencia que mayor fracción polimérica favorece una dispersión más uniforme de las partículas y promueve la formación de la red conductora. Sin embargo, al aumentar la relación G:CB, se observó un incremento de la resistividad (0.55 y 0.51 Ω·cm), lo que demuestra que, aunque el mayor contenido de polímero mejora significativamente la dispersión de la suspensión, existe un límite en la capacidad para conectar y envolver las partículas. En estas formulaciones, el total de sólidos se mantiene constante, pero el aumento en la proporción de grafito, debido a su morfología laminar y mayor tendencia a la aglomeración, exige mayor interacción con la matriz polimérica. Cuando la cantidad de grafito supera la capacidad del polímero, este deja de ser capaz de recubrirlas de manera uniforme, lo que deriva en contactos eléctricos menos homogéneos y rutas de conducción interrumpidas.

Finalmente, se observa que la formulación con 30 % de carbono y bajo contenido de polímero presentó los valores más bajos de resistividad en las relaciones 3:1 y 4:1 (0.15 y 0.19 Ω·cm, respectivamente), lo cual indica un mejor desempeño eléctrico como electrodo. En estas relaciones, se alcanzó un equilibrio adecuado entre la cantidad de sólidos y la fracción polimérica, permitiendo una interacción eficiente entre grafito, carbon black y matriz polimérica. Este balance favoreció la formación de una red continua y conectada, lo que explica los valores de resistividad obtenidos. Por el contrario, para la misma formulación con relación 2:1, la resistividad se incrementó drásticamente (43.62 Ω·cm). Aunque el contenido de polímero es el mismo en todas las formulaciones, la alta proporción de CB en esta relación cambia la distribución interna de la suspensión. Debido a su alta área superficial y tendencia a la aglomeración, el alto contenido de CB conduce a la formación de clústeres aislados y a una pobre interacción con las láminas de grafito, interrumpiendo la formación de puentes conductores. En consecuencia, la red conductora no es continua y la resistividad aumenta considerablemente.

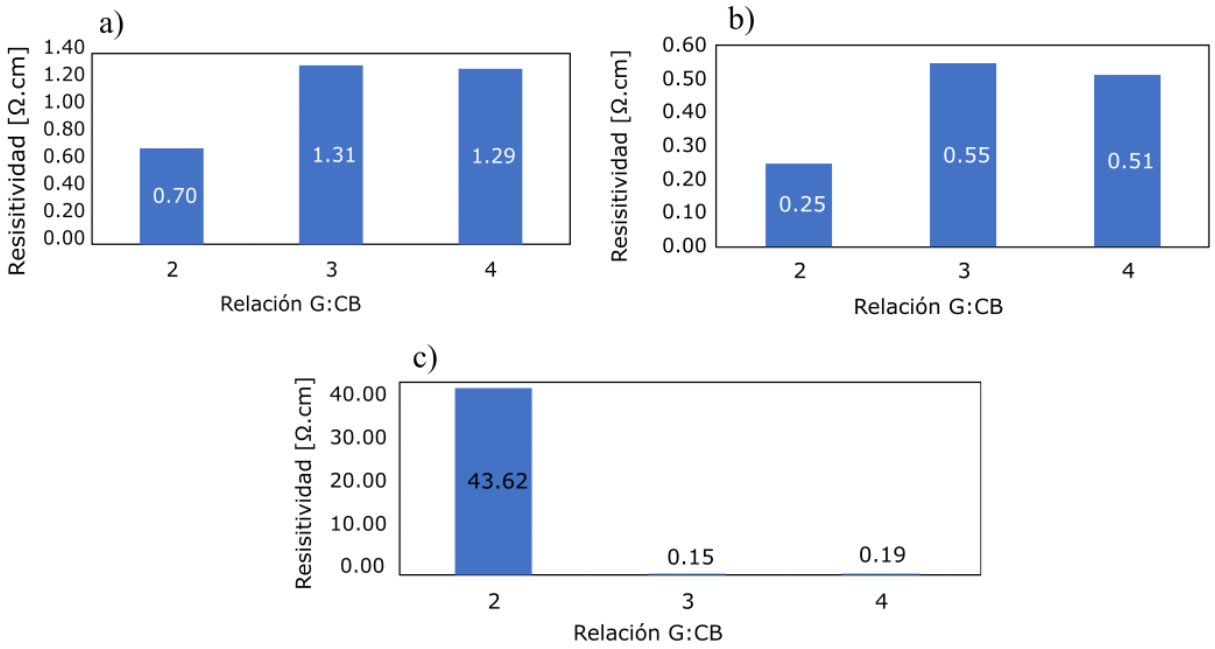


Fig 14. Resistividad de las diferentes pastas de carbono, a) formulación con 20 %C y bajo contenido de polímero, b) 20 %C con alto contenido de polímero y c) 30 %C con bajo contenido de polímero.

En la **Fig 15** se muestran las imágenes SEM tanto vista superficial como transversal de los electrodos con formulación de 30%C con bajo contenido de polímero para todas las relaciones. Se observan superficies más homogéneas, sin acumulación aparente de partículas ni defectos, y con

buena distribución del grafito y el CB. Para el caso de la relación 2:1 en la sección transversal se evidencia zonas con vacíos y discontinuidades, lo cual sugiere una compactación deficiente de la película. Estas interrupciones en el empaquetamiento dificultan la continuidad de las vías conductoras y explican el valor excepcionalmente alto de resistividad registrado para esta relación. Este comportamiento concuerda con el exceso de CB en esta formulación, que favorece la formación de clúster y reduce la cohesión entre las láminas de grafito. Por el contrario, las relaciones 3:1 y 4:1 muestran películas más compactas, con láminas de grafito más interconectadas y una distribución más equilibrada del CB, lo que favorece una red conductora continua y consistente con las resistividades más bajas obtenidas para estas formulaciones. Asimismo, los espesores medidos en los cortes transversales oscilaron entre 28 µm y 39 µm, evidenciando que la proporción G:CB y la cantidad de polímero (ver **Fig 15** y **Fig 16)** influyen directamente en el espesor y compactación de la capa.

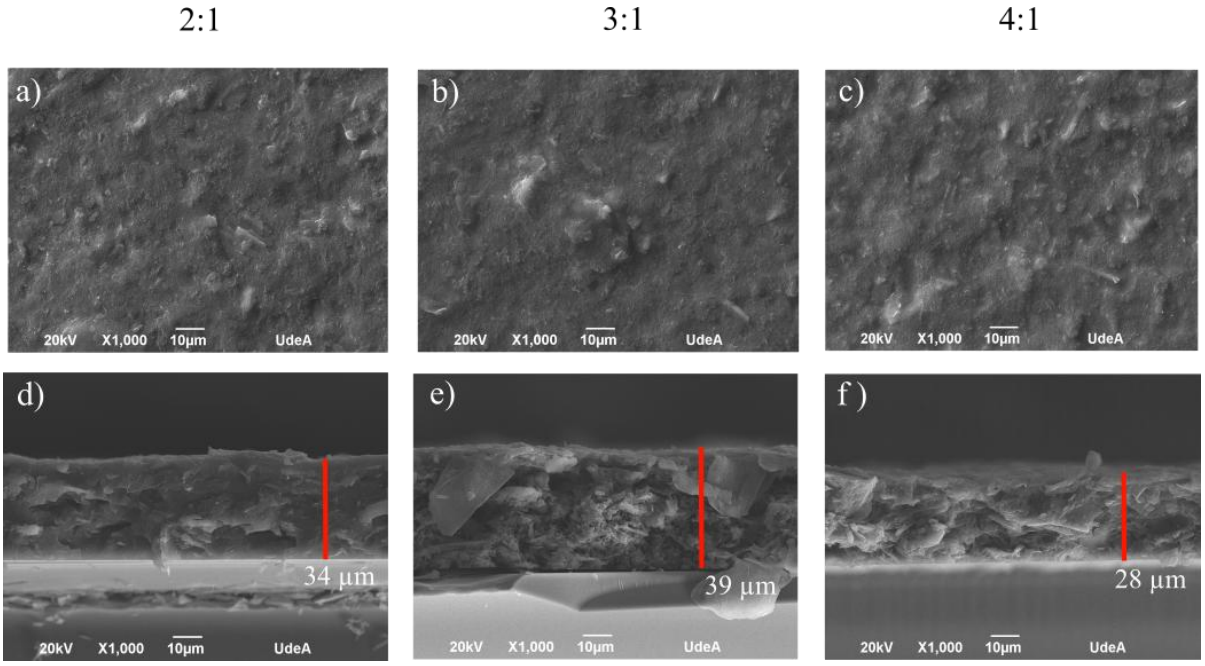


Fig 15. Micrografías SEM (fila superior: vista superior y fila inferior: sección transversal) de la formulación 30 %C con bajo %P para las distintas relaciones, a.d) 2:1, b,e) 3:1 y c,f) 4:1.

Ahora bien, como se observa en la **Fig 16,** para la formulación con 20 % de C y bajo contenido de PA presenta una microestructura con alta porosidad y vacíos tanto en la superficie como en la interfaz. Esta falta de compactación dificulta la interconexión entre las partículas de grafito y CB, reduciendo la continuidad de la red y, en consecuencia, afectando negativamente el transporte eficiente de electrones.

En cambio, al mantener el mismo porcentaje de carbono, pero incrementar la proporción de polímero, las partículas se encuentran mejor cohesionadas, dando lugar a un electrodo más compacto y de menor espesor. Esta mayor cohesión favorece el establecimiento de rutas de conducción más continuas, lo que se refleja en valores de resistividad más bajos en comparación con la formulación con bajo %P. Finalmente, la formulación con 30 % de carbono, bajo contenido de polímero y relación G:CB de 3:1 ofrece una combinación favorable entre morfología, espesor y resistividad. Su microestructura equilibrada, con láminas de grafito bien interconectadas y una distribución adecuada de CB, permite obtener una película densa y menor resistividad. Estas características la convierten en la formulación más adecuada para su posterior integración como electrodo de carbono en dispositivos PSC, especialmente por su compatibilidad con métodos de deposición en solución sobre sustratos flexibles.

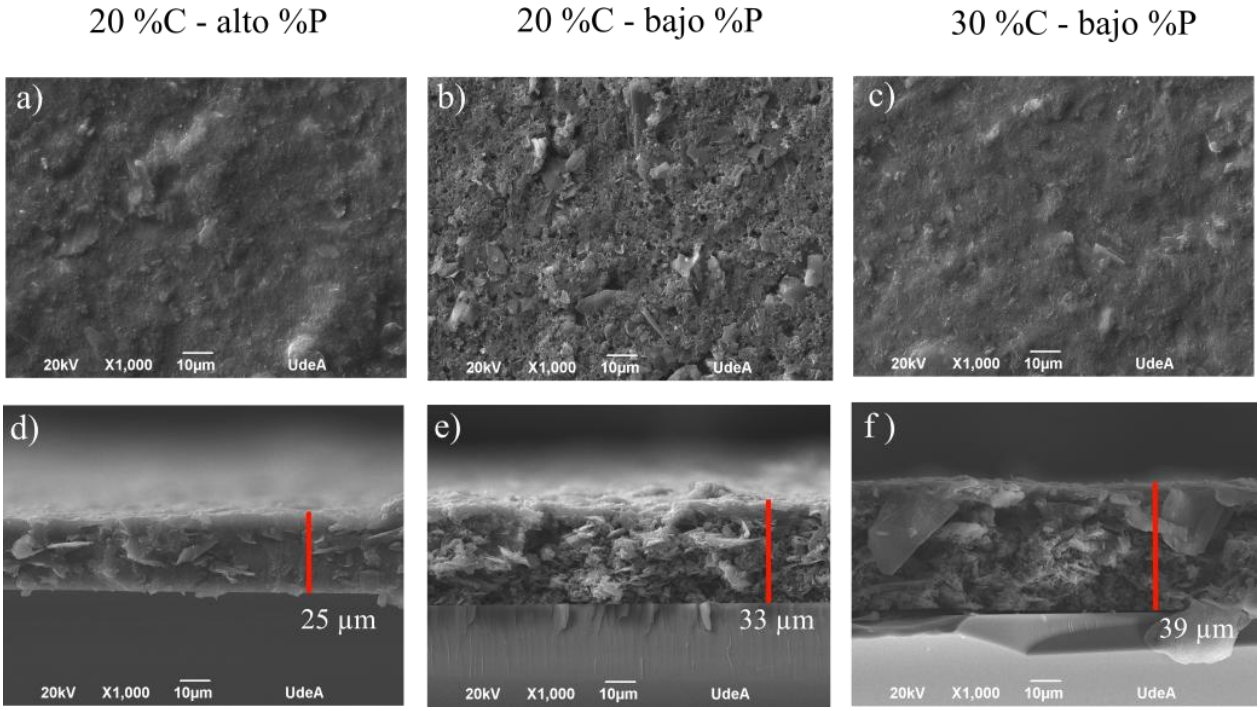


Fig 16. Micrografías SEM (fila superior: vista superior y fila inferior: sección transversal) de electrodos de carbono con relación G:CB =3:1, a,d) 20 %C – alto %P, b,e) 20 %C – bajo %P y c,f) 30 %C – bajo %P.

A continuación, con el electrodo optimizado en términos de composición y relación, se evaluó el impacto del tamaño de partícula de grafito manteniendo constante las condiciones de depósito y secado. Para ello, se varió el porcentaje de grafito nanométrico en cinco niveles (0, 25, 50 y 100%), conservando el resto micrométrico, con el fin de analizar su efecto sobre la morfología y resistividad de electrodo.

TABLA V. PORCENTAJE DE GRAFITO NANOMÉTRICO EN LAS FORMULACIONES DEL ELECTRODO.

Experimento	% de grafito nanométrico	Observación
1	0	100% micro
2	25	-
3	50	-
4	75	-
5	100	100% nano

*micro = micrométrico; **nano = nanométrico

En la **Fig 17** se observa la variación de la resistividad al variar el porcentaje de grafito nanométrico manteniendo constante la formulación base (30 %C, bajo %P, G:CB = 3:1). Los resultados mostraron que la resistividad permanece baja para 0, 25 y 50 % de grafito nanométrico (0.14, 0.20 y 0.23 Ω·cm, respectivamente), lo que indica que en este rango la red permanece continua. Sin embargo, al incrementar el contenido de grafito nanométrico a 75 y 100%, la resistividad aumenta significativamente (28.71 y 19.59 Ω·cm). Este comportamiento sugiere que, bajo estas condiciones, el grafito nanométrico no contribuye a mejorar la red conductora, posiblemente debido a su mayor área superficial y tendencia a formar aglomeraciones, lo que interrumpe las vías de conducción entre las láminas micrométricas. Por ello, la formulación más adecuada corresponde a la que emplea exclusivamente grafito micrométrico, es decir, 30 % de material carbonoso, bajo contenido de polímero y relación G:CB = 3:1, la cual presenta el valor mínimo de resistividad (0.14 Ω·cm).

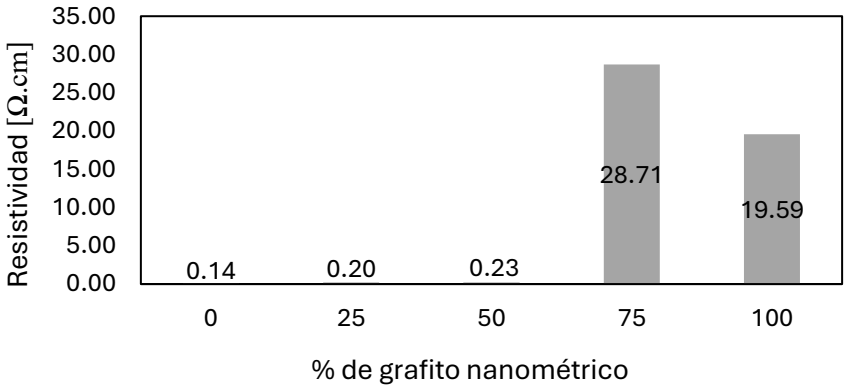


Fig 17. Resistividad en función del porcentaje de grafito nanométrico (0–100%) para la formulación 30 %C con bajo %P con G:CB de 3:1.

La micrografía FESEM de la formulación optimizada (ver **Fig 18**) evidencia que las láminas de grafito se encuentran interconectadas con las nanopartículas de negro de humo, lo que genera

buena conectividad entre partículas formando vías conductoras. Esta observación concuerda con la teoría de percolación, la cual establece que, una vez alcanzado un umbral crítico de conectividad entre las partículas, se forman redes conductoras continuas lo que incrementa la conductividad y reduce la resistividad del material [169].

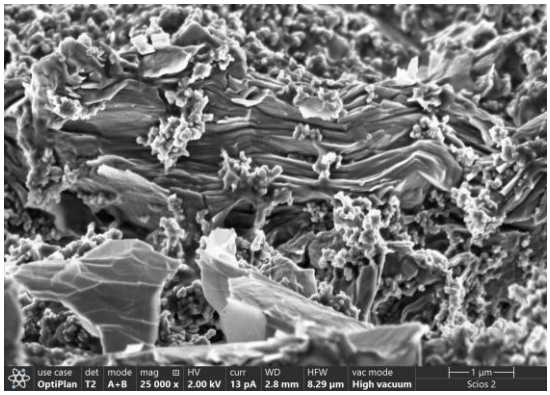


Fig 18. FESEM en vista superior a 25000x del electrodo de carbono optimizado.

Para evaluar el efecto del procesamiento, se compararon dos Blade gaps (50 y 175 µm) y dos velocidades de depósito (20 y 30 mm/s) en las formulaciones seleccionadas G:CB = 3:1 y 4:1 (30 %C, bajo %P). Como se muestra en la **Fig 19a**, se evidencia que para el gap de 50 µm no hay cambios significativos al variar la velocidad de depósito, lo que indica que bajo este gap, el volumen de pasta depositado es suficiente para mantener la continuidad de la red conductora independientemente de la velocidad empleada, sin embargo, cuando se empleó un gap de 175 µm (ver **Fig 19b**) la resistividad aumentó al incrementar la velocidad, efecto que se atribuye a que la mayor velocidad reduce el volumen de pasta depositado por unidad de tiempo, obteniendo capas más delgadas evitando la correcta conexión de las partículas conductoras [170].

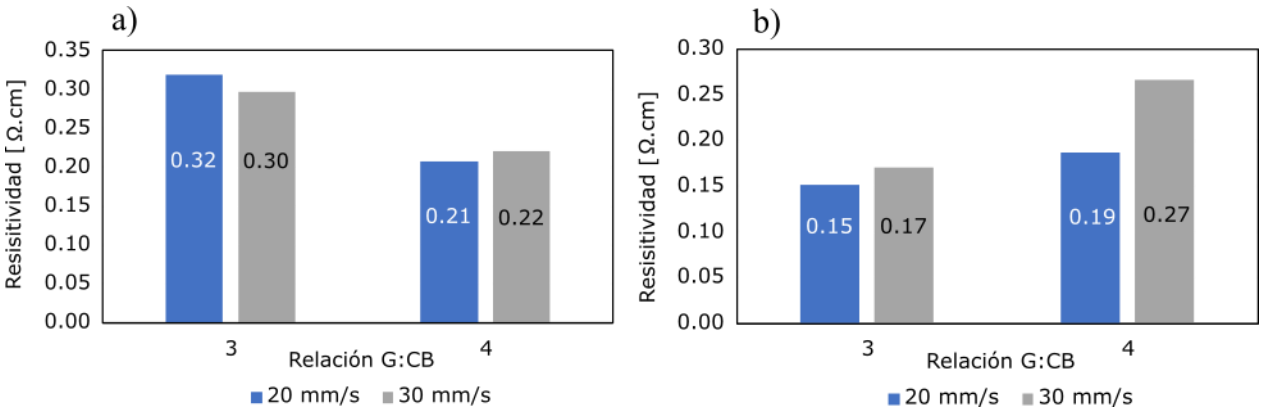


Fig 19. Resistividad en función de la relación G:CB a dos velocidades de depósito, a) con Blade gap de 50 µm y b) con Blade gap de 175 µm.

En la **Fig 20a** la superficie se observa más homogénea, con menos rugosidad y sin defectos evidentes; al aumentar la velocidad a 30 mm/s (**Fig 20b**) se evidencian poros y relieves indicativos del rápido cubrimiento durante el depósito del electrodo. En la sección transversal, se evidencia un electrodo más compacto y continuo (**Fig 20c**), mientras que en la **Fig 20d** se aprecian zonas menos densas ya que el espesor disminuye a medida que aumenta la velocidad debido a un efecto de transporte de masa inducido por la evaporación rápida en el área del menisco [171], [172]. La velocidad del secado de la película es comparable a la velocidad del recubrimiento, es decir, que la evaporación del solvente es inmediatamente a la deposición de la pasta, por tanto, la evaporación rápida podría causar espesores irregulares[173] y a su vez limita la acomodación y/o compactación de las partículas. En consecuencia, la condición de 20 mm/s favorece mejor conectividad eléctrica y es coherente con las menores resistividades reportadas en la **Fig 19b**, mientras que a 30 mm/s la película queda más delgada y menos conectada, aumentando la resistividad.

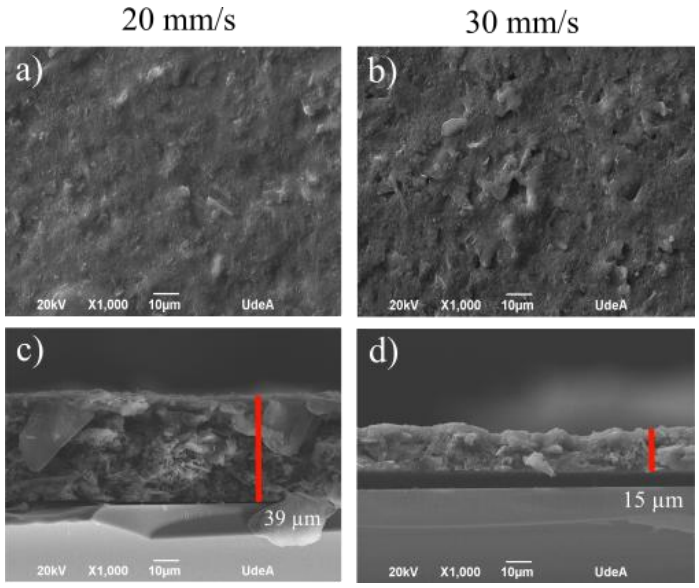


Fig 20. Micrografías SEM (fila superior: vista superior; fila inferior: sección transversal) del electrodo de carbono 30 %C – bajo %P con relación 3:1 con blade gap 175 µm, a,c) depositado a 20 mm/s y b,d) 30 mm/s.

6.2. Electrodo de carbono basado en PMMA

Ahora, el electrodo basado en PMMA y con base en la experimentación previa del grupo [174], se formularon y evaluaron pastas carbono variando G:CB de 1 a 4, el contenido de material carbonoso (11.6–20 %) y el % de polímero (1.5–7 %). Estas variaciones permitieron estudiar la influencia de la composición sobre la conductividad, la morfología, viscosidad y propiedades

mecánicas de las formulaciones. Los resultados evidenciaron una disminución progresiva de la resistividad disminuyó al incrementar la cantidad de grafito en la pasta, específicamente en las relaciones 3:1 y 4:1. En particular, la formulación 4:1 con 11.5 % de material carbonoso alcanzó una resistividad de 0.078 Ω·cm mientras que la relación 3:1 obtuvo un valor de 0.089 Ω·cm, atribuido a una red conductora más efectiva entre grafito y CB en la matriz de PMMA. Este comportamiento concuerda con lo reportado en otros trabajos [20], [175] donde a mayor contenido de grafito mejora significativamente la conductividad dentro de la pasta al reducir la distancia entre las partículas conductoras y establecer trayectorias continuas para el transporte de carga.

El análisis morfológico mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) reportada del trabajo citado, se aprecia que a medida que se aumenta la relación se produce una aglomeración de las partículas de G con menor cantidad de partículas de CB, lo que favorece la conductividad de las películas generando caminos conductores para el transporte electrónico aumentando la movilidad de portadores de carga dentro del electrodo; así mismo, a bajas relaciones (1:1 y 2:1) se observaron mayores aglomeraciones predominantes de partículas de CB presentando mayor recorrido de conducción entre las partículas de G afectando la conductividad. Los datos completos de la formulación, depósito y mediciones se encuentran en la referencia.

En cuanto al comportamiento reológico de las pastas de carbono empleadas en este trabajo fue previamente reportado por el grupo de investigación [174] correspondiente a la misma formulación utilizada en el presente estudio. En dicha publicación se evidencio que las pastas de carbono exhibieron un comportamiento pseudoplástico no newtoniano en todas las formulaciones, es decir la viscosidad disminuyó progresivamente con el aumento de la velocidad de cizallamiento, lo cual indica un comportamiento típico de las tintas o pastas conductoras. Este efecto se debe a la desagregación temporal de las partículas de carbono bajo esfuerzo mecánico, que facilita el flujo y mejora la procesabilidad. Los valores de viscosidad reportados en [174] se ubicaron en el rango de 10^0 a 10^1 Pa·s, confirmando su adecuada fluidez para ser depositadas mediante técnicas de doctor blade y screen-printing, donde se requiere una viscosidad moderada que asegure tanto un recubrimiento uniforme y homogéneo.

6.3. Estabilidad mecánica y protección superficial de los electrodos de carbonos

Una vez optimizada la formulación para ambos tipos de electrodos, se evaluó la respuesta frente a la humedad mediante la medición del ángulo de contacto. Esta prueba proporcionó un

análisis comparativo de la humectabilidad de una gota de agua en la superficie de cada electrodo, como se ilustra en la **Fig 21** en donde se observa que los dos electrodos presentan buena hidrofobicidad ya que la pasta no se extiende sobre el sustrato y presenta un ángulo de contacto de a 92.6° para la pasta de PA y 100.6° para la pasta de PMMA [176]; este resultado indica que los electrodos a base de carbono ofrecen buena protección cuando son sometidos a condiciones reales de operación donde la humedad es un factor crucial. El electrodo con PMMA presenta una mayor repulsión frente a la humedad ambiental, lo que reduce de forma más efectiva la interacción entre la perovskita y el agua.

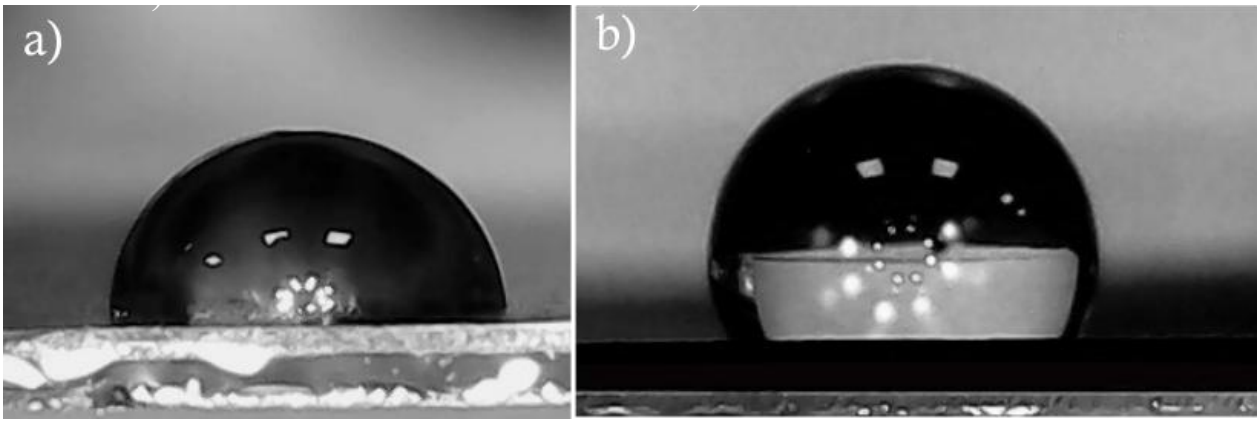


Fig 21. Angulo de contacto, a) pasta de PA y b) pasta de PMMA.

En paralelo, se realizó un ensayo de flexión cíclica (0 – 6000 ciclos) y se registró la evaluación de la resistividad en función del número de ciclos comparando las relaciones G:CB de 3 y 4 para el electrodo basado en PA y todas las relaciones para otro electrodo. En la **Fig 22a** se observa que para el electrodo con PA la muestra con relación de G:CB de 3 mantiene una resistividad casi constante a lo largo de los 6000 ciclos de flexión, lo que evidencia una estabilidad mecánica y continuidad de la red conductora, en contraste, para la formulación 4:1 presenta valores más altos de resistividad con altas variaciones con el número de ciclos. En el electrodo de PA, las micrografías pos-flexión no muestran micro fisuras superficiales en las muestras (Ver **Fig 23**). Para el electrodo de PMMA (**Fig 22b**), todas la relaciones exhiben cambios pequeños de resistividad con los ciclos; no obstante, las relaciones con mayor contenido de grafito (3 y 4) conservan las menores resistividades en todo el rango evaluado, siendo la relación 4 la más baja. De acuerdo con la literatura y las micrografías SEM del material suplementario [174], durante el secado y la flexión pueden generarse micro fisuras superficiales que no interrumpen la continuidad de la red conductora, por lo que el impacto en la resistividad es mínimo. En conclusión, los resultados

señalan que, en sustratos flexibles, la relación 3:1 es la más adecuada para el electrodo de PA mientras que la 4:1es la óptima para el electrodo de PMMA.

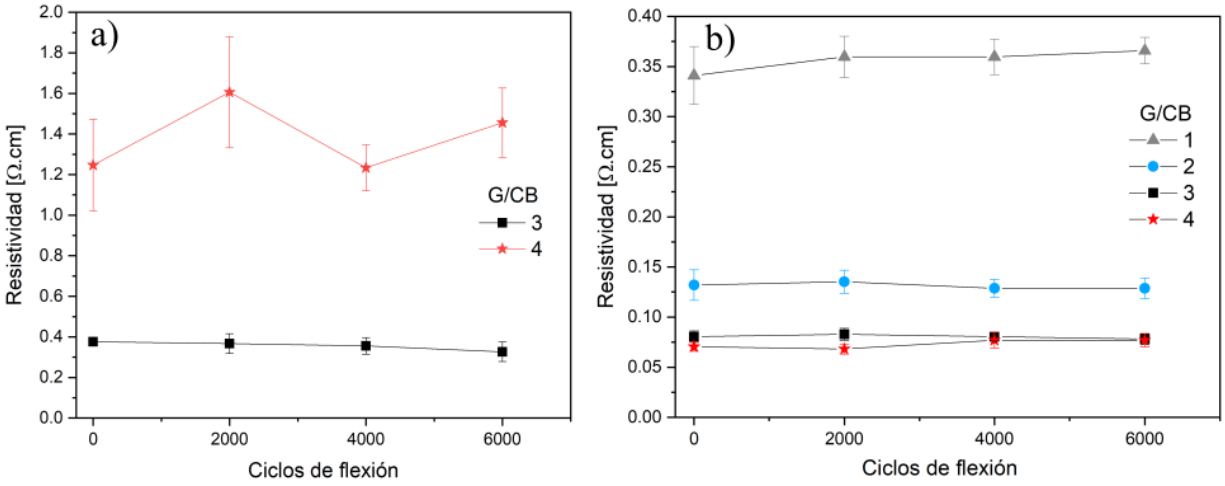


Fig 22. Cambios de la resistividad durante diferentes ciclos de flexión para los diferentes electrodos fabricados, a) electrodo de PA y b) electrodo de PMMA.

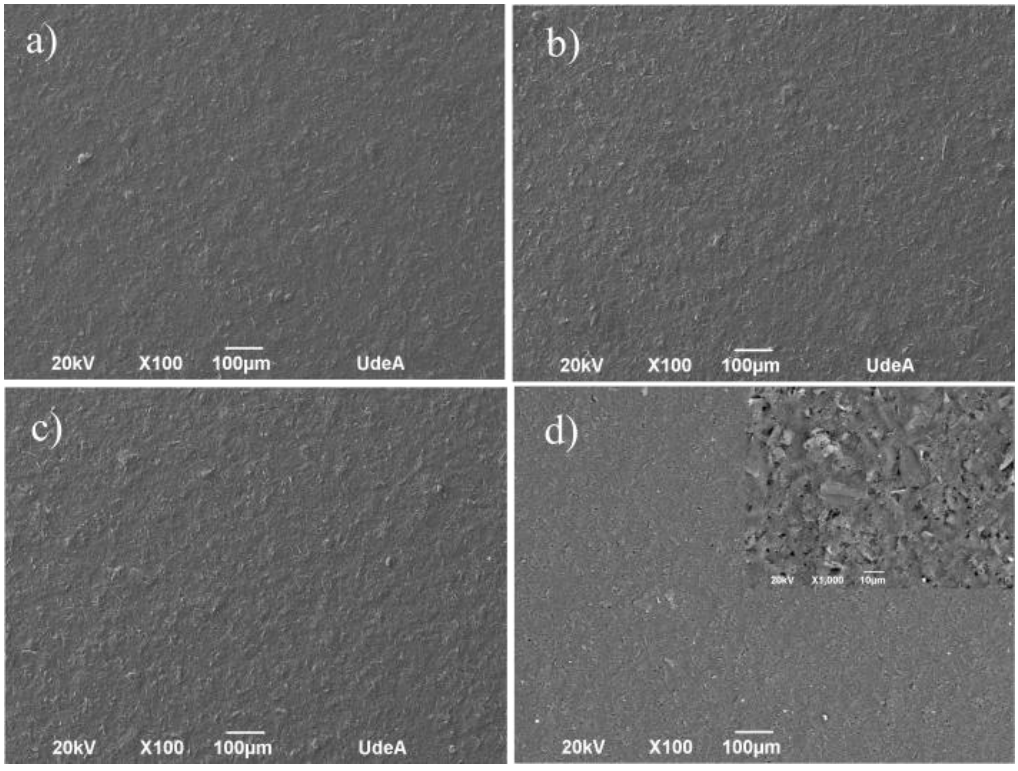


Fig 23. Imágenes SEM de electrodos de carbono de PA (G:CB=3:1) antes y después del ensayo de flexión, a) 0 ciclos, b) 2000 ciclos, c) 4000 ciclos y d) 6000 ciclos.

6.4. *Interfaz ITO/ carbono e implementación de intercapa conductora en arquitectura p-i-n.*

Para analizar la naturaleza de contacto en la interfaz se realizaron mediciones de curva I-V en oscuridad para distintas configuraciones. A diferencia de la sonda de 4 puntas que cuantifica únicamente la resistencia en lámina, pero no la resistencia de contacto en la interfaz. Estos resultados proporcionan indicios sobre la naturaleza del contacto, sugiriendo si tiende a ser óhmico o schottky, lo cual es clave para entender el comportamiento eléctrico del dispositivo y su posible influencia en el rendimiento general de la celda. Se probaron las configuraciones ITO/Ag, ITO/C con el fin de analizar la resistencia de contacto entre estos materiales. Como se muestra en la **Fig 24**, la configuración con electrodo de plata presenta una pendiente más pronunciada, lo que indica una tendencia a la formación de un contacto óhmico, es decir, los portadores de carga cruzan rápidamente que la interfaz no impone resistencia [177], mientras que la configuración con electrodo de carbono muestra una pendiente notablemente menor, lo que sugiere la presencia de contacto schottky [178]. Durante el desarrollo de esta investigación se identificó la necesidad de introducir una intercapa en la arquitectura p-i-n, ubicada entre la ETL y el CE, debido a la deficiencia de contacto eléctrico entre estos dos materiales, con el fin de mejorar la extracción de portadores y reducir la recombinación interfacial. Esta decisión se fundamentó en el trabajo de Tino et al. [155], quien, hasta el momento de la ejecución de esta tesis, había sido el único en demostrar experimentalmente la importancia de esta intercapa empleando una capa de PEDOT:PSS entre el SnO_2 depositado por ALD, lo que evidenció un aumento significativo tanto en la eficiencia fotovoltaica como en la estabilidad operativa. En concordancia con dicho hallazgo, la incorporación de PEDOT:PSS en este trabajo permitió optimizar la alineación de bandas y obtener un contacto óhmico más eficiente entre el ETL y el CE.

Para mejorar el contacto interfacial se incorporó una intercapa conductora de PEDOT:PSS (PEDOT) y se compararon tres diluciones: ITO/Pedot1:5, ITO/Pedot1:10 e ITO/Pedot1:15, las cuales sus pendiente son mayores respecto a la pendiente de ITO/C, por ente mejora la conducción de los portadores de carga. En la **TABLA VI** se evidencias los valores de las pendientes y resistencia calculados mediante la Ecuación 1. Los valores obtenidos demuestran que la incorporación de la intercapa de Pedot con diluciones 1:10 y 1:15 aumenta la pendiente respecto a ITO/C indicando mejor acoplamiento eléctrico; sin embargo con la dilución 1:5 se evidencia

corrientes casi nulas y aun con el electrodo de carbono la pendiente permanece debajo de ITO/C, evidenciando una resistencia elevada por tanto, la intercapa de PEDOT:PSS optimiza el contacto solo para diluciones adecuadas, siendo 1:10 la condición con mejor desempeño interfacial dentro del conjunto evaluado.

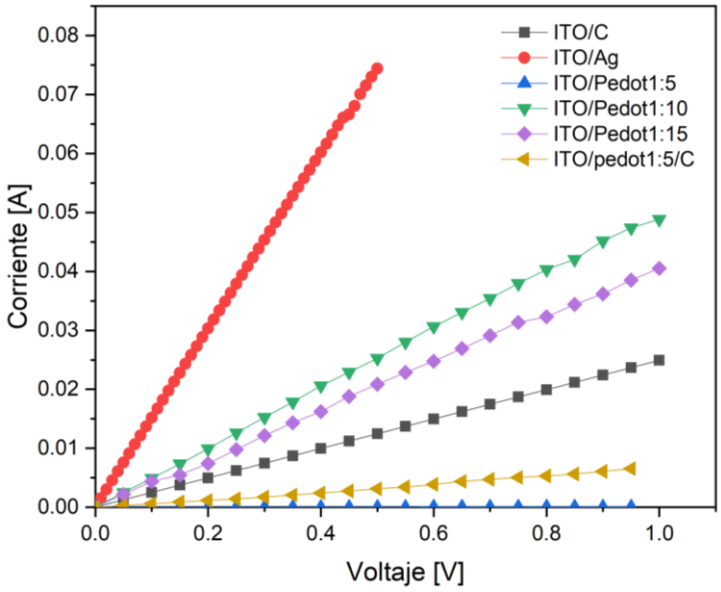


Fig 24. Curvas I-V en oscuridad de diferentes configuraciones.

TABLA VI. VALORES DE LA PENDIENTE Y RESISTENCIA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES.

Configuración	**Pendiente [A/V]**	**Resistencia [Ω]**
ITO/Ag	0.149 ± 0.00028	6.71
ITO/C	0.025 ± 0.000006	40
ITO/Pedot1:5	$0.0000014 \pm 3.1 \times 10^{-9}$	714285.7
ITO/Pedot1:10	0.049 ± 0.00030	20.41
ITO/Pedot1:15	0.041 ± 0.00031	24.39
ITO/Pedot1:5/C	0.007 ± 0.000097	142.86

6.5. Dispositivos fabricados con arquitectura invertida (p-i-n)

Se evaluó el efecto de la concentración de PCBM en 16 mg/mL (referencia) y 32 mg/mL en los dispositivos que presenta la siguiente configuración ITO/NiOx/MAPbI3/PCBM/C. Los resultados de los parámetros fotovoltaicos del conjunto de celdas (lote) como se aprecia en la **Fig 25a,** el incremento de la concentración del PCBM desplaza hacia menores densidades de corriente y se observan descensos en Voc, FF y PCE respecto a 16 mg/mL. Este comportamiento es atribuible

a una capa de PCBM más gruesa (mayor concentración → mayor espesor), incrementa la resistencia de transporte, limitando la extracción de electrones, por ende, el desempeño del dispositivo [179].

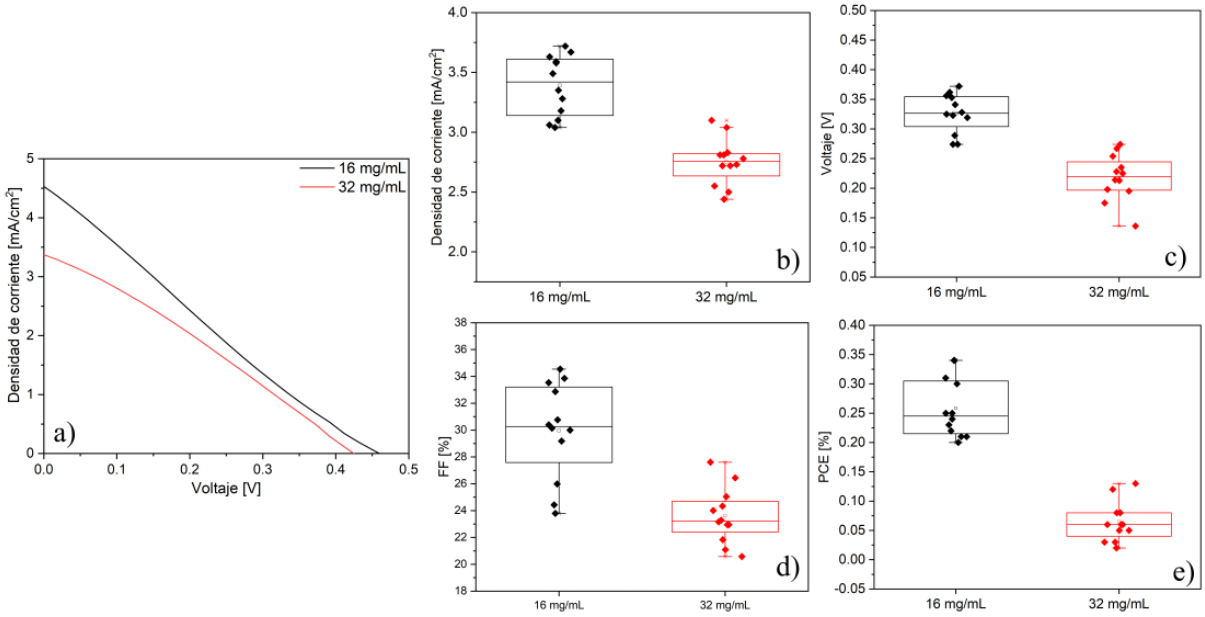
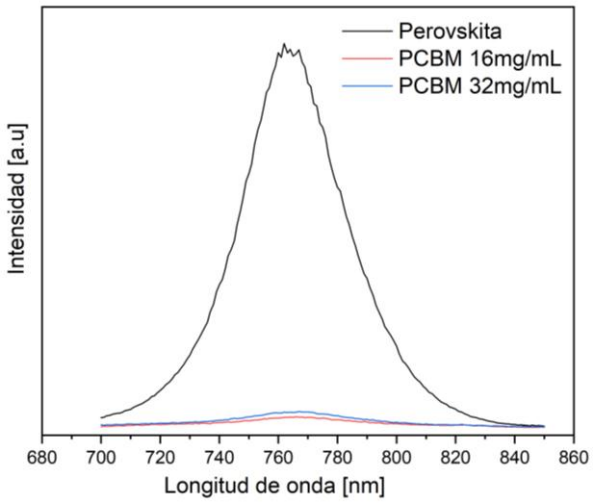


Fig 25. Parámetros fotovoltaicos comparativos entre celda solar pin con PCBM con concentración de 16 mg/mL y 32 mg/mL, a) curvas IV, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%).

De igual forma, se evaluó mediante fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) (**Fig 26**) la capa ETL empleando dos concentraciones. Se observó un cambio ligero en la intensidad del PL, lo que sugiere comportamientos de extracción de carga comparables; por tanto, ambas concentraciones son viables para su implementación, sin embargo, cuando el PCBM es más grueso actúa como aislante. Por ello, aun sin cambio significativo en el PL, el PCE disminuye para una concentración más alta como se observa en la **Fig 25.** Con base en estos resultados la concentración optima de PCBM es 16mg/mL.



Muestra	Espesor (nm)
PVKT	284 ± 7.3
PCBM 16 mg/mL	54.9 ± 1.2
PCBM 32 mg/mL	90.5 ± 6.7

Fig 26. Espectro de fotoluminiscencia para $MAPbI_3$ vs PCBM depositado mediante spin coated a diferentes concentraciones, junto con los espesores medidos de cada muestra obtenidos mediante perfilometría.

En la **Fig 27** se comparan las celdas o dispositivos fabricados con PCBM (ITO/NiOx/MAPbI3/PCBM/C) depositado a 2000 rpm y 1000 rpm con aceleración de 1000 rpm/s en ambos casos frente a la referencia (v: 2000 rpm y a: 2000 rpm/s). Al reducir la velocidad, el espesor del PCBM aumenta (ver **Fig 28**) y se observa una disminución de la densidad de corriente, Voc, FF y PCE. Esto indica limitaciones de transporte de cargas (mayor resistencia).

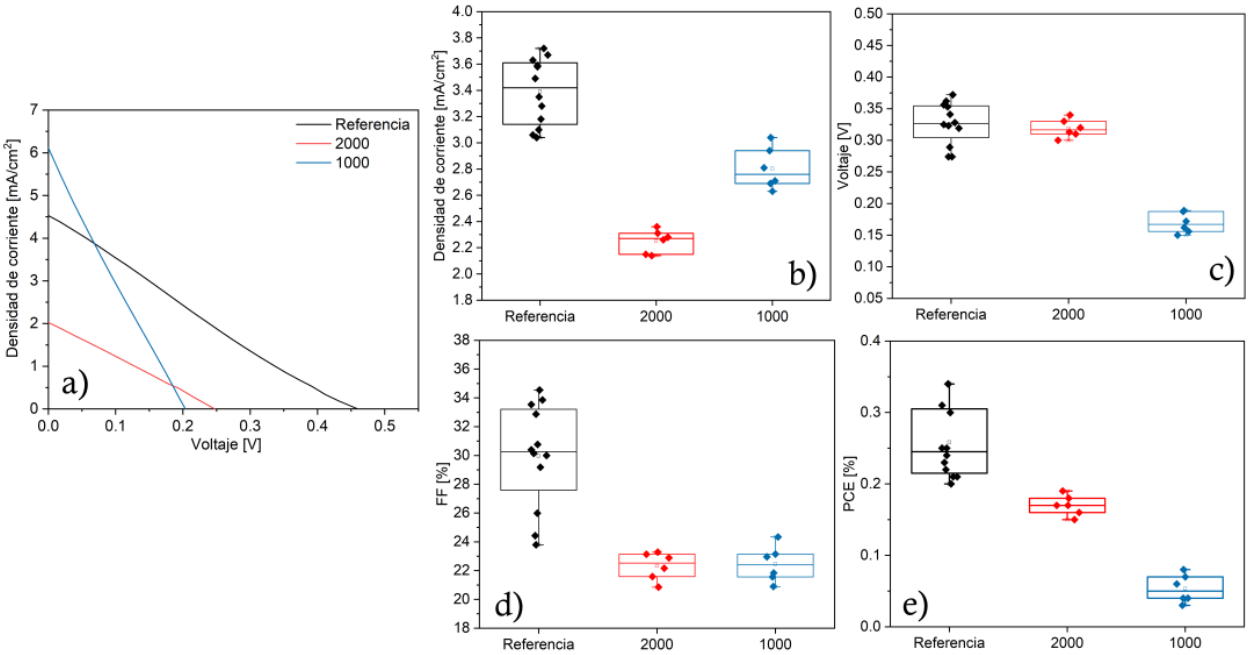
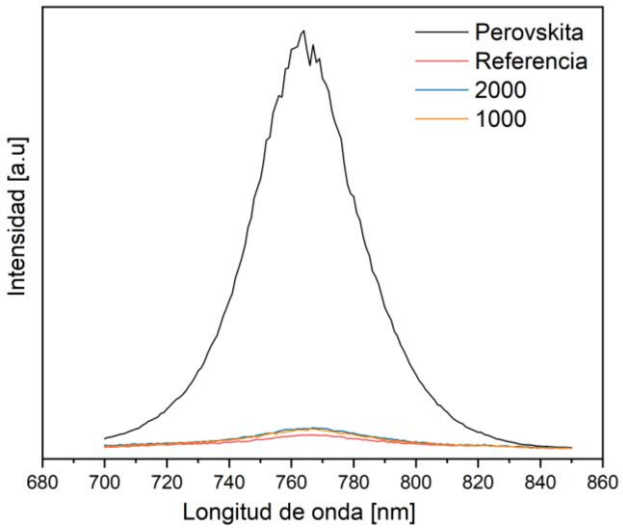


Fig 27. Parámetros fotovoltaicos comparativos entre la celdas de referencia y los diferentes diluciones, a) curvas IV, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%).

Asimismo, se evaluó mediante fotoluminiscencia la capa ETL a diferentes condiciones de velocidad del *spin coating*. Estas condiciones se variaron con el fin de determinar la velocidad que permitiera obtener el mayor quenching asociado a procesos que disminuyen la cantidad de emisión liberada por las cargas excitadas de la perovskita debido a la iluminación inicial absorbida. Como se evidencia en la **Fig 28**. Se determinó que la mejor condición se logra con las condiciones de referencia ya que se logra identificar un mayor *quenching* en comparación con los otros parámetros de procesamiento.



Muestra	Espesor (nm)
PVKT	284 ± 7.3
Ref PCBM	54.9 ± 1.2
2000	85.1 ± 5.4
1000	99.4 ± 3.8

Fig 28. Espectro de fotoluminiscencia para MAPbI3 vs PCBM depositado mediante spin coated a diferentes condiciones de deposición, junto con los espesores medidos de cada muestra obtenidos mediante perfilometría.

A partir de estos resultados en la interfaz, se fabricaron dispositivos con la siguiente estructura ITO/NiOx/MAPbI3/PCBM/Rodamina/Ag denominada referencia y, adicionalmente se realizaron dispositivos sustituyendo la capa de rodamina por PEDOT:PSS con diluciones de 1:5, 1:10 y 1:15 en metanol. La **Fig 29** muestra que al sustituir la capa de rodamina por PEDOT con 1:5 incrementa la corriente (20.87 mA/cm^2) respecto a la referencia (19.21 mA/cm^2) debido a que mejora el paso de las cargas hacia el electrodo posterior. El voltaje disminuye levemente al aumentar la dilución, aunque sin diferencias marcadas; este parámetro está relacionado a un adecuado alineamiento de bandas, el cual, a su vez, está ligado a la función trabajo de los materiales que compone la celda solar. Así mismo se observa que disminuye el FF, por lo que el PCE esta ligeramente por debajo de la referencia. Al incrementar la dilución a 1:10 y 1:15 caen Voc y FF (este último alrededor del 50%), lo que sugiere a mayor resistencia y/o perdida por recombinación

asociadas a una conductividad insuficiente y a un contacto interfacial más débil debido a que está muy diluido. Finalmente, la eficiencia depende de los tres parámetros anteriormente mencionados, por eso cambia cuando se modifica la intercapa. En conclusión, la referencia ofrece el mejor PCE (13.37%), mientras que 1:5 es la óptima dentro de las diluciones probadas con 12.21%, para 1:10 y 1:15 se obtienen 9.26% y 8.89% respectivamente.

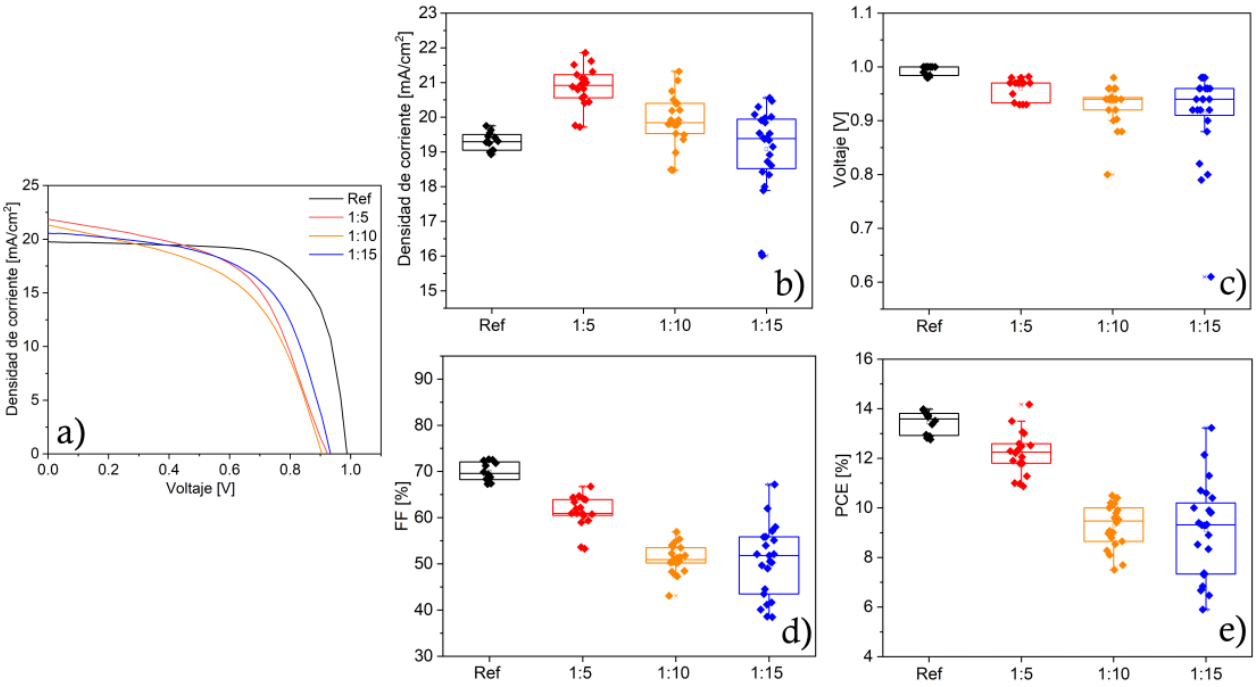
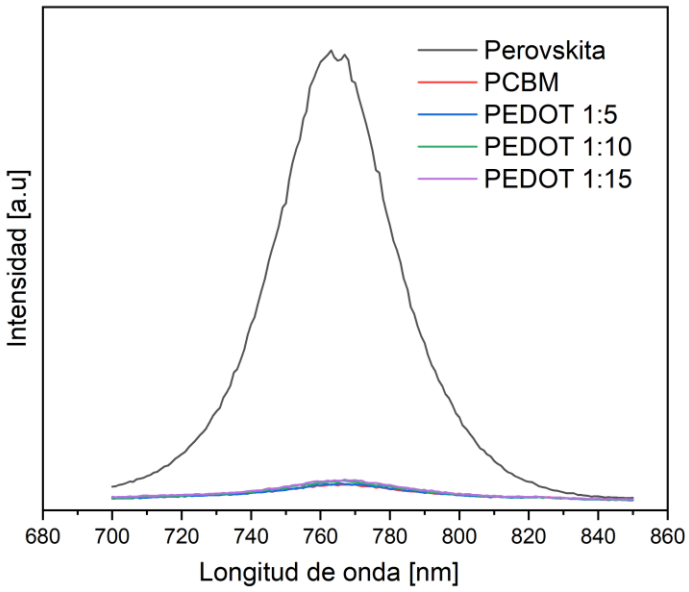


Fig 29. Parámetros fotovoltaicos comparativos entre la celdas de referencia y los diferentes diluciones a) densidad de corriente (mA/cm^2), b). voltaje (V), c). FF (%) y d). PCE (%).

Así mismo, se evaluó el efecto de las intercapas las de PEDOT con sus diferentes diluciones mediante fotoluminiscencia de la perovskita. El objetivo fue verificar el apagamiento (quenching) de la emisión liberada de las cargas excitadas de la perovskita, es decir, la disminución de la intensidad cuando la capa selectiva (ETL) o intercapa extrae los electrones antes que se recombinen; por tanto, es un indicador de la transferencia/extracción de carga eficiente de la perovskita hacia la ETL. En los espectros mostrados en la **Fig 30** tanto el PCBM como las diluciones de PEDOT muestran un quenching muy similar, lo que significa que en todos los casos se logra una buena extracción de carga desde la perovskita. En otras palabras, un mayor quenching implica que los portadores (electrones o huecos) se transfieren de manera eficaz, reduciendo la recombinación [180], sin embargo, esta medida por sí sola no predice la eficiencia del dispositivo ya que las diferencias del desempeño también dependen de la conductividad y/o contacto de las capas.



Muestra	Espesor (nm)
PVKT	283.4 ± 3.7
PCBM	55.4 ± 7.7
Pedot 1:5	31.2 ± 11.8
Pedot 1:10	19.9 ± 0.3
Pedot 1:15	17.8 ± 2.4

Fig 30. Espectro de fotoluminiscencia MAPbI3, PCBM y las diferentes diluciones de PEDOT: PSS depositados mediante spin coated, junto con los espesores medidos de cada muestra obtenidos mediante perfilometría.

Seguidamente, se fabricó un lote con la arquitectura ITO/NiOx/$MAPbI_3$/PCBM/Rodamina/PA y, después, se sustituyó la intercapa de rodamina por PEDOT:PSS en 1:5, 1:10, 1:15 para comparar su efecto en la extracción de electrones y el rendimiento de los dispositivo, manteniendo constantes las demás condiciones de proceso. En la **Fig 31** se aprecia que el PEDOT 1:5 maximiza Jsc (6.01 mA/cm^2) frente a la referencia (2.2 mA/cm^2); sin embargo, este valor sigue por debajo del obtenido con electrodo metálico, porque el electrodo de carbono tiene menor conductividad que la plata. Además, el espesor del electrodo de Ag es de aproximadamente 100 nm mientras que para el carbono es de aproximadamente 30 µm, de modo que los portadores de carga recorren una distancia mayor para salir al circuito externo. Aun así, el CE presenta resistividad adecuada para usarse como electrodo superior. Con PEDOT 1:5 también mejora el FF y, por tanto, aumenta la eficiencia, mientras que la rodamina entrega los valores más bajos porque no genera el adecuado contacto como con el electrodo de Ag [166]; con el electrodo de carbono se forman puntos de contacto y no una unión completa entre las capas (ver **Fig 20c**). Esto sugiere que la rodamina actúa como barrera eléctrica limitando la transferencia de electrones hacia el electrodo. En cambio, el PEDOT aun sin ser un material selectivo del lado catódico mejora la interfaz PCBM/carbono probablemente debido a mejor contacto, es decir, disminución de la resistencia de contacto, relleno de micro agujeros (*pin-holes)* sobre el PCBM o reducción de defectos interfaciales que propician la recombinación. Esto va en la línea de Tino

Lukas et al. [155] quienes muestran que en dispositivos p-i-n con carbono necesitan multicapas de extracción con el fin de compatibilizar la selectividad del transporte; de lo contrario, la PCE se limita por recombinación interfacial. Además, la eficiencia baja al diluir más (1:5, 1:10, 1:15), lo que sugiere que capas demasiado delgadas presentan pinholes, sube la recombinación y cae el FF. En conclusión, la dilución 1:5 ofrece el mejor PCE (máx 1.6%) dentro de las diluciones probadas.

Los valores de eficiencia obtenidos son inferiores a los reportados en la literatura que emplean estrategias de ingeniería interfacial [22], [155], [156]. Babu *et al.* [22], fabricaron dispositivos flexibles incorporando una capa amortiguadora de cromo depositada por evaporación, alcanzado eficiencias de 15.18 %. De manera similar, Lukas *et al.* [155], reportaron dispositivos rígidos con una intercapa de PEDOT:PSS con eficiencias de 16.1 %. Asimismo, Jiao y colaboradores [156] emplearon una bicapa intermedia de C_{60}/SnO_x (C_{60} evaporada y SnO_x depositada mediante ALD), obteniendo un PCE de 21.1%.

No obstante, en todos estos casos el proceso de fabricación incluye etapas que no corresponden a un esquema completamente procesado en solución. El cromo y el C_{60} son depositados por evaporación al vacío, mientras que el SnO_x se deposita mediante ALD, lo que implica procesos de alto vacío. En este contexto, los trabajos disponibles para arquitectura p-i-n con electrodos de carbono son limitados y ninguno corresponde a dispositivos completamente procesados en solución, lo que diferencia el enfoque metodológico del presente estudio.

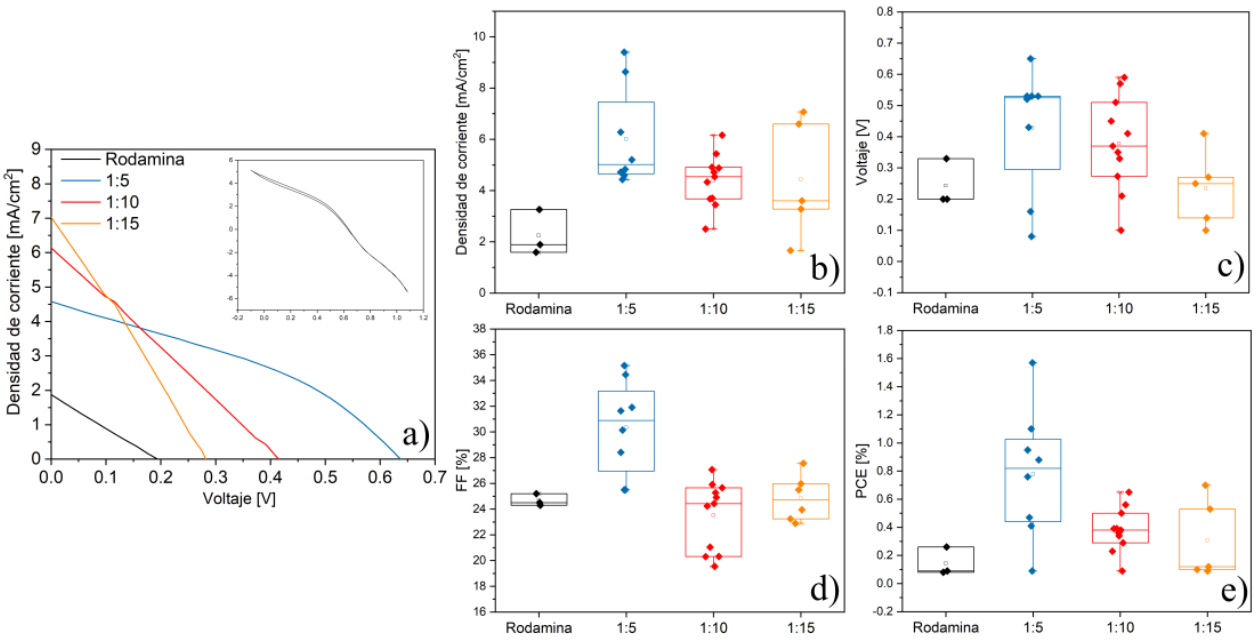
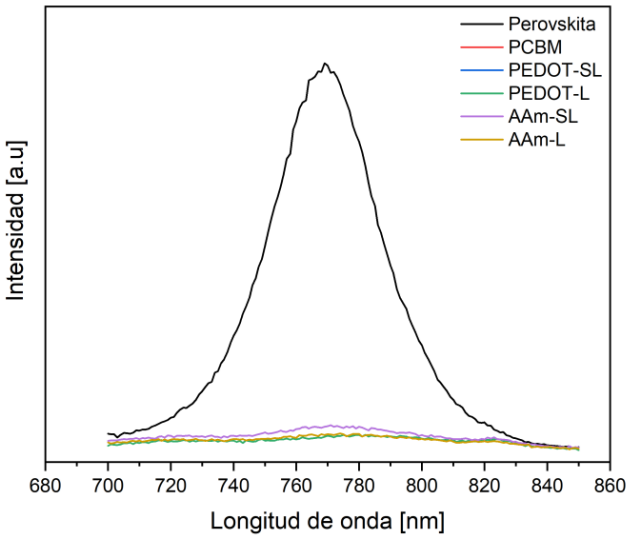


Fig 31. Parámetros fotovoltaicos comparativos entre la celdas de referencia y los diferentes diluciones a) curvas IV, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%).

Finalmente, en la **Fig 31a** se aprecia la curva con forma de S (histéresis invertida), atribuida a acumulación iónica y recombinación interfacial [181]–[183]. Este comportamiento disminuye de manera significativa el FF y la eficiencia del dispositivo. Para mitigarlo, es viable emplear multicapas de extracción que modulan la función de trabajo y mejoran el alineamiento de bandas; con ello, la distorsión disminuye o desaparece y aumentan la eficiencia y estabilidad [155]. Buscando mejorar el contacto interfacial y evitar la distorsión de la curva, se evaluó el manejo del PEDOT (comercial y con copolímero disuelto en acrilamida, AAm) sin y con liofilización. En la **Fig 32** se evidencia que todos los materiales tienen un quenching parecido, es decir, cualquiera de estas intercapas funciona como ETL. Además, la diferencia entre liofilizar o no liofilizar casi no se nota en el PL.



Muestra	Espesor (nm)
PVKT	296 ± 0.6
PCBM	51.4 ± 1.7
Comercial sin Liofilizar	31.6 ± 5.2
Comercial Liofilizado	31.9 ± 2.1
AAm sin Liofilizar	16.1 ± 4.0
AAm Liofilizado	15.9 ± 3.5

Fig 32. Espectro de fotoluminiscencia MAPbI3, PCBM y las diluciones de PEDOT: PSS y Copolímero de AAm depositados mediante spin coated, junto con los espesores medidos de cada muestra obtenidos mediante perfilometría.

En la **Fig 33** se compara el desempeño de los dispositivos con PEDOT y AAm, sin liofilizar (SL) y liofilizados (L), en la configuración ITO/NiOx/MAPbI$_3$/PCBM/PEDOT/PA. Los resultados muestran que el PEDOT-SL presenta los mejores resultados de Jsc, Voc, FF y PCE. Por el contrario, las muestras liofilizadas exhiben los valores más bajos de los parámetros fotovoltaicos, con eficiencias cercanas a 0%, por lo que se descartan de ser empleadas. Así mismo, la muestra con el copolímero de AAm-SL presenta un rendimiento inferior al del Pedot-SL. En ambos casos

con liofilización, el resultado fue el mismo, no se logró una dispersión homogénea (**Fig 34**). En cambio, sin liofilizar el material se mantiene más estable y dispersa mejor. Como hipótesis de trabajo, el agua presente en la formulación forma parte del equilibrio químico del material; al retirarla por liofilización, ese equilibrio se desajusta y la redisolución en metanol pierde estabilidad, dejando soluciones heterogéneas. En términos del dispositivo, esa falta de homogeneidad se traduce en películas menos continuas y, por tanto, contactos más resistivos y más sitios interfaciales activos, lo cual no ayuda a eliminar la curva con forma de S descrita anteriormente. Por ello, se empleó la condición sin liofilizar del PEDOT:PSS, que ofrece valores más altos de los parámetros fotovoltaicos, es estable la solución y es la condición que se adopta.

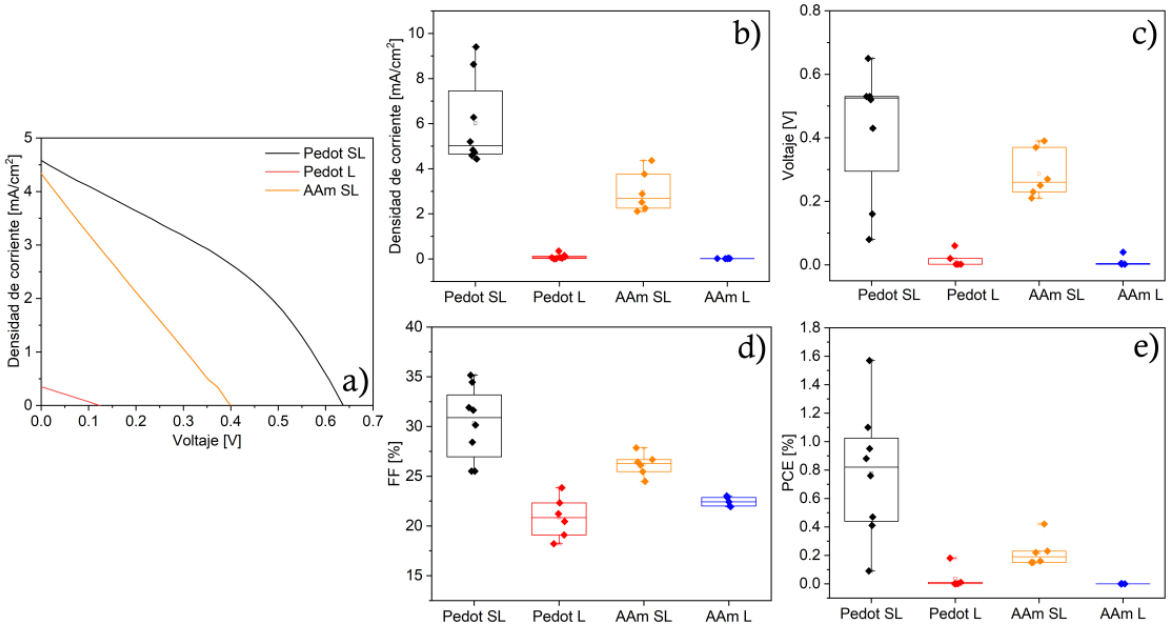


Fig 33. Parámetros fotovoltaicos comparativos de los dispositivos con y sin liofilización a) curvas IV, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%).

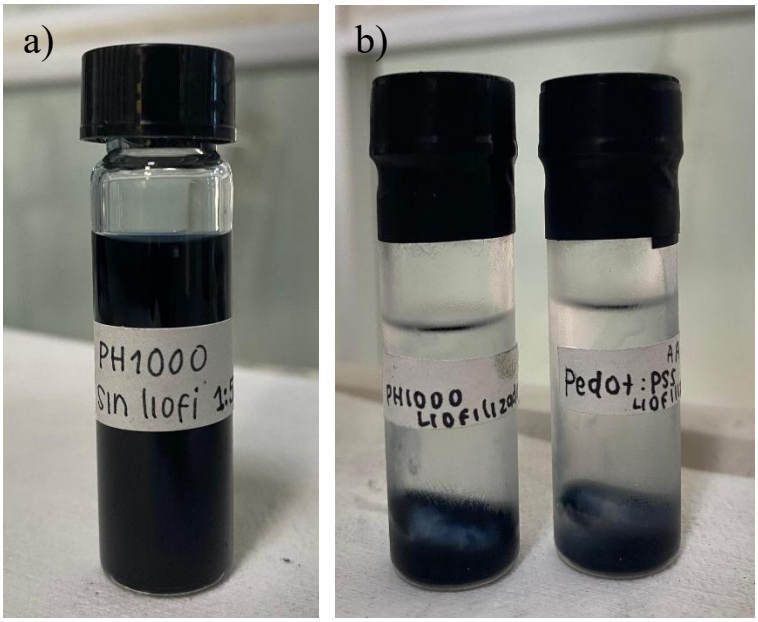


Fig 34. a) dilución de Pedot 1:5 en metanol sin liofilización y b) liofilización de Pedot 1:5 y Pedot-co-AAm en metanol.

Finalmente, se fabricaron dispositivos flexibles empleando las condiciones optimizadas PCBM: 16 mg/ml y PEDOT 1:5 sin liofilizar. Se evaluaron dos electrodos (Ag y PA) y dos perovskitas $MAPbI_3$ y $FAPbI_3$ (Ver **Fig 35**). La configuración base fue PET/ITO/NiOx/ ($MAPbI_3$ o $FAPbI_3$) /PCBM/PEDOT1:5/ (Ag o C).

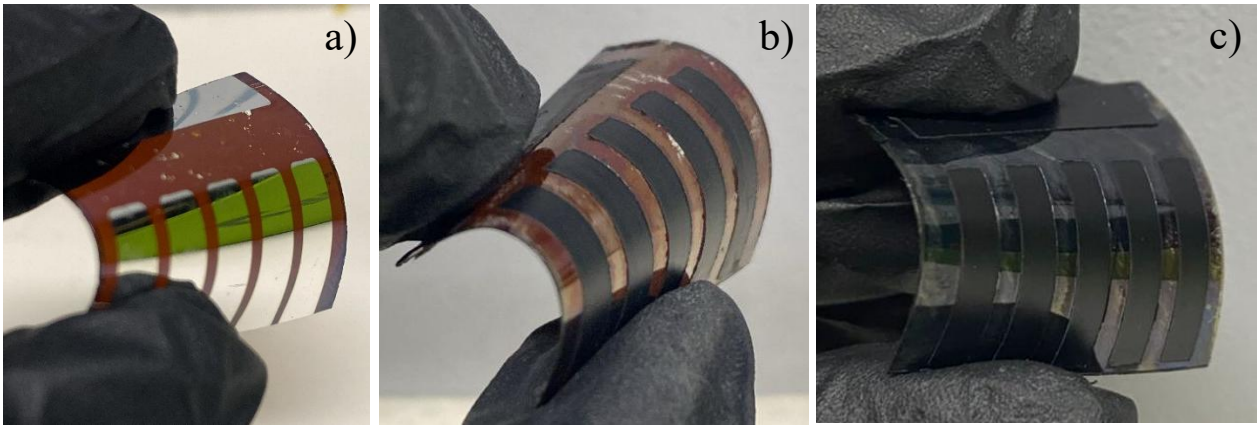


Fig 35. Dispositivos flexibles con arquitectura p-i-n empleando Ag y electrodo de carbono, a) con electrodo metálico (Ag), b) perovskita $MAPbI_3$ y c) perovskita $FAPbI_3$.

En la **Fig 36** se comparan dispositivos flexibles con $MAPbI_3$ y $FAPbI_3$ empleando Ag y C como electrodo posterior. Para la perovskita $MAPbI_3$, con electrodo de Ag muestran los mejores resultado en todos los parámetros fotovoltaicos (14.5 mA/cm^2, 0.7V, 37.5% y PCE de 3.8%) frente

a los de carbono(2.6 mA/cm^2, 0.3V, 27.4% y 0.2%) , esto se asocia a una resistencia menor y a una interfaz de colecta de carga más favorable, mientras que con el carbono por limitaciones de contacto y/o la alineación de los niveles de energía así como la eficiente extracción de carga en las interfaces influyen directamente en el rendimiento del dispositivo [184]. Para $FAPbI_3$, la tendencia se mantiene, alcanza valores más altos en todo el conjunto de datos (7.85 mA/cm^2, 0.4V, 31.8% y 1%) y presenta un Jsc superior al de $MAPbI_3$ con electrodo de Ag, ya que su bandgap es más bajo y presenta un rango de absorción más amplio[185], [186], mientras que $FAPbI_3$ con carbono (7.85 mA/cm^2) se evidencia un aumento de la corriente frente a $MAPbI_3$ con carbono (2.6 mA/cm^2), pero el FF permanece limitado por el contacto/interfaz deficiente del carbono y en consecuencia, la eficiencia [14]. En resumen, los dispositivos con Ag mejoran todos los parámetros fotovoltaicos para ambas perovskitas, mientras que con carbono requiere una ingeniería interfacial adicional para mejorar el FF y PCE.

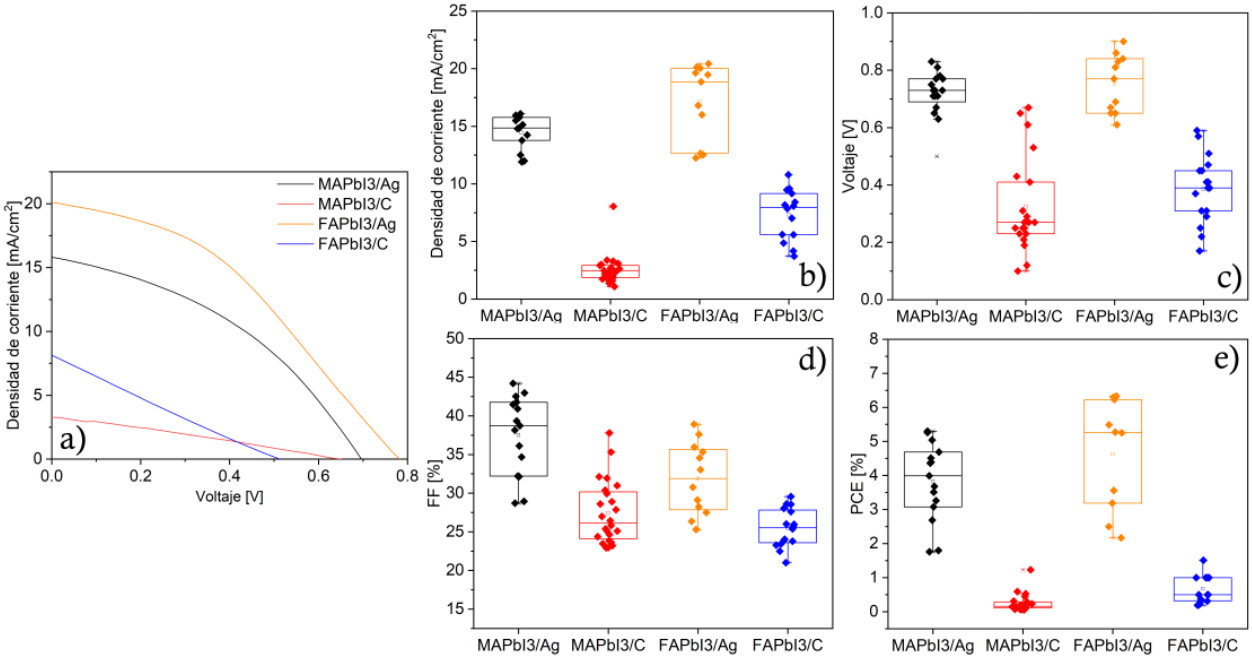


Fig 36. Parámetros fotovoltaicos comparativos entre $MAPbI_3$ y $FAPbI_3$ en sustratos flexibles con electrodos superiores de plata y carbono a) Curvas IV, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%).

Para finalizar y de acuerdo con lo anterior, para la arquitectura p-i-n con EC, no se realizó la evaluación de la estabilidad porque los dispositivos no cumplieron con requerimientos mínimos para un ensayo interpretable. En esta arquitectura se obtuvieron PCE bajas y sin reproducibilidad, lo que impide un seguimiento estable del punto de máxima potencia (MPP, por sus siglas en inglés)

y amplifica el ruido de medición frente a la señal de degradación. Además, la dispersión de los datos entre los dispositivos y las limitaciones de contacto hacen que la caída del desempeño este dominada por el contacto y no por los mecanismos intrínsecos de degradación del material fotoactivo; en esas condiciones, cualquier ensayo ISOS arrojaría resultados no comparables ni concluyentes.

6.6. Dispositivos fabricados con arquitectura regular (n-i-p)

En primera instancia, se fabricaron dispositivos con la configuración ITO/SnO_2/perovskita triple catión/CuSCN/PMMA con diferentes relaciones de G:CB de 2 hasta 4 con 11.65% contenido de carbono sobre sustratos rígidos. En la **Fig 37** se comparan los parámetros fotovoltaicos correspondientes a las distintas formulaciones. Los resultados permiten establecer una correlación entre la relación de grafito y carbon black, la respuesta eléctrica del electrodo y la eficiencia global del dispositivo. Se observa que, a medida que aumenta la relación G:CB, se incrementan tanto la densidad de corriente como la eficiencia. La formulación 4:1 exhibió los valores más altos de Jsc y PCE, mientras que la 2:1 mostró valores bajos, atribuible a una menor conductividad del electrodo. Esta tendencia confirma que el incremento en la porción de grafito mejora la conectividad eléctrica dentro de la red conductora, facilitando el transporte de carga. Los electrodos presentaron espesores aproximados de 24 µm, 21 µm y entre 14–18 µm para las relaciones 2:1, 3:1 y 4:1, respectivamente, lo que se alude que, al disminuir el espesor, los portadores deben recorrer distancias más cortas hasta el contacto, beneficiando la recolección de carga. El voltaje se mantuvo constante para las tres formulaciones ($\sim$1.03V), indicando que las variaciones en la relación de los materiales carbonosos no alteran de manera significativa el alineamiento de bandas, ya que tanto el CuSCN y el CE (5.24 eV) presentan una función de trabajo similares al Spiro y electrodo de Au. Por otra parte, el FF para la formulación de 2:1 mostró una dispersión marcada de los datos con valores mínimos cercanos al 50%, mientras que la 4:1 alcanzó valores promedio del 64% con menor variabilidad. Este resultado sugiere que un mayor contenido de grafito mejora la continuidad del contacto interfacial con la capa HTL y optimiza la extracción de carga, en concordancia con lo reportado por la literatura [174], donde una menor rugosidad superficial del electrodo contribuye a un mejor acoplamiento interfacial. Finalmente, la eficiencia de conversión (PCE) fue superior para la formulación 4:1, alcanzando un valor promedio del 11% y máximos cercanos al 12 %, en contraste con el 5 % obtenido para la formulación 2:1. Estos valores resultan comparables con los reportados en la literatura para configuraciones similares basadas en CuSCN/carbono [187], [188].

Liu et al. [188] reportan eficiencias del 13.05 % en dispositivos CuSCN/C optimizados, lo que evidencia que los desempeños obtenidos en este trabajo se encuentran dentro del rango esperado para esta tecnología, considerando las diferencias en condiciones de procesamiento y configuración del dispositivo.

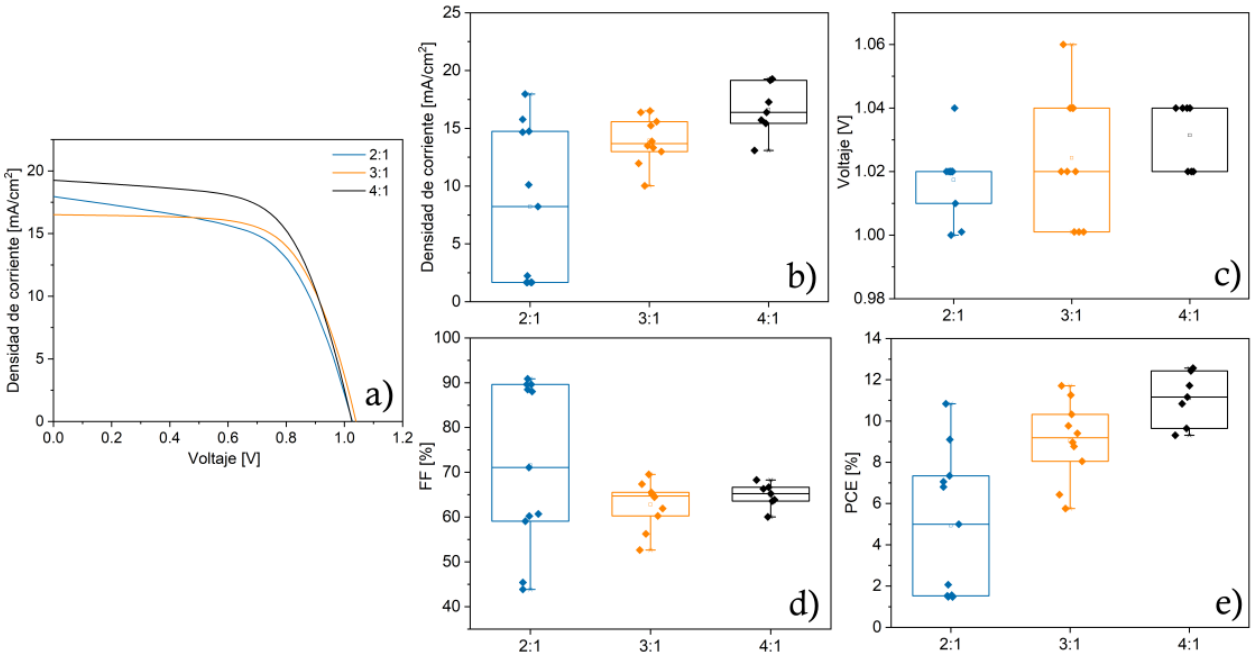


Fig 37. Parámetros fotovoltaicos de las pastas de carbono con diferentes relaciones a) Curvas IV representativas, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%).

Para la fabricación de dispositivos sobre sustratos flexibles, se realizaron ajustes en la configuración estándar empleada en sustratos rígidos, con el fin de evitar daños térmicos en el material polimérico. En primer lugar, se reemplazó el SnO_2 por una dispersión acuosa, las cuales se depositaron mediante un proceso de baja temperatura, evitando así la degradación térmica del sustrato PET durante la etapa de tratamiento térmico usada para el sustrato de vidrio. Esta modificación permitió mantener la funcionalidad de la capa transportadora de electrones sin comprometer la estabilidad del dispositivo. Además, se reemplazó la perovskita de triple catión en la configuración, debido a que el método de procesamiento por *solvent-engineering*-, presenta limitaciones para su implementación en dispositivos de gran área. Este enfoque no solo dificulta el control de la cristalización en superficies de mayor tamaño, sino que también puede requerir temperaturas elevadas durante el secado o el tratamiento térmico, lo cual representa un riesgo de degradación para sustratos flexibles como el PET [189]–[192]. Por último, se ajustó la formulación de la solución de CuSCN, modificando el solvente convencional sulfuro de dipropilo, debido a sus limitaciones de solubilidad y dispersión, en su lugar se utilizó sulfuro dietilo, lo cual facilitó la

disolución del CuSCN. Tal como se observa en la **Fig 38**, los dispositivos con electrodo de Au exhibieron eficiencias ligeramente superiores (4.5%), en comparación con los dispositivos fabricados con electrodo de carbono (4:1), que alcanzaron alrededor de 3.2 %. Esta diferencia se relaciona principalmente con el FF, el cual es notablemente más bajo en los dispositivos con carbono. Esta caída en el FF puede atribuirse a la menor conductividad del electrodo de carbono y a la rugosidad superficial del mismo, lo que podría generar una interfaz menos eficiente o con puntos de contacto limitados con la capa HTL. Por otro lado, los valores de Jsc y Voc se mantuvieron comparables entre ambas configuraciones, lo que sugiere que la variación observada en la eficiencia se debe principalmente a las discontinuidades entre la HTL y el electrodo posterior.

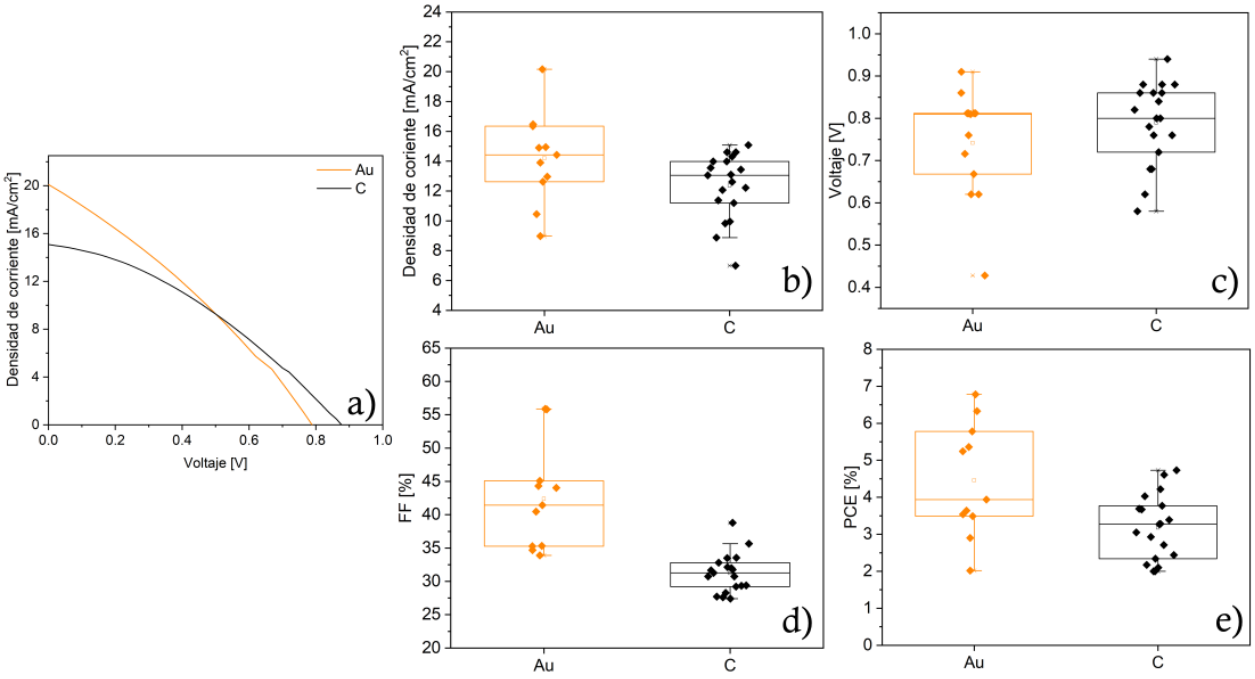


Fig 38. Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos fabricados sobre sustratos flexibles empleando electrodo de Au y C a) Curvas IV representativas, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%).

A continuación, en la **Fig 39**, se presentan los resultados correspondientes a la evaluación de estabilidad de los dispositivos flexibles siguiendo el protocolo ISOS-T1, bajo condiciones de temperatura controlada a 65°C. Se emplearon dispositivos con configuración n-i-p, utilizando como contactos superiores electrodos de Au y C. Las celdas con electrodo de Au presentaron una eficiencia inicial cercana al 4.5%, superior a la registrada con el electrodo de carbono (2.64%). Sin embargo, a partir de las primeras 50 h de exposición térmica, se observó una caída notoria en el rendimiento de los dispositivos con Au, los cuales se estabilizaron por debajo del 1 % luego de

150 h. Por el contrario, las celdas con electrodo de carbono experimentaron una degradación gradual, manteniendo aproximadamente un 40% de su eficiencia inicial, lo que sugiere un comportamiento estable bajo condiciones de estrés térmico prolongado. Los resultados obtenidos confirman que la exposición prolongada a una temperatura de 65 °C ejerce un efecto adverso en los dispositivos con electrodo de oro, acelerando su degradación en comparación con los dispositivos fabricados con electrodo de carbono. Este comportamiento está relacionado con la difusión de los átomos del Au hacia la capa HTL, promoviendo pérdidas irreversibles en el desempeño de las celdas. En resumen, la temperatura actúa como un factor crítico que compromete la estabilidad del electrodo metálico, reforzando la pertinencia de emplear materiales alternativos como el carbono.

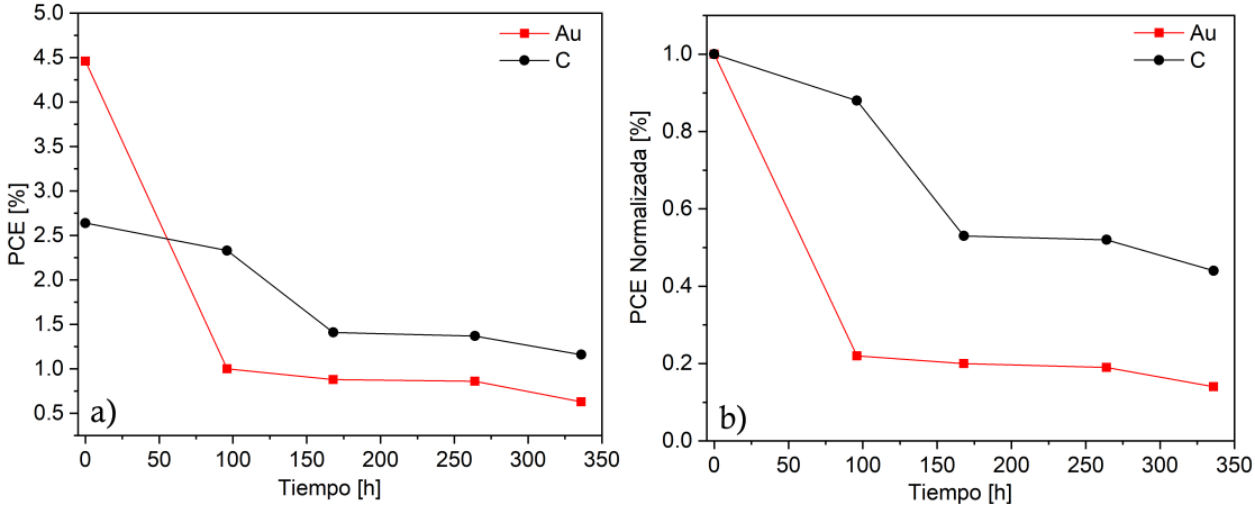


Fig 39. Evaluación de la estabilidad según la norma ISOS T1 para dispositivos de configuración n-i-p con electrodos de Au y C, a) eficiencia de conversión de energía en función del tiempo de exposición y b) eficiencia normalizada bajo condiciones de prueba continua.

Así mismo, se evaluó la estabilidad de los dispositivos flexibles bajo el protocolo ISOS D1, en el cual las celdas son almacenadas en oscuridad dentro de una *glovebox* con atmósfera controlada de nitrógeno. En la **Fig 40** se muestra la evolución de la PCE a lo largo de 815 horas de almacenamiento. Inicialmente, los dispositivos con electrodo de oro exhibieron una eficiencia de 6.88%, mientras los fabricados con electrodo de carbono comenzaron con un valor menor, alrededor de 3.79 %. No obstante, a partir de las 100 horas, los dispositivos con Au evidenciaron una caída pronunciada en su rendimiento, descendiendo hasta un valor de 5 % y manteniendo una tendencia descendente hasta finalizar el ensayo. En contraste, los dispositivos con carbono mostraron una degradación más estable y menos pronunciada, alcanzando un valor del 3 % después

de 800 horas. En la **Fig 40b** se observa que las celdas con oro experimentaron una pérdida acelerada de rendimiento, reduciéndose hasta un 70 % de su valor inicial tras 300 horas. En cambio, las celdas con carbono lograron mantener más del 90 % de su eficiencia inicial durante más de 500 horas, con una degradación progresiva y menos pronunciada.

A pesar de haber almacenado los dispositivos en glovebox con atmósfera controlada de nitrógeno (inerte), es posible que la degradación observada se haya originado durante los procesos de medición, cuando los dispositivos fueron expuestos al ambiente. Esta exposición intermitente puede facilitar la interacción del contacto metálico con especies atmosféricas como O_2 o H_2O, promoviendo mecanismos de degradación. Por su parte, el electrodo de carbono, por su naturaleza química inerte, mostró menos susceptibilidad agentes externos, favoreciendo la durabilidad y estabilidad de los dispositivos.

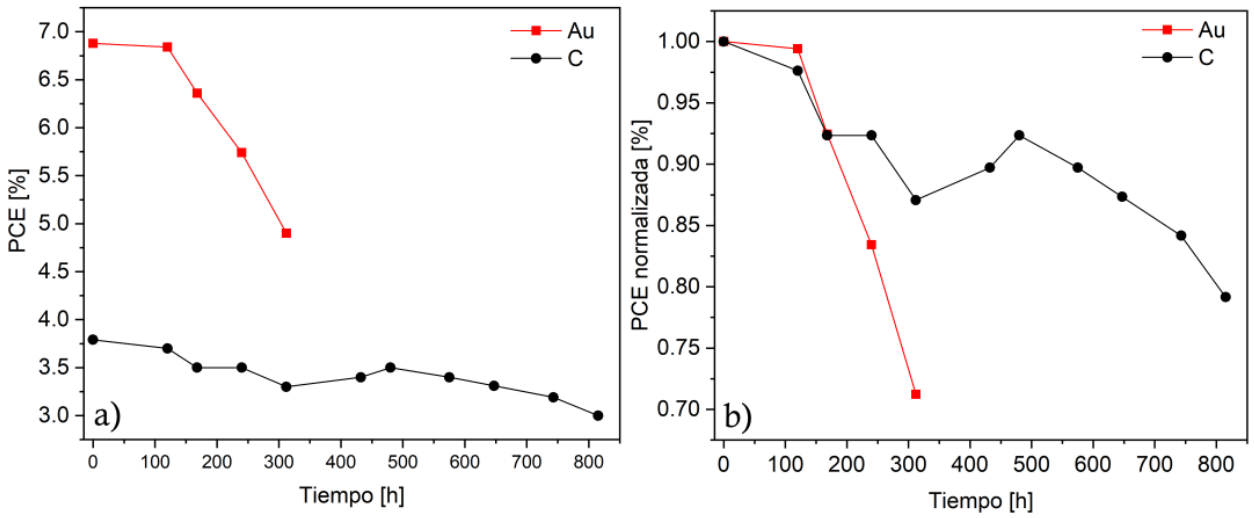


Fig 40. Evaluación de la estabilidad según la norma ISOS-D1 para dispositivos de configuración n-i-p con electrodos de Au y C, a) eficiencia de conversión de energía en función del tiempo de exposición y b) eficiencia normalizada bajo condiciones de prueba continua.

Finalmente, durante la pasantía se evaluó la configuración mostrada en la **Fig 10**, fabricando dispositivos de laboratorio (ver **Fig 41**) bajo condiciones de proceso unificadas entre este trabajo y el laboratorio CHOSE. Se compararon las dos formulaciones de la pasta para el electrodo de carbono empleadas aplicando para cada una los parámetros óptimos previamente definidos (según las secciones anteriores). Posteriormente, se adoptaron las condiciones estándar del laboratorio anfitrión: blade gap = 270 µm y velocidad = 10 mm/s. En este contexto, se formuló una pasta de carbono basada de carbono con una relación G:CB de 2:1 compuesta por un 20% de carbono y un contenido alto de polímero. Esta formulación fue seleccionada debido a que su proceso de

homogenización resulta más sencillo de implementar en comparación con la pasta optimizada en esta investigación, ya que el laboratorio anfitrión no contaba con los equipos necesarios para lograr una dispersión eficiente.

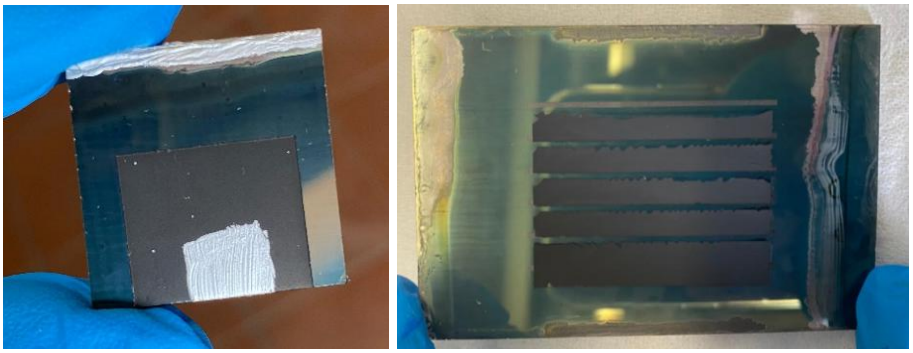


Fig 41. Celda solar con configuración n-i-p con área activa de 0.49 cm^2 y 6.08 cm^2.

En la **Fig 42** se comparan las celdas de referencia fabricadas bajo las condiciones del laboratorio CHOSE frente a las fabricadas con electrodo de carbono de PMMA (CIDEMAT). Se evidencia una disminución en la corriente, algo que era de esperarse debido a que el electrodo de carbono empleado en la referencia es más conductor que el de PMMA, sin embargo, la corriente obtenida fue adecuada para aportar a la eficiencia de los dispositivos. El voltaje obtenido por las celdas solares no representa una diferencia tan significativa ya que para los dispositivos de referencia es de 1.05V y con el electrodo de PMMA 0.98V, en donde se evidencia un adecuado alineamiento de bandas de los materiales que componen la celda solar. Sin embargo, se observa una disminución notoria del fill factor (~30%) en comparación con la celda de referencia (~70%), esto es debido al mal contacto entre con las interfaces que se generan entre las capas del P3HT y la pasta de PMMA, es decir la escasa unión formación de contactos efectivos podría obstaculizar el transporte de carga lo que conlleva a la disminución de dicho parámetro. Por último, en la eficiencia se observa la diferencia entre la celdas de referencia Vs PMMA sin embargo se resalta que el electrodo empleado bajo las condiciones de procesamiento de CIDEMAT presenta espesor de aproximadamente 17 µm frente a 50 µm del de referencia por lo que al ser tan delgado no presenta buen cubrimiento generando zonas de contacto incompleto entre la HTL y EC, lo que compromete la continuidad eléctrica del dispositivo.

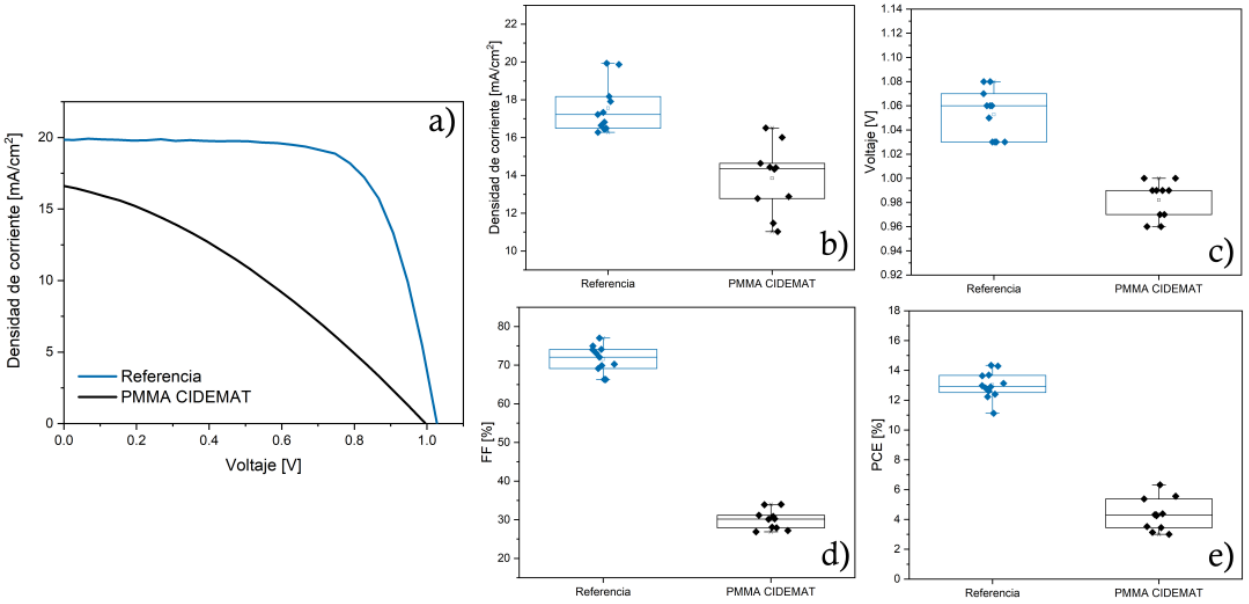


Fig 42. Comparación de parámetros fotovoltaicos entre las celdas de referencia (CHOSE) y las de PMMA (CIDEMAT) a) Curvas IV representativas, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%).

Con base en los resultados, se fabricaron nuevos lotes de celdas solares manteniendo el mismo electrodo de carbono de PMMA, pero esta vez siguiendo las condiciones de procesamiento del laboratorio CHOSE. Como se evidencia en la **Fig 43,** los dispositivos de PMMA presentan corrientes más altas, voltajes muy similares y, además, una mejora significativa en el fill factor, que aumentó hasta ~50 %, de modo que la eficiencia alcanzó un máximo de 11 %. Bajo estas condiciones de proceso del laboratorio CHOSE, el electrodo de referencia presenta un espesor cercano a 50 µm. En nuestro caso, todo indica que el electrodo también incrementó su espesor, lo que mejoró el contacto interfacial entre el P3HT y el electrodo de carbono y, en consecuencia, el desempeño de los dispositivos.

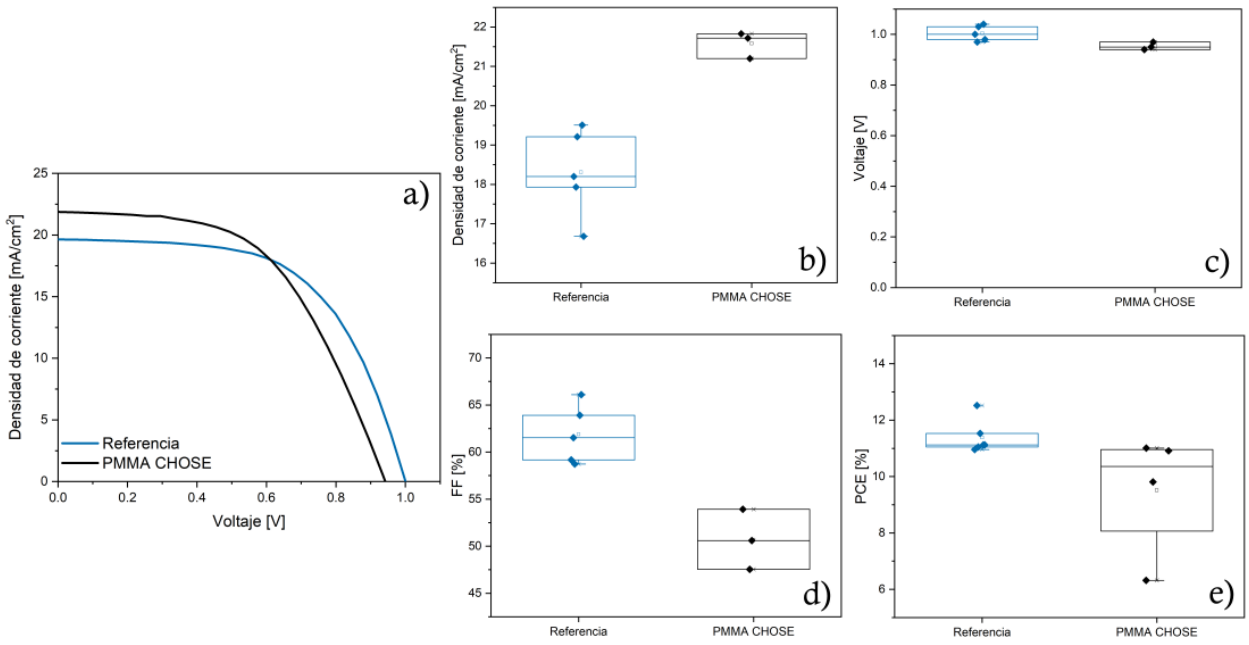


Fig 43. Comparación de parámetros fotovoltaicos entre las celdas de referencia (CHOSE) y las de PMMA bajo condiciones de procesamiento de CHOSE a) Curvas IV representativas, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%).

Posteriormente, se evaluó el desempeño del segundo electrodo de carbono basado de PA comparando las condiciones de procesamiento del laboratorio italiano vs CIDEMAT. Tal como se aprecia en la **Fig 44**, bajo las condiciones de CIDEMAT se obtuvieron valores superiores de densidad de corriente, así como con menor dispersión de los datos en el voltaje y PCE. Esta combinación de resultados permitió alcanzar una eficiencia máxima de 4.3%, superando el valor previo más alto obtenido con esta formulación, que era de 1.57%. En este sentido, este experimento representa el mejor desempeño registrado hasta ahora para la pasta de carbono con poliamida, lo que sugiere que las condiciones de procesamiento empleadas en el laboratorio CIDEMAT favorecen un mejor acoplamiento interfacial y un transporte de carga más eficiente para el conjunto de materiales empleados en estos dispositivos.

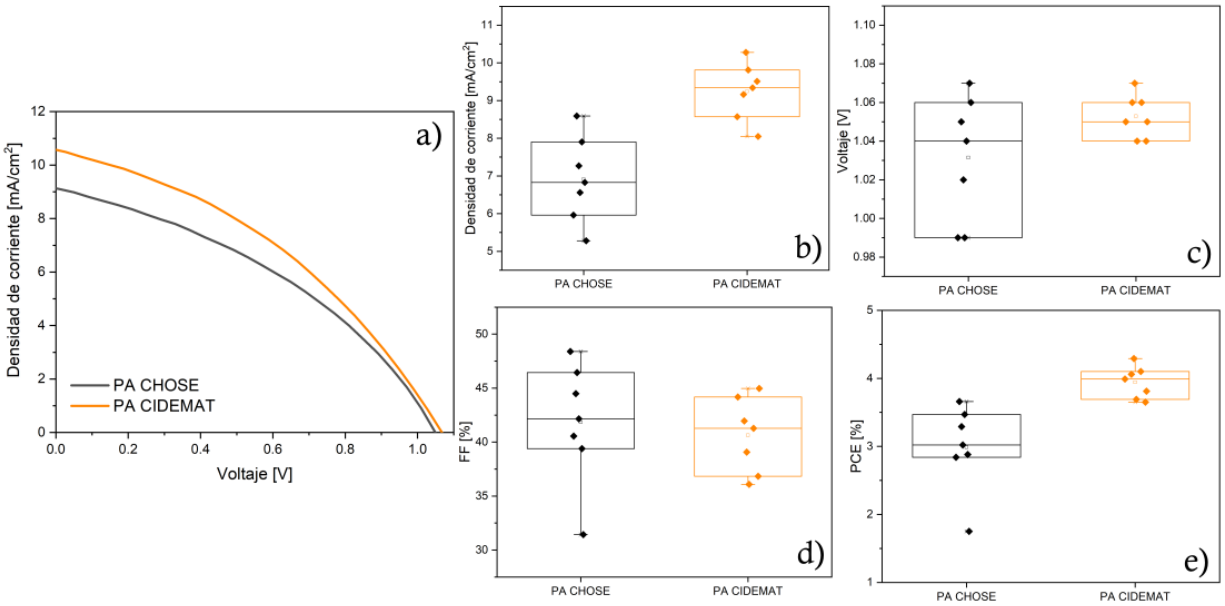


Fig 44. Comparación de parámetros fotovoltaicos entre las celdas de PA bajo condiciones de procesamiento de CHOSE y CIDEMAT a) Curvas IV representativas, b) densidad de corriente (mA/cm^2), c). voltaje (V), d). FF (%) y e). PCE (%).

Como última fase experimental, se procedió a escalar el área activa de los dispositivos a 6.08 cm^2, empleando el electrodo de PMMA. Para esta etapa, se compararon los resultados obtenidos con el electrodo de referencia comercial (Dyenamo) y el electrodo desarrollado, utilizando en ambos casos las condiciones de procesamiento del laboratorio CHOSE que previamente demostraron un mejor desempeño. Como se observa en la **Fig 45**, los dispositivos con el electrodo de referencia alcanzaron una eficiencia del 14%, mientras que aquellos fabricados con el electrodo de PMMA lograron una eficiencia en promedio de 8.6%. Estos resultados confirman que, aunque el electrodo de carbono desarrollado presenta un rendimiento inferior al comercial, su desempeño es competitivo considerando su menor costo, facilidad de procesamiento y potencial escalabilidad hacia las celdas de gran área.

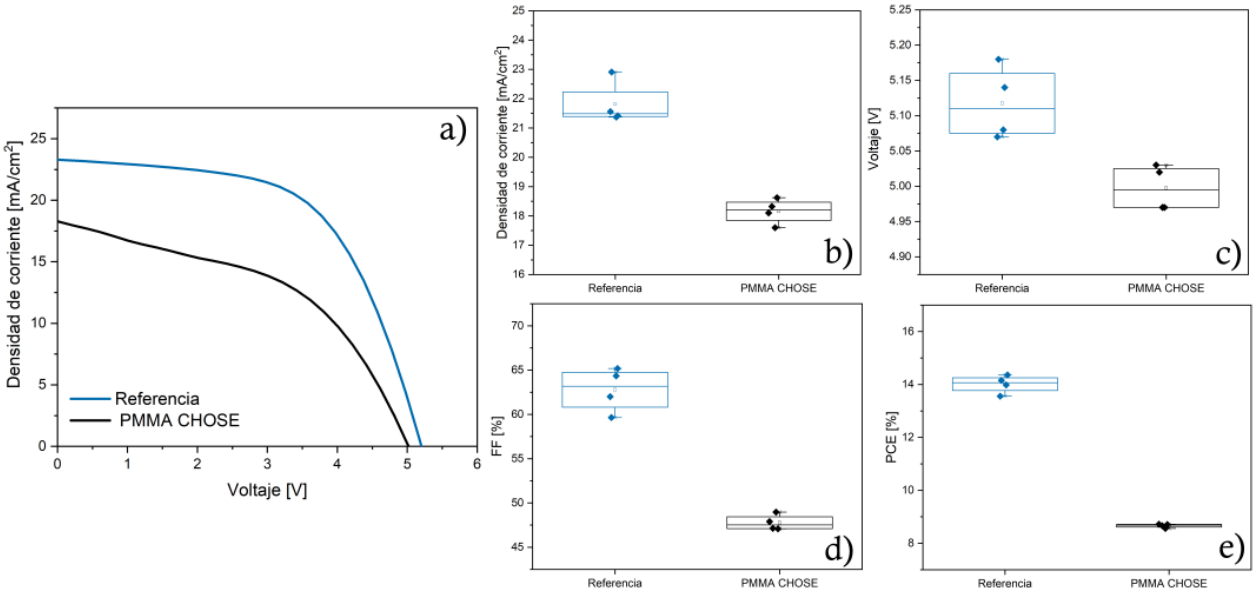


Fig 45. Parámetros fotovoltaicos comparativos entre los minimódulos de referencia empleando parámetros CHOSE y CIDEMAT con pasta de PMMA a) densidad de corriente (mA/cm^2), b). voltaje (V), c). FF (%) y d). PCE (%).

7. CONCLUSIONES

El presente trabajo permitió desarrollar e integrar electrodos de carbono procesados completamente en solución en celdas solares de perovskita, tanto en sustratos rígidos como flexibles, con potencial de escalamiento mediante técnicas compatibles con fabricación en continuo. Este estudio permitió establecer criterios experimentales que relacionan la composición de las pastas, los parámetros de deposición y la morfología con el desempeño fotovoltaico y la estabilidad operativa del dispositivo.

En cuanto a la formulación, se estableció que el incremento en la relación grafito:carbon black favorece la conductividad eléctrica y el desempeño fotovoltaico en arquitectura n-i-p, alcanzando eficiencias cercanas al 11 % en sustrato rígido y 3.2 % en flexible. Asimismo, la selección del aglutinante influyó tanto en el comportamiento eléctrico como en la estabilidad mecánica, evidenciándose mejor resistencia a flexión en formulaciones con poliamida. La optimización de los parámetros de deposición mediante blade coating permitió obtener electrodos homogéneos, reproducibles y libres de microfisuras, confirmando la relevancia del control del espesor y la morfología superficial en la eficiencia del dispositivo.

En arquitectura p-i-n, el aporte no se limitó a la obtención de electrodos con baja resistividad (0.078–0.15 Ω·cm), sino que incluyó en el análisis de la compatibilidad interfacial. Se evidenció que la incorporación de PEDOT:PSS como intercapa favorece la interacción entre la ETL y el electrodo posterior, mejorando la extracción de portadores y el desempeño del dispositivo. Este resultado aporta comprensión sobre el papel crítico de las interfases en dispositivos con electrodos de carbono, mostrando que la eficiencia no depende únicamente de la conductividad del electrodo sino de la adecuada interacción entre el electrodo y la capa transportadora de electrones.

En términos de estabilidad, los dispositivos con electrodo de carbono mostraron una degradación más gradual que aquellos con contacto metálico de Au bajo protocolos ISOS-T1 (65°C) e ISOS-D1, confirmando la mayor estabilidad térmica y química del carbono y su pertinencia para aplicaciones flexibles.

En conjunto, el principal aporte de este estudio radica en demostrar experimentalmente la viabilidad de electrodos de carbono procesados completamente en solución y compatibles con sustratos flexibles, así como en aportar evidencia sobre la influencia de la formulación, los parámetros de deposición y el empleo de una capa interfacial en el desempeño de los dispositivos. Estos resultados fortalecen el desarrollo de configuraciones fotovoltaicas escalables basadas en electrodos de carbono.

8. RECOMENDACIONES

Con base en los resultados obtenidos en esta investigación, se recomienda incorporar una intercapa conductora entre la capa ETL y el electrodo de carbono en dispositivos con arquitectura p–i–n. Esta intercapa debe estar formulada en solución, lo cual no solo favorece su compatibilidad con procesos de deposición escalables, sino que también permite mantener bajos costos de procesamiento y una fácil implementación a gran escala. El material seleccionado como intercapa debe cumplir con ciertas características clave para optimizar el contacto óhmico entre la capa ETL y el electrodo. En primer lugar, debe poseer alta conductividad eléctrica, lo cual es esencial para garantizar una transferencia eficiente de cargas desde la ETL hacia el electrodo. Además, debe ser químicamente compatible con las capas adyacentes del dispositivo. Su morfología debe ser compacta, uniforme, continua sin defectos que puedan limitar el desempeño. Igualmente, que su síntesis sea sencilla y a baja temperatura, permitiendo una implementación sobre sustratos flexibles. Finalmente, debe mantenerse estable en solución, lo que facilita su integración en procesos de fabricación escalables.

Se sugiere en investigaciones posteriores realizar un estudio sistemático del espesor del electrodo de carbono en los dispositivos, con el fin de identificar el rango óptimo que permita maximizar la eficiencia sin comprometer la flexibilidad o la homogeneidad del electrodo. Esta recomendación surge a partir de los resultados observados durante la pasantía internacional, donde se evidenció que espesores ligeramente superiores a los empleados inicialmente condujeron a mejoras significativas en el desempeño fotovoltaico. Por tanto, se propone establecer un protocolo de optimización del blade gap y los parámetros de deposición, considerando no solo la reducción en la resistividad eléctrica, sino también el transporte eficiente de cargas, la integridad mecánica del electrodo y la interacción con las capas subyacentes. Este ajuste del espesor podría representar una vía sencilla y efectiva para mejorar el rendimiento de las celdas sin modificar la composición de la pasta ni la configuración de capas.

Se recomienda explorar métodos de procesamiento alternativos a la liofilización, como el secado por evaporación controlada o secado al vacío. Estos enfoques permitirían remover el agua de manera gradual y uniforme, reduciendo el estrés físico sobre la solución, y evitando fenómenos de agregación que comprometan la estabilidad de la solución. En particular, para el caso del precursor

PEDOT:PSS, la implementación de un método más suave de secado podría favorecer la formación de dispersiones estables en solventes basados de alcoholes, adecuadas para ser procesadas mediante técnicas compatibles con la fabricación a gran escala. Esta optimización resulta crítica para garantizar la reproducibilidad y la funcionalidad del material en arquitectura invertida, donde se requiere un control preciso de la morfología y la homogeneidad de las capas.

Se propone continuar explorando el uso del CuSCN como HTL en configuración n-i-p, enfocándose en la optimización del espesor, un parámetro clave cuando se trabaja sobre sustratos flexibles susceptibles a deformaciones mecánicas. En etapas iniciales, era necesario aplicar múltiples capas para lograr una adecuada selectividad de carga; sin embargo, la implementación de una sola capa funcional representa un avance significativo ya que reduce la complejidad del proceso de fabricación y los tiempos de producción, sino que también mejora la compatibilidad en términos de escalado hacia dispositivos de mayor área.

Se recomienda profundizar en la estandarización de la metodología de micro maquinado mediante FIB (Focused Ion Beam), dado que la preparación de cortes transversales en estos dispositivos requiere tiempos prolongados debido al uso de corrientes bajas, necesarias para evitar la alteración o daño del material fotoactivo. La optimización de estos parámetros permitiría mejorar la calidad de las secciones transversales y facilitar el análisis estructural e interfacial de los dispositivos en futuros estudios.

REFERENCIAS

[1] L. C. Andreani, A. Bozzola, P. Kowalczewski, M. Liscidini, y L. Redorici, «Silicon solar cells: toward the efficiency limits», *Adv. Phys. X*, vol. 4, n.º 1, p. 1548305, ene. 2019, doi: 10.1080/23746149.2018.1548305.

[2] S. Kim, V. Q. Hoang, y C. W. Bark, «Silicon-Based Technologies for Flexible Photovoltaic (PV) Devices: From Basic Mechanism to Manufacturing Technologies», *Nanomaterials*, vol. 11, n.º 11, p. 2944, nov. 2021, doi: 10.3390/nano11112944.

[3] F. Di Giacomo *et al.*, «Mesoporous perovskite solar cells and the role of nanoscale compact layers for remarkable all-round high efficiency under both indoor and outdoor illumination», *Nano Energy*, vol. 30, pp. 460-469, dic. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.10.030.

[4] L. McGovern, E. Alarcón-Lladó, E. C. Garnett, B. Ehrler, y B. van der Zwaan, «Perovskite Solar Modules for the Residential Sector», *ACS Energy Lett.*, vol. 8, n.º 11, pp. 4862-4866, nov. 2023, doi: 10.1021/acsenergylett.3c02111.

[5] M. Que, B. Zhang, J. Chen, X. Yin, y S. Yun, «Carbon-based electrodes for perovskite solar cells», *Mater. Adv.*, vol. 2, n.º 17, pp. 5560-5579, 2021, doi: 10.1039/d1ma00352f.

[6] M. A. Green, A. Ho-Baillie, y H. J. Snaith, «The emergence of perovskite solar cells», *Nat. Photonics*, vol. 8, n.º 7, pp. 506-514, jul. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.134.

[7] J. Y. Kim, J.-W. Lee, H. S. Jung, H. Shin, y N.-G. Park, «High-Efficiency Perovskite Solar Cells», *Chem. Rev.*, vol. 120, n.º 15, pp. 7867-7918, ago. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00107.

[8] National Renewable Energy Laboratory (NREL), «Best Research-Cell Eficiency Chart». https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency

[9] E. Ramírez, R. Betancur, J. F. Montoya, E. Velilla, D. Ramírez, y F. Jaramillo, «Encapsulation against Extrinsic Degradation Factors and Stability Testing of Perovskite Solar Cells», en *Recent Advances in Multifunctional Perovskite Materials*, vol. 25, n.º 4, IntechOpen, 2022, pp. e275-e281. doi: 10.5772/intechopen.106055.

[10] F. U. Kosasih, E. Erdenebileg, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, y A. Bruno, «Thermal evaporation and hybrid deposition of perovskite solar cells and mini-modules», *Joule*, vol. 6, n.º 12, pp. 2692-2734, dic. 2022, doi: 10.1016/j.joule.2022.11.004.

[11] V. Ferguson, S. R. P. Silva, y W. Zhang, «Carbon Materials in Perovskite Solar Cells: Prospects and Future Challenges», *ENERGY Environ. Mater.*, vol. 2, n.º 2, pp. 107-118, jun. 2019, doi: 10.1002/eem2.12035.

[12] R. He, X. Huang, M. Chee, F. Hao, y P. Dong, «Carbon-based perovskite solar cells: From single-junction to modules», *Carbon Energy*, vol. 1, n.º 1, pp. 109-123, sep. 2019, doi: 10.1002/cey2.11.

[13] S. Penukula, F. Tippin, M. Li, K. A. Khawaja, F. Yan, y N. Rolston, «Use of carbon electrodes to reduce mobile ion concentration and improve reliability of metal halide perovskite photovoltaics», *Energy Mater.*, vol. 4, n.º 5, jun. 2024, doi: 10.20517/energymater.2024.26.

[14] H. Xie *et al.*, «Practical Interface Engineering between Perovskite and Carbon Electrode in Regular Carbon-Based Perovskite Solar Cells», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 17, n.º 23, pp. 33271-33295, 2025, doi: 10.1021/acsami.4c20906.

[15] J. Zhuang, J. Wang, y F. Yan, «Review on Chemical Stability of Lead Halide Perovskite Solar Cells», *Nano-Micro Lett.*, vol. 15, n.º 1, p. 84, dic. 2023, doi: 10.1007/s40820-023-01046-0.

[16] I. E. Agency, *Net Zero Roadmap: A Global Pathway to Keep the 1.5°C Goal in Reach*. 2023.

[17] S. D. Stranks *et al.*, «Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber», *Science (80-.).*, vol. 342, n.º 6156, pp. 341-344, oct. 2013, doi: 10.1126/science.1243982.

[18] D. Shi *et al.*, «Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals», *Science (80-.).*, vol. 347, n.º 6221, pp. 519-522, ene. 2015, doi: 10.1126/science.aaa2725.

[19] S. Ma, G. Yuan, Y. Zhang, N. Yang, Y. Li, y Q. Chen, «Development of encapsulation strategies towards the commercialization of perovskite solar cells», *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, n.º 1, pp. 13-55, 2022, doi: 10.1039/D1EE02882K.

[20] Y. Yu, M. T. Hoang, Y. Yang, y H. Wang, «Critical assessment of carbon pastes for carbon electrode-based perovskite solar cells», *Carbon N. Y.*, vol. 205, pp. 270-293, mar. 2023, doi: 10.1016/j.carbon.2023.01.046.

[21] S. Zouhair, C. Clegg, I. Valitova, S. March, J. M. Jailani, y V. Pecunia, «Carbon Electrodes for Perovskite Photovoltaics: Interfacial Properties, Meta-analysis, and Prospects», *Sol. RRL*, vol. 2300929, pp. 1-25, 2024, doi: 10.1002/solr.202300929.

[22] V. Babu *et al.*, «Improved Stability of Inverted and Flexible Perovskite Solar Cells with Carbon Electrode», *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, n.º 6, pp. 5126-5134, 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00702.

[23] P. Kartikay, A. Yella, y S. Mallick, «Binder-solvent effects on low temperature-processed carbon-based, hole-transport layer free perovskite solar cells», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 256, p. 123594, dic. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123594.

[24] D. Schroder, «Semiconductor material and device characterization», Wiley, 2005. doi: 10.1002/0471749095.fmatter.

[25] O. Edenhofer *et al.*, *Renewable energy sources and climate change mitigation: Special report of the intergovernmental panel on climate change*. 2011. doi: 10.1017/CBO9781139151153.

[26] D. Gielen, F. Boshell, D. Saygin, M. D. Bazilian, N. Wagner, y R. Gorini, «The role of renewable energy in the global energy transformation», *Energy Strateg. Rev.*, vol. 24, pp. 38-50, abr. 2019, doi: 10.1016/j.esr.2019.01.006.

[27] IRENA, «Energy transition outlook». https://www.irena.org/Energy-Transition/Outlook (accedido 27 de agosto de 2025).

[28] NREL, «Life Cycle Emissions Factors for Electricity Generation Technologies», *Natl.*

Renew. Energy Lab., p. 3, 2021, [En línea]. Disponible en: https://data.nrel.gov/submissions/171

[29] I. Renewable Energy Agency, *Renewable Energy Statistics 2025 Statistiques D'Énergie Renouvelable 2025 Estadísticas De Energía Renovable 2025*. 2025. [En línea]. Disponible en: www.irena.org

[30] U. de planeación minero energética UPME, «Plan Energético Nacional (PEN) 2024-2054», *Tomo I*, pp. 1-109, 2025.

[31] Parámetros Técnicos del SIN, «Capacidad efectiva por tipo de generación.» https://bit.ly/3Hd22LT

[32] Studocu, «Desventajas de las Hidroeléctricas». https://www.studocu.com/cl/document/universidad-tecnologica-de-chile/taller-de-construccion-sismorresistente/desventajas-de-las-hidroelectricas/70617945

[33] A. E. Brooks, «Solar Energy», en *Future Energy*, Elsevier, 2014, pp. 383-404. doi: 10.1016/B978-0-08-099424-6.00018-1.

[34] R. Foster, M. Ghassemi, y A. Cota, *Solar Energy Renewable Energy and the Enviroment*.

[35] L. Jimenez, «Evolución de las energías Renovables en Colombia y su Implicación para la Agenda 2030», 2019.

[36] J. Yan y B. R. Saunders, «Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells», *RSC Adv.*, vol. 4, n.º 82, pp. 43286-43314, 2014, doi: 10.1039/C4RA07064J.

[37] M. Mrinalini, N. Islavath, S. Prasanthkumar, y L. Giribabu, «Stipulating Low Production Cost Solar Cells All Set to Retail…!», *Chem. Rec.*, vol. 19, n.º 2-3, pp. 661-674, feb. 2019, doi: 10.1002/tcr.201800106.

[38] M. Mónica, S. Céspedes, C. Luisa Vásquez Stanescu, y R. Ramírez-Pisco, «Disposición final e impacto ambiental de las celdas fotovoltaicas Final disposal and environmental impact of photovoltaic cells», *Publicaciones en Ciencias y Tecnol.*, vol. 14, n.º 2020, pp. 74-90, 2020, [En línea]. Disponible en: http://doi.org/10.13140/RG.2.2.36089.60004/1

[39] A. K. Jena, A. Kulkarni, y T. Miyasaka, «Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects», *Chem. Rev.*, vol. 119, n.º 5, pp. 3036-3103, mar. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00539.

[40] Z. Yang, C. Chueh, F. Zuo, J. H. Kim, P. Liang, y A. K. -Y. Jen, «High-Performance Fully Printable Perovskite Solar Cells via Blade-Coating Technique under the Ambient Condition», *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, n.º 13, jul. 2015, doi: 10.1002/aenm.201500328.

[41] L. Qiu, S. He, L. K. Ono, S. Liu, y Y. Qi, «Scalable Fabrication of Metal Halide Perovskite Solar Cells and Modules», *ACS Energy Lett.*, vol. 4, n.º 9, pp. 2147-2167, sep. 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b01396.

[42] J. Seo, J. H. Noh, y S. Il Seok, «Rational Strategies for Efficient Perovskite Solar Cells», *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, n.º 3, pp. 562-572, mar. 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00444.

[43] A. Pérez-Tomás, A. Mingorance, D. Tanenbaum, y M. Lira-Cantú, *Metal Oxides in Photovoltaics: All-Oxide, Ferroic, and Perovskite Solar Cells*, n.º April 2018. 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-811165-9.00008-9.

[44] N. G. Park, «Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology», *Mater. Today*, vol. 18, n.º 2, pp. 65-72, 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.07.007.

[45] D. Ramirez, E. Velilla, J. F. Montoya, y F. Jaramillo, «Mitigating scalability issues of perovskite photovoltaic technology through a p-i-n meso-superstructured solar cell architecture», *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 195, n.º March, pp. 191-197, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.03.014.

[46] H. Wang, X. Wang, H. Zhang, W. Ma, L. Wang, y X. Zong, «Organic−inorganic hybrid perovskites: Game-changing candidates for solar fuel production», *Nano Energy*, vol. 71, p. 104647, may 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104647.

[47] L. M. González, D. Ramirez, y F. Jaramillo, «Current status and trends of carbon-based electrodes for fully solution-processed perovskite solar cells», *J. Energy Chem.*, vol. 68, pp. 222-246, 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2021.11.020.

[48] Y. Peng *et al.*, «The Influence of PbI2 on Characteristic of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Thin Films», *Model. Numer. Simul. Mater. Sci.*, vol. 07, n.º 04, pp. 47-57, 2017, doi: 10.4236/mnsms.2017.74004.

[49] H. Gao *et al.*, «Nucleation and Crystal Growth of Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites under Different Relative Humidity», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n.º 17, pp. 9110-9117, may 2015, doi: 10.1021/acsami.5b00895.

[50] Consulting JMG & JMJ Investments, «Perovskita, el material que planta cara al silicio», 2016. https://consultingjmj.wordpress.com/2016/08/10/perovskita-el-material-que-planta-cara-al-silicio/

[51] M. Abbas, L. Zeng, F. Guo, M. Rauf, X.-C. Yuan, y B. Cai, «A Critical Review on Crystal Growth Techniques for Scalable Deposition of Photovoltaic Perovskite Thin Films», *Materials (Basel).*, vol. 13, n.º 21, p. 4851, oct. 2020, doi: 10.3390/ma13214851.

[52] J. B. Patel, R. L. Milot, A. D. Wright, L. M. Herz, y M. B. Johnston, «Formation Dynamics of CH3NH3PbI3 Perovskite Following Two-Step Layer Deposition», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, n.º 1, pp. 96-102, ene. 2016, doi: 10.1021/acs.jpclett.5b02495.

[53] J.-W. Lee, S. Tan, S. Il Seok, Y. Yang, y N.-G. Park, «Rethinking the A cation in halide perovskites», *Science (80-.).*, vol. 375, n.º 6583, feb. 2022, doi: 10.1126/science.abj1186.

[54] Y. Liang *et al.*, «Toward stabilization of formamidinium lead iodide perovskites by defect control and composition engineering», *Nat. Commun.*, vol. 15, n.º 1, p. 1707, feb. 2024, doi: 10.1038/s41467-024-46044-x.

[55] J. Chen, M. E. Messing, K. Zheng, y T. Pullerits, «Cation-Dependent Hot Carrier Cooling in Halide Perovskite Nanocrystals», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, n.º 8, pp. 3532-3540, feb. 2019, doi: 10.1021/jacs.8b11867.

[56] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, y T. Miyasaka, «Organometal Halide Perovskites as

Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n.º 17, pp. 6050-6051, may 2009, doi: 10.1021/ja809598r.

[57] R. E. Brandt, V. Stevanović, D. S. Ginley, y T. Buonassisi, «Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites», *MRS Commun.*, vol. 5, n.º 2, pp. 265-275, jun. 2015, doi: 10.1557/mrc.2015.26.

[58] D. A. Valverde-Chávez *et al.*, «Intrinsic femtosecond charge generation dynamics in single crystal CH3NH3PbI3», *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n.º 12, pp. 3700-3707, 2015, doi: 10.1039/C5EE02503F.

[59] A. Miyata *et al.*, «Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites», *Nat. Phys.*, vol. 11, n.º 7, pp. 582-587, jul. 2015, doi: 10.1038/nphys3357.

[60] J. Bisquert y E. J. Juarez-Perez, «The Causes of Degradation of Perovskite Solar Cells», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, n.º 19, pp. 5889-5891, 2019, doi: 10.1021/acs.jpclett.9b00613.

[61] T. T. Ava, A. Al Mamun, S. Marsillac, y G. Namkoong, «A Review: Thermal Stability of Methylammonium Lead Halide Based Perovskite Solar Cells», *Appl. Sci.*, vol. 9, n.º 1, p. 188, ene. 2019, doi: 10.3390/app9010188.

[62] J. Schlipf *et al.*, «In Situ Monitoring the Uptake of Moisture into Hybrid Perovskite Thin Films», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, n.º 8, pp. 2015-2021, abr. 2018, doi: 10.1021/acs.jpclett.8b00687.

[63] M. K. Gangishetty, R. W. J. Scott, y T. L. Kelly, «Effect of relative humidity on crystal growth, device performance and hysteresis in planar heterojunction perovskite solar cells», *Nanoscale*, vol. 8, n.º 12, pp. 6300-6307, 2016, doi: 10.1039/C5NR04179A.

[64] Q. Wang *et al.*, «Scaling behavior of moisture-induced grain degradation in polycrystalline hybrid perovskite thin films», *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, n.º 2, pp. 516-522, 2017, doi: 10.1039/C6EE02941H.

[65] Q.-M. Hong, R.-P. Xu, T.-Y. Jin, J.-X. Tang, y Y.-Q. Li, «Unraveling the light-induced degradation mechanism of CH3NH3PbI3 perovskite films», *Org. Electron.*, vol. 67, pp. 19-25, abr. 2019, doi: 10.1016/j.orgel.2019.01.005.

[66] W. Nie *et al.*, «Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells», *Nat. Commun.*, vol. 7, n.º 1, p. 11574, may 2016, doi: 10.1038/ncomms11574.

[67] S. J. Yoon *et al.*, «Tracking Iodide and Bromide Ion Segregation in Mixed Halide Lead Perovskites during Photoirradiation», *ACS Energy Lett.*, vol. 1, n.º 1, pp. 290-296, jul. 2016, doi: 10.1021/acsenergylett.6b00158.

[68] R.-P. Xu *et al.*, «In Situ Observation of Light Illumination-Induced Degradation in Organometal Mixed-Halide Perovskite Films», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n.º 7, pp. 6737-6746, feb. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b18389.

[69] X. Tang *et al.*, «Photoinduced degradation of methylammonium lead triiodide perovskite semiconductors», *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n.º 41, pp. 15896-15903, 2016, doi:

10.1039/C6TA06497C.

[70] C. Das, M. Wussler, T. Hellmann, T. Mayer, y W. Jaegermann, «In situ XPS study of the surface chemistry of MAPI solar cells under operating conditions in vacuum», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, n.º 25, pp. 17180-17187, 2018, doi: 10.1039/C8CP01259H.

[71] G. Abdelmageed *et al.*, «Effect of temperature on light induced degradation in methylammonium lead iodide perovskite thin films and solar cells», *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 174, pp. 566-571, ene. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2017.09.053.

[72] Y.-C. Chen, W.-J. Lin, C.-C. Chiu, R. Juwita, y H.-H. G. Tsai, «First-Principles Investigation of the Thermal Degradation Mechanisms of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite», *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, n.º 27, pp. 14521-14530, jul. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c05123.

[73] D. Bryant *et al.*, «Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells», *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n.º 5, pp. 1655-1660, 2016, doi: 10.1039/C6EE00409A.

[74] N. Aristidou *et al.*, «The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers», *Angew. Chemie*, vol. 127, n.º 28, pp. 8326-8330, jul. 2015, doi: 10.1002/ange.201503153.

[75] J. He, Y. Zhu, W. Fang, y R. Long, «Preventing Superoxide Generation on Molecule-Protected CH 3 NH 3 PbI 3 Perovskite: A Time-Domain Ab Initio Study», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 12, n.º 6, pp. 1664-1670, feb. 2021, doi: 10.1021/acs.jpclett.0c03851.

[76] E. V. Péan *et al.*, «Investigating the Superoxide Formation and Stability in Mesoporous Carbon Perovskite Solar Cells with an Aminovaleric Acid Additive», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, n.º 12, mar. 2020, doi: 10.1002/adfm.201909839.

[77] C.B.Honsberg y S.G.Bowden, «Types of Recombination - Photovoltaics Education Website», 2019. https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/types-of-recombination

[78] L. A. Frolova *et al.*, «Efficient and Stable MAPbI3 -Based Perovskite Solar Cells Using Polyvinylcarbazole Passivation», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, n.º 16, pp. 6772-6778, ago. 2020, doi: 10.1021/acs.jpclett.0c01776.

[79] M. B. Johansson *et al.*, «Highly crystalline MAPbI3 perovskite grain formation by irreversible poor-solvent diffusion aggregation, for efficient solar cell fabrication», *Nano Energy*, vol. 78, p. 105346, dic. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105346.

[80] S. S. Khamgaonkar, A. Leudjo Taka, y V. Maheshwari, «Engineering and Design of Halide Perovskite Photoelectrochemical Cells for Solar-Driven Water Splitting», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 34, n.º 46, nov. 2024, doi: 10.1002/adfm.202405414.

[81] C. C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, y M. D. McGehee, «Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics», *Chem. Rev.*, vol. 119, n.º 5, pp. 3418-3451, mar. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00336.

[82] J. Lin *et al.*, «Thermochromic halide perovskite solar cells», *Nat. Mater.*, vol. 17, n.º 3, pp.

261-267, mar. 2018, doi: 10.1038/s41563-017-0006-0.

[83] F. Cordero *et al.*, «Stability of Cubic FAPbI3 from X-ray Diffraction, Anelastic, and Dielectric Measurements», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, n.º 10, pp. 2463-2469, 2019, doi: 10.1021/acs.jpclett.9b00896.

[84] P.-C. Huang, T.-J. Yang, C.-J. Lin, M.-Y. Wang, y W.-C. Lin, «Unraveling the Heat- and UV-Induced Degradation of Mixed Halide Perovskite Thin Films via Surface Analysis Techniques», *Langmuir*, vol. 40, n.º 23, pp. 11873-11887, jun. 2024, doi: 10.1021/acs.langmuir.3c03816.

[85] J. Ruellou, H. Ahouari, M. Courty, H. Vezin, y F. Sauvage, «Thermal and photodegradation mechanism of (FA-MA)PbI3 perovskite and spiro-OMeTAD captured by in situ EPR spectroscopy», *EES Sol.*, vol. 1, n.º 2, pp. 172-181, 2025, doi: 10.1039/D4EL00003J.

[86] T. A. Berhe *et al.*, «Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability», *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n.º 2, pp. 323-356, 2016, doi: 10.1039/C5EE02733K.

[87] M. Saliba *et al.*, «Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance», *Sol. Cells*, vol. 354, n.º 6309, 2016.

[88] W. S. Yang *et al.*, «Iodide management in formamidinium-lead-halide–based perovskite layers for efficient solar cells», *Science (80-.).*, vol. 356, n.º 6345, pp. 1376-1379, jun. 2017, doi: 10.1126/science.aan2301.

[89] T. Chen *et al.*, «Inhibition of defect-induced α-to-δ phase transition for efficient and stable formamidinium perovskite solar cells», *Nat. Commun.*, vol. 14, n.º 1, pp. 1-9, 2023, doi: 10.1038/s41467-023-41853-y.

[90] J. Euvrard, Y. Yan, y D. B. Mitzi, «Electrical doping in halide perovskites», *Nat. Rev. Mater.*, vol. 6, n.º 6, pp. 531-549, mar. 2021, doi: 10.1038/s41578-021-00286-z.

[91] Q. Jiang *et al.*, «Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells», *Nat. Photonics*, vol. 13, n.º 7, pp. 460-466, jul. 2019, doi: 10.1038/s41566-019-0398-2.

[92] W. Shockley y H. J. Queisser, «Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells», *J. Appl. Phys.*, vol. 32, n.º 3, pp. 510-519, mar. 1961, doi: 10.1063/1.1736034.

[93] Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry, y K. Zhu, «Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys», *Chem. Mater.*, vol. 28, n.º 1, pp. 284-292, ene. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04107.

[94] V. M. Goldschmidt, «Die Gesetze der Krystallochemie», *Naturwissenschaften*, vol. 14, n.º 21, pp. 477-485, may 1926, doi: 10.1007/BF01507527.

[95] A. R. bin M. Yusoff, H. P. Kim, X. Li, J. Kim, J. Jang, y M. K. Nazeeruddin, «Ambipolar Triple Cation Perovskite Field Effect Transistors and Inverters», *Adv. Mater.*, vol. 29, n.º 8, feb. 2017, doi: 10.1002/adma.201602940.

[96] C. Otero-Martínez *et al.*, «Fast A-Site Cation Cross-Exchange at Room Temperature: Single-to Double- and Triple-Cation Halide Perovskite Nanocrystals», *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 61, n.º 34, 2022, doi: 10.1002/anie.202205617.

[97] M. Saliba *et al.*, «Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency», *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n.º 6, pp. 1989-1997, 2016, doi: 10.1039/C5EE03874J.

[98] C. Dong *et al.*, «Carbon-based all-inorganic perovskite solar cells: Progress, challenges and strategies toward 20% efficiency», *Mater. Today*, vol. 50, pp. 239-258, nov. 2021, doi: 10.1016/j.mattod.2021.05.016.

[99] Q. Ge *et al.*, «A Two-Dimensional Hole-Transporting Material for High-Performance Perovskite Solar Cells with 20 % Average Efficiency», *Angew. Chemie*, vol. 130, n.º 34, pp. 11125-11131, ago. 2018, doi: 10.1002/ange.201806392.

[100] J. Li, Q. Dong, N. Li, y L. Wang, «Direct Evidence of Ion Diffusion for the Silver-Electrode-Induced Thermal Degradation of Inverted Perovskite Solar Cells», *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n.º 14, jul. 2017, doi: 10.1002/aenm.201602922.

[101] Y. Yang *et al.*, «Spiro-OMeTAD or CuSCN as a preferable hole transport material for carbon-based planar perovskite solar cells», *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, n.º 25, pp. 12723-12734, 2020, doi: 10.1039/D0TA03951A.

[102] J. Wang *et al.*, «Tuning an Electrode Work Function Using Organometallic Complexes in Inverted Perovskite Solar Cells», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, n.º 20, pp. 7759-7768, may 2021, doi: 10.1021/jacs.1c02118.

[103] S. Tariq Jan y M. Noman, «Influence of layer thickness, defect density, doping concentration, interface defects, work function, working temperature and reflecting coating on lead-free perovskite solar cell», *Sol. Energy*, vol. 237, pp. 29-43, may 2022, doi: 10.1016/j.solener.2022.03.069.

[104] W. Li, J. Liu, F.-Q. Bai, H.-X. Zhang, y O. V. Prezhdo, «Hole Trapping by Iodine Interstitial Defects Decreases Free Carrier Losses in Perovskite Solar Cells: A Time-Domain Ab Initio Study», *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n.º 6, pp. 1270-1278, jun. 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00183.

[105] T. A. Berhe *et al.*, «Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability», *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n.º 2, pp. 323-356, 2016, doi: 10.1039/C5EE02733K.

[106] C. Wu *et al.*, «Ultrahigh Durability Perovskite Solar Cells», *Nano Lett.*, vol. 19, n.º 2, pp. 1251-1259, feb. 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b04778.

[107] S. Sirotinskaya, R. Schmechel, y N. Benson, «Influence of the cathode microstructure on the stability of inverted planar perovskite solar cells», *RSC Adv.*, vol. 10, n.º 40, pp. 23653-23661, 2020, doi: 10.1039/D0RA00195C.

[108] L. Liang, Y. Cai, X. Li, M. K. Nazeeruddin, y P. Gao, «All that glitters is not gold: Recent progress of alternative counter electrodes for perovskite solar cells», *Nano Energy*, vol. 52, pp. 211-238, oct. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.07.049.

[109] R. He, X. Huang, M. Chee, F. Hao, y P. Dong, «Carbon-based perovskite solar cells: From single-junction to modules», *Carbon Energy*, vol. 1, n.º 1, pp. 109-123, 2019, doi: 10.1002/cey2.11.

[110] B. I. Kharisov y O. V. Kharissova, «General Data on Carbon Allotropes», en *Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications*, Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 1-8. doi: 10.1007/978-3-030-03505-1_1.

[111] I. Švancara, K. Vytřas, J. Barek, y J. Zima, «Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis», *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 31, n.º 4, pp. 311-345, oct. 2001, doi: 10.1080/20014091076785.

[112] Y. Li *et al.*, «Blade-Coated Carbon Electrode Perovskite Solar Cells to Exceed 20% Efficiency Through Protective Buffer Layers», *Adv. Funct. Mater.*, 2023, doi: 10.1002/adfm.202301920.

[113] D. D. L. Chung, «Review: Graphite», *J. Mater. Sci.*, vol. 37, n.º 8, pp. 1475-1489, 2002, doi: 10.1023/A:1014915307738.

[114] D. Bogachuk *et al.*, «Low-temperature carbon-based electrodes in perovskite solar cells», *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, n.º 11, pp. 3880-3916, 2020, doi: 10.1039/D0EE02175J.

[115] L. Fagiolari y F. Bella, «Carbon-based materials for stable, cheaper and large-scale processable perovskite solar cells», *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, n.º 12, pp. 3437-3472, 2019, doi: 10.1039/C9EE02115A.

[116] C. Phillips, A. Al-Ahmadi, S. J. Potts, T. Claypole, y D. Deganello, «The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance», *J. Mater. Sci.*, vol. 52, n.º 16, pp. 9520-9530, ago. 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1114-6.

[117] 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, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2017.09.008.

[118] H. Wei *et al.*, «Free-standing flexible carbon electrode for highly efficient hole-conductor-free perovskite solar cells», *Carbon N. Y.*, vol. 93, pp. 861-868, 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.05.042.

[119] Y. Mahyoedin, J. Sahari, A. Mukhtar, y N. Mohammad, «Effect of Carbon Black Addition on the Rheology Properties of Electrically Conductive PP-Graphite Composite», *Adv. Mater. Res.*, vol. 233-235, pp. 3057-3063, may 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.233-235.3057.

[120] L. Chu *et al.*, «Boosting efficiency of hole conductor-free perovskite solar cells by incorporating p-type NiO nanoparticles into carbon electrodes», *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 178, n.º December 2017, pp. 164-169, 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.01.010.

[121] P. Jiang *et al.*, «The Influence of the Work Function of Hybrid Carbon Electrodes on Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells», *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n.º 29, pp. 16481-16487, jul. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b02163.

[122] W. Passatorntaschakorn *et al.*, «Sustainable Planar Hole-Transporting Material-Free Carbon Electrode-Based Perovskite Solar Cells: Stability Beyond Two Years», *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 7, n.º 16, pp. 6972-6985, ago. 2024, doi: 10.1021/acsaem.4c01199.

[123] Y. Gan *et al.*, «Advances in the research of carbon electrodes for perovskite solar cells»,

Dalt. Trans., vol. 52, n.º 45, pp. 16558-16577, 2023, doi: 10.1039/D3DT03136E.

[124] M. Forouzandeh *et al.*, «Enhanced carbon-based back contact electrodes for perovskite solar cells: Effect of carbon paste composition on performance and stability», *Carbon N. Y.*, vol. 229, p. 119450, oct. 2024, doi: 10.1016/j.carbon.2024.119450.

[125] L. Melissa y G. Sossa, «Development of low-temperature processed carbon electrodes for perovskite solar cells».

[126] R. Rulkens y C. Koning, *Chemistry and Technology of Polyamides*, vol. 5. Elsevier B.V., 2012. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00147-3.

[127] H. S. Vedanayagam y V. Kale, «Non-reactive polyamides from C36 dimer acids: preparation and properties», *Polymer (Guildf).*, vol. 33, n.º 16, pp. 3495-3499, 1992, doi: 10.1016/0032-3861(92)91109-F.

[128] A. Douka, S. Vouyiouka, L. M. Papaspyridi, y C. D. Papaspyrides, «A review on enzymatic polymerization to produce polycondensation polymers: The case of aliphatic polyesters, polyamides and polyesteramides», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 79, pp. 1-25, 2018, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2017.10.001.

[129] U. Ali, K. J. B. A. Karim, y N. A. Buang, «A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)», *Polym. Rev.*, vol. 55, n.º 4, pp. 678-705, oct. 2015, doi: 10.1080/15583724.2015.1031377.

[130] B. A. Suslick *et al.*, «Frontal Polymerizations: From Chemical Perspectives to Macroscopic Properties and Applications», *Chem. Rev.*, vol. 123, n.º 6, pp. 3237-3298, mar. 2023, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00686.

[131] M. Bidikoudi, C. Simal, y E. Stathatos, «Low-Toxicity Perovskite Applications in Carbon Electrode Perovskite Solar Cells—A Review», *Electronics*, vol. 10, n.º 10, p. 1145, may 2021, doi: 10.3390/electronics10101145.

[132] S. Chapagain *et al.*, «Direct Deposition of Nonaqueous SnO2 Dispersion by Blade Coating on Perovskites for the Scalable Fabrication of p–i–n Perovskite Solar Cells», *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, n.º 10, pp. 10477-10483, oct. 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c01287.

[133] C. Wolfe, N. Holonyak, y G. Stillman, *Physical Properties of Semiconductors*. 1989. [En línea]. Disponible en: https://www.iberlibro.com/9780136699613/Physical-Properties-Semiconductors-Prentice-Hall-0136699618/plp

[134] X. Zhang *et al.*, «Efficient and carbon-based hole transport layer-free CsPbI 2 Br planar perovskite solar cells using PMMA modification», *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, n.º 13, pp. 3852-3861, 2019, doi: 10.1039/C9TC00374F.

[135] S. Gong, H. Li, Z. Chen, C. Shou, M. Huang, y S. Yang, «CsPbI2Br Perovskite Solar Cells Based on Carbon Black-Containing Counter Electrodes», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n.º 31, pp. 34882-34889, ago. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c08006.

[136] Q. Han *et al.*, «The sulfur-rich small molecule boosts the efficiency of carbon-based CsPbI2Br perovskite solar cells to approaching 14%», *Sol. Energy*, vol. 216, pp. 351-357, mar. 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.01.030.

[137] M. Sun *et al.*, «Efficient Defect Passivation and Charge Extraction with Hexamethylenetetramine Interface Modification for Hole-Transporting Layers-Free CsPbBr3 Perovskite Solar Cells», *Sol. RRL*, vol. 5, n.º 8, ago. 2021, doi: 10.1002/solr.202100344.

[138] F. Yu *et al.*, «Surface Management for Carbon-Based CsPbI 2 Br Perovskite Solar Cell with 14% Power Conversion Efficiency», *Sol. RRL*, vol. 5, n.º 9, sep. 2021, doi: 10.1002/solr.202100404.

[139] Q. Guo *et al.*, «Universal Dynamic Liquid Interface for Healing Perovskite Solar Cells», *Adv. Mater.*, vol. 34, n.º 26, jul. 2022, doi: 10.1002/adma.202202301.

[140] Q. Han, O. Yūta, L. Wang, C. Zhang, y T. Ma, «Enhancing performance and stability of carbon-based perovskite solar cells by surface modification using 2-(trifluoromethylthio)aniline», *Mater. Today Commun.*, vol. 33, p. 104653, dic. 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.104653.

[141] Z. Yan *et al.*, «Surface dipole affords high-performance carbon-based CsPbI2Br perovskite solar cells», *Chem. Eng. J.*, vol. 433, p. 134611, abr. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.134611.

[142] L. Dong *et al.*, «Simplifying contact-layer design for high-throughput printing of flexible perovskite photovoltaics», *Energy Environ. Sci.*, vol. 17, n.º 19, pp. 7147-7154, 2024, doi: 10.1039/D4EE02707H.

[143] Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, T. Liu, y H. Han, «Full Printable Processed Mesoscopic CH3NH3PbI3/TiO2 Heterojunction Solar Cells with Carbon Counter Electrode», *Sci. Rep.*, vol. 3, n.º 1, p. 3132, nov. 2013, doi: 10.1038/srep03132.

[144] H. Zhang *et al.*, «High-efficiency (>20%) planar carbon-based perovskite solar cells through device configuration engineering», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 608, pp. 3151-3158, feb. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.11.050.

[145] NREL, «National Renewable Energy Laboratory». https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html

[146] Z. Song, S. C. Watthage, A. B. Phillips, B. L. Tompkins, R. J. Ellingson, y M. J. Heben, «Impact of Processing Temperature and Composition on the Formation of Methylammonium Lead Iodide Perovskites», *Chem. Mater.*, vol. 27, n.º 13, pp. 4612-4619, jul. 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01017.

[147] F. Zhang, X. Yang, H. Wang, M. Cheng, J. Zhao, y L. Sun, «Structure Engineering of Hole–Conductor Free Perovskite-Based Solar Cells with Low-Temperature-Processed Commercial Carbon Paste As Cathode», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n.º 18, pp. 16140-16146, sep. 2014, doi: 10.1021/am504175x.

[148] H. Zhou *et al.*, «Hole-Conductor-Free, Metal-Electrode-Free TiO 2 /CH 3 NH 3 PbI 3 Heterojunction Solar Cells Based on a Low-Temperature Carbon Electrode», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, n.º 18, pp. 3241-3246, sep. 2014, doi: 10.1021/jz5017069.

[149] D. Bogachuk *et al.*, «Perovskite Solar Cells with Carbon-Based Electrodes – Quantification of Losses and Strategies to Overcome Them», *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, n.º 10, mar. 2022, doi: 10.1002/aenm.202103128.

[150] L. Wagner, S. Mastroianni, y A. Hinsch, «Reverse Manufacturing Enables Perovskite Photovoltaics to Reach the Carbon Footprint Limit of a Glass Substrate», *Joule*, vol. 4, n.º 4, pp. 882-901, abr. 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.02.001.

[151] W. Passatorntaschakorn, C. Bhoomanee, P. Ruankham, A. Gardchareon, P. Songsiriritthigul, y D. Wongratanaphisan, «Room-temperature carbon electrodes with ethanol solvent interlacing process for efficient and stable planar hybrid perovskite solar cells», *Energy Reports*, vol. 7, pp. 2493-2500, nov. 2021, doi: 10.1016/j.egyr.2021.04.031.

[152] G. Grancini *et al.*, «One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering», *Nat. Commun.*, vol. 8, n.º 1, p. 15684, jun. 2017, doi: 10.1038/ncomms15684.

[153] H. Zhou *et al.*, «Low-Temperature Processed and Carbon-Based ZnO/CH 3 NH 3 PbI 3 /C Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells», *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n.º 9, pp. 4600-4605, mar. 2015, doi: 10.1021/jp512101d.

[154] T. Lukas y H. Jin, Heon Putland, Benjamin Holzhey, Philippe Wagner, Lukas Seo, Seongrok Snaith, «Metal Carbon Bilayers Influencing the Stability of Inverted Perovskite Solar Cells», 2023. [En línea]. Disponible en: https://bit.ly/4bcVshV

[155] T. Lukas *et al.*, «Charge Extraction Multilayers Enable Positive-Intrinsic-Negative Perovskite Solar Cells with Carbon Electrodes», *ACS Energy Lett.*, vol. 10, n.º 6, pp. 2736-2742, 2025, doi: 10.1021/acsenergylett.4c03403.

[156] Y. Jiao *et al.*, «Tailoring the C60/SnOx Bilayer to Enhance p-i-n Carbon-Electrode Perovskite Photovoltaic Cells and Modules», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 17, n.º 24, pp. 35533-35540, jun. 2025, doi: 10.1021/acsami.5c05279.

[157] Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, T. Liu, y H. Han, «Full printable processed mesoscopic CH3NH3PbI3 /TiO2 heterojunction solar cells with carbon counter electrode», *Sci. Rep.*, vol. 3, 2013, doi: 10.1038/srep03132.

[158] H. Zhang *et al.*, «Self-Adhesive Macroporous Carbon Electrodes for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, n.º 39, sep. 2018, doi: 10.1002/adfm.201802985.

[159] F. Yang *et al.*, «Low Temperature Processed Fully Printed Efficient Planar Structure Carbon Electrode Perovskite Solar Cells and Modules», *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, n.º 28, jul. 2021, doi: 10.1002/aenm.202101219.

[160] H. Zhang *et al.*, «High-efficiency (>20%) planar carbon-based perovskite solar cells through device configuration engineering», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 608, pp. 3151-3158, 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.11.050.

[161] D. Beynon *et al.*, «All-Printed Roll-to-Roll Perovskite Photovoltaics Enabled by Solution-Processed Carbon Electrode», *Adv. Mater.*, vol. 35, n.º 16, abr. 2023, doi: 10.1002/adma.202208561.

[162] X. Lu *et al.*, «Efficient carbon electrode perovskite solar cells with robust buffer interfaces», *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 24, pp. 8162-8170, 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.05.038.

[163] P. Nandigana, A. G., y S. K. Panda, «Co-Solvent Assisted Optimization of the CuSCN Hole

Transport Layer for Enhancing the Efficiency of Ambient Processable Perovskite Solar Cells with Carbon Counter Electrodes», *Energy Technol.*, jul. 2024, doi: 10.1002/ente.202400835.

[164] N. Arora *et al.*, «Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%», *Science (80-.).*, vol. 358, n.º 6364, pp. 768-771, nov. 2017, doi: 10.1126/science.aam5655.

[165] K. L. Jarvis y P. J. Evans, «Growth of thin barrier films on flexible polymer substrates by atomic layer deposition», *Thin Solid Films*, vol. 624, pp. 111-135, feb. 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2016.12.055.

[166] J. Ciro *et al.*, «Optimization of the Ag/PCBM interface by a rhodamine interlayer to enhance the efficiency and stability of perovskite solar cells», *Nanoscale*, vol. 9, n.º 27, pp. 9440-9446, 2017, doi: 10.1039/C7NR01678F.

[167] Ossila enabling Science, «PH1000 PEDOT:PSS», 2025. https://www.ossila.com/products/pedot-pss-ph-1000

[168] M. V. Khenkin *et al.*, «Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures», *Nat. Energy*, vol. 5, n.º 1, pp. 35-49, 2020, doi: 10.1038/s41560-019-0529-5.

[169] H. Li, X. Qian, T. Li, y Y. Ni, «Percolation for coated conductive paper: Electrical conductivity as a function of volume fraction of graphite and carbon black», *BioResources*, vol. 10, n.º 3, pp. 4877-4885, 2015, doi: 10.15376/biores.10.3.4877-4885.

[170] Ossila enabling Science, «Doctor Blade Coating: Method, Coating Tickness and Design». http://bit.ly/4nmNmcp

[171] M. Le Berre, Y. Chen, y D. Baigl, «From Convective Assembly to Landau−Levich Deposition of Multilayered Phospholipid Films of Controlled Thickness», *Langmuir*, vol. 25, n.º 5, pp. 2554-2557, mar. 2009, doi: 10.1021/la803646e.

[172] M. Richard *et al.*, «Large-scale patterning of π-conjugated materials by meniscus guided coating methods», *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 275, p. 102080, ene. 2020, doi: 10.1016/j.cis.2019.102080.

[173] K. K. Shin Thant, C. Seriwattanachai, T. Jittham, N. Thamangraksat, P. Sakata, y P. Kanjanaboos, «Comprehensive Review on Slot-Die-Based Perovskite Photovoltaics: Mechanisms, Materials, Methods, and Marketability», *Adv. Energy Mater.*, vol. 15, n.º 5, feb. 2025, doi: 10.1002/aenm.202403088.

[174] S. Mesa, E. Ramírez, K. G. Rivera Botia, F. Jaramillo, y D. Ramírez, «Development and characterization of carbon-based conductive pastes with high mechanical integrity under bending stress for room-temperature printable electronics», *Sci. Rep.*, vol. 15, n.º 1, p. 6397, feb. 2025, doi: 10.1038/s41598-025-90210-0.

[175] M. F. Don, P. Ekanayake, H. Nakajima, A. H. Mahadi, C. M. Lim, y A. Atod, «Acetylene carbon black-graphite composite as low-cost and efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells (DSSCs)», *Ionics (Kiel).*, vol. 25, n.º 11, pp. 5585-5593, nov. 2019, doi: 10.1007/s11581-019-03071-9.

[176] I. Rea, P. Giardina, S. Longobardi, y L. De Stefano, «Protein-modified porous silicon films for biomedical applications», en *Porous Silicon for Biomedical Applications*, Elsevier, 2014, pp. 104-128. doi: 10.1533/9780857097156.1.104.

[177] J.-K. Tan, R.-Q. Png, C. Zhao, y P. K. H. Ho, «Ohmic transition at contacts key to maximizing fill factor and performance of organic solar cells», *Nat. Commun.*, vol. 9, n.º 1, p. 3269, ago. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05200-w.

[178] S. S. Li, «Metal–Semiconductor Contacts», en *Semiconductor Physical Electronics*, New York, NY: Springer New York, pp. 284-333. doi: 10.1007/0-387-37766-2_10.

[179] D. Wang *et al.*, «Effect of PCBM film thickness on the performance of inverted perovskite solar cells», en *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, jun. 2016, pp. 1670-1672. doi: 10.1109/PVSC.2016.7749907.

[180] X. Geng, Y. Liu, X. Zou, E. M. J. Johansson, y J. Sá, «Can photoluminescence quenching be a predictor for perovskite solar cell efficiencies?», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 25, n.º 34, pp. 22607-22613, 2023, doi: 10.1039/D3CP02190D.

[181] D. A. Jacobs *et al.*, «Hysteresis phenomena in perovskite solar cells: the many and varied effects of ionic accumulation», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, n.º 4, pp. 3094-3103, 2017, doi: 10.1039/C6CP06989D.

[182] L. X. Shi, Z. S. Wang, Z. Huang, W. E. I. Sha, H. Wang, y Z. Zhou, «The effects of interfacial recombination and injection barrier on the electrical characteristics of perovskite solar cells», *AIP Adv.*, vol. 8, n.º 2, feb. 2018, doi: 10.1063/1.5021293.

[183] N. S. Hill *et al.*, «Ionic Accumulation as a Diagnostic Tool in Perovskite Solar Cells: Characterizing Band Alignment with Rapid Voltage Pulses», *Adv. Mater.*, vol. 35, n.º 32, ago. 2023, doi: 10.1002/adma.202302146.

[184] Z. Iqbal *et al.*, «Interface Modification for Energy Level Alignment and Charge Extraction in CsPbI3 Perovskite Solar Cells», *ACS Energy Lett.*, vol. 8, n.º 10, pp. 4304-4314, oct. 2023, doi: 10.1021/acsenergylett.3c01522.

[185] Z. Zheng, S. Wang, Y. Hu, Y. Rong, y A. Mei, «Chemical Science Development of formamidinium lead iodide-based perovskite solar cells : e ffi ciency and stability», pp. 2167-2183, 2022, doi: 10.1039/d1sc04769h.

[186] Q. Han *et al.*, «Single Crystal Formamidinium Lead Iodide (FAPbI3): Insight into the Structural, Optical, and Electrical Properties», *Adv. Mater.*, vol. 28, n.º 11, pp. 2253-2258, 2016, doi: 10.1002/adma.201505002.

[187] K. A. Khawaja, W. Xiang, J. Wall, X. Gu, L. Li, y F. Yan, «Hole transport layer selection for stable and efficient carbon electrode-based perovskite solar cells», *RSC Adv.*, vol. 15, n.º 17, pp. 13681-13690, 2025, doi: 10.1039/d5ra01694k.

[188] N. Liu *et al.*, «Low-pressure treatment of CuSCN hole transport layers for enhanced carbon-based perovskite solar cells», *J. Power Sources*, vol. 499, n.º April, p. 229970, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229970.

[189] Y. Tang *et al.*, «Nano Energy Solvent engineering of scalable deposited wide-bandgap

perovskites for efficient monolithic perovskite-organic tandem solar cells», *Nano Energy*, vol. 114, n.º February, p. 108653, 2023, doi: 10.1016/j.nanoen.2023.108653.

[190] L. Chen *et al.*, «Solvent Engineering for Scalable and Sustainable Fabrication of Lead-tin Perovskite Solar Cells», vol. 2405941, pp. 1-9, 2025, doi: 10.1002/aenm.202405941.

[191] C. Yang *et al.*, «Achievements , challenges , and future prospects for industrialization of perovskite solar cells», *Light Sci. Appl.*, 2024, doi: 10.1038/s41377-024-01461-x.

[192] Z. Jiang *et al.*, «Solvent engineering towards scalable fabrication of high-quality perovskite films for efficient solar modules», *J. Energy Chem.*, vol. 80, pp. 689-710, 2023, doi: 10.1016/j.jechem.2023.02.017.