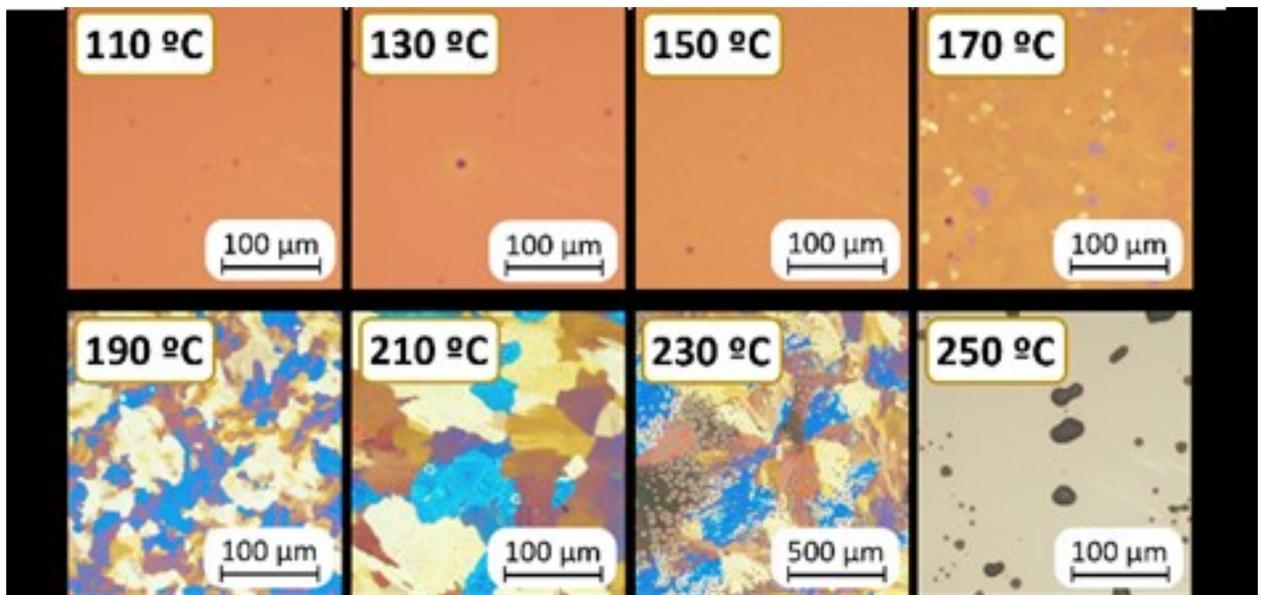


Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES



Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

VOLUMEN 8

Nº 2

ABRIL-JUNIO 2024

MADRID

ISSN 2530-6405

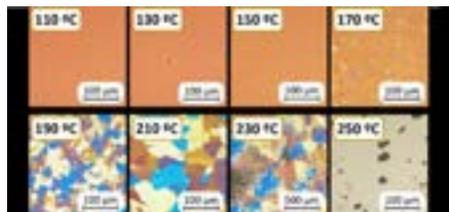


Imagen de Portada:

Polarized optical microscopy of Y6 thin films thermally annealed at various temperatures.

“Organic field-effect transistors for near-infrared light detection”

L. Casabona-Cendra; C. Martínez-Domingo; S. Riera-Galindo; M. Campoy-Quiles; M. Mas-Torrent

Editor

Rodrigo Moreno. *Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Madrid. España.*

Secretaría

Anna Muesmann. *SOCIEMAT. Madrid. España.*

Junta Directiva de SOCIEMAT

Presidente:

Juan José de Damborenea González

Vicepresidente:

Rodrigo Moreno Botella

Secretaria:

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

Tesorera:

Anna M^a Muesmann Torres

Vocales:

M^a Victoria Biezma Moraleda

Jordi Díaz Marcos

Teresa Guraya Díez

Marta Mohedano Sánchez

Jon Molina Aldareguia

Sergio Ignacio Molina Rubio

Alberto Palmero Acebedo

Jose Ygnacio Pastor Caño

Gloria Pena Uris

Daniel Sola Martínez

URL: <http://sociemat.es>

Correo electrónico: info@sociemat.es / sociemat1996@gmail.com

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

Entidad inscrita en el R^o Nacional de Asociaciones del

Ministerio del Interior, Grupo 1, Sección 1, Número Nacional 161428

ÍNDICE

ARTÍCULOS

Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Máster en ingeniería en Materiales 2023

Organic field-effect transistors for near-infrared light detection

L. Casabona-Cendra; C. Martínez-Domingo; S. Riera-Galindo; M. Campoy-Quiles;
M. Mas-Torrent 18

Procesado de aceros inoxidables mesoestructurados mediante tecnología FFF

J. Jiménez; Juan A. Naranjo; G. Herranz; J. Hidalgo 22

Efectos plasmónicos sinérgicos de campo cercano y lejano para la optimización de celdas solares tandem de perovskita

J. Bueno; S. Carretero-Palacios; M. Anaya 26

Fabricación aditiva de acero inoxidable mediante extrusión de pellets. Comparación de sistemas ligantes

A. García de la Camacha; E. Tabares; E. Gordo 30

Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

VOLUMEN 8

Nº 2

ABRIL-JUNIO 2024

MADRID

ISSN 2530-6405

EDITORIAL

En este segundo número de 2024 tenemos el placer de reunir una selección de trabajos presentados al Concurso de Mejor Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería en Materiales en su edición de 2023. Una vez más, sorprende el elevado nivel científico de los trabajos presentados y la gran calidad de las presentaciones. Los trabajos que han llevado nuestros compañeros más jóvenes nos llenan de orgullo a todos y nos hacen pensar que en un futuro inmediato el nivel de la investigación en materiales en España alcanzará cotas inéditas de excelencia. Enhorabuena a todos los candidatos por su gran labor.

En estas fechas, nuestra actividad sigue ocupando numerosos frentes, con el IV Ciclo de Conferencias online de SOCIEMAT que cierra esta edición en mayo, y con la buena noticia de un nuevo proyecto de divulgación aprobado por la FECYT, que nos permitirá seguir viviendo en Materland y realizando las múltiples y variopintas actividades que estamos realizando en todos los rincones de España en favor de la difusión y divulgación de la ciencia y tecnología de materiales.

Y, como sabéis, la actividad en estas fechas del año, se focalizan en los congresos que vamos a realizar antes del verano. Por una parte, el 2º Congreso Nacional de Divulgación de Materiales, Materdivulga, se celebrará los días 12-13 de junio en Toledo. La convocatoria ha sido un éxito y nos invita a ser muy optimistas de cara a la labor de divulgación que desde SOCIEMAT podemos ofrecer a la sociedad. En breve estará disponible el programa definitivo, pero ya podemos afirmar que será apasionante e intenso.

Por otra parte, se celebra el Congreso Nacional de Materiales, CNMAT2024, en Málaga del 25 al 28 de junio. Estamos ya finalizando el programa definitivo pero lo que es indudable es la excelente acogida que ha tenido y el gran apoyo que hemos recibido por parte de todos los socios y amigos de SOCIEMAT. El número de comunicaciones recibidas ha batido todos los récords y nos va a permitir diseñar un programa intenso y de la mayor calidad, además de fomentar el esperado encuentro entre todos los compañeros y amigos para intercambiar conocimientos y disfrutar de momentos especiales en un marco excepcional. Muchas gracias a todos por la excepcional acogida.

Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería en Materiales 2023

ORGANIC FIELD-EFFECT TRANSISTORS FOR NEAR-INFRARED LIGHT DETECTION

*L. Casabona-Cendra*¹, *C. Martínez-Domingo*¹, *S. Riera-Galindo*¹, *M. Campoy-Quiles*¹, *M. Mas-Torrent*¹

¹Institute of Materials Science of Barcelona, Campus UAB, 08193, Bellaterra, Spain, lcasabona@icmab.es

Abstract: Organic photodetectors (OPDs) have recently attracted continuous attention owing to the remarkable advantages offered by organic semiconductors (OSCs) with respect to their inorganic counterparts, including low-cost processability, lightweight, semitransparency, good absorption coefficient and the ability to be chemically tuned. Among these, near-infrared (NIR) OPDs hold particular significance given their potential applications in areas such as health-monitoring, night vision, and optical communications. However, developing new OSCs with suitable properties for NIR light detection remains a challenge. In this work, the properties of the non-fullerene acceptor (NFA) molecule Y6 have been studied in organic phototransistors (OPTs) based on organic field-effect transistors (OFETs) fabricated using low-cost techniques. The devices have been characterized by X-ray diffraction (XRD) and polarized optical microscopy (POM). Furthermore, the photoresponse of the OSC has been explored by conducting electrical measurements on the devices, both with and without incident radiation.

Keywords: Y6, non-fullerene acceptors, organic semiconductors, organic field-effect transistors, near-infrared sensors.

1. INTRODUCTION.

Near-infrared (NIR) light detection plays an important role in modern science and technology, such as in health monitoring, night vision, artificial vision, optical communications, and spectroscopy, among others [1]. Current NIR photodetectors predominantly rely on photodiodes based on inorganic semiconductors such as silicon (Si), germanium (Ge), and other III to V compounds. However, these devices often present some drawbacks, such as high brittleness, complicated and not environmentally friendly manufacturing processes, and broadband absorption. In the last decades, solution-processed NIR-sensitive organic semiconductors (OSCs), which can be highly conjugated small organic molecules or polymers, have emerged as attractive alternatives to their inorganic counterparts, due mainly to their low cost processability, tailorable optoelectronic properties, and compatibility with flexible substrates [2].

Devices based on OSCs that can convert light into electrical signals are commonly referred to as organic photodetectors (OPDs). OPDs can be categorized into three main types: organic photodiodes, photoconductors, and phototransistors (OPTs). OPTs can be built on organic field-effect transistors (OFETs), which are three-terminal devices where the current flow from two of them (source (S) and drain (D)) can be modulated by the application of a voltage in the third electrode (gate (G)). In OFETs, an ordered structure (high crystallinity) of the OSC is highly desirable as it reduces the density of traps in the conductive channel and therefore increases the current flow in the OSC, improving the electrical performance of the devices. OFETs can have different architectures depending on the relative position of the electrodes with respect to the OSC. A schematic

representation of an OFET with a bottom-gate bottom-contact (BGBC) architecture is depicted in **Fig. 1a**.

One of the greatest challenges for NIR OPDs is to design and synthesize organic photoactive materials with ultra-narrow bandgaps. One approach to tackle this is extending the conjugation length of polymers. However, polymer's intrinsic drawbacks such as large structure disorder can limit the performance of polymer based NIR OPDs. On the other hand, small-molecule semiconductors with well-defined structures and with acceptor-donor-acceptor (A-D-A) designs have arisen as promising candidates for high-sensitivity OPDs [3]. One promising candidate to address this challenge is Y6, a non-fullerene acceptor (NFA) semiconductor with an A-DA'D-A structure as illustrated in **Fig. 1b**, where grey and blue areas represent the A segments of Y6 while yellow represent the D segments. This relatively new organic material was first developed by Zou and co-workers in 2019 [4] and has been extensively investigated for high-performance organic solar cells. Y6 has shown interesting optoelectronic properties such as high charge mobility for an n-type OSC [5] and capacity to absorb light within a specific region of the NIR spectrum, presenting an absorption band as a thin film centred at 841 nm (**Fig. 1c**). However, research focusing on the use of pristine Y6 in OFETs/OPTs and the photoresponse of these devices remains notably limited up to the present.

In this work, we investigate the crystallinity of Y6 thin films and assess the optoelectronic response of Y6 OPTs based on BGBC OFETs. Our aim is to study the potential of Y6 as a prospective candidate for NIR OPDs, with potential applications in health monitoring. To this aim, Y6 OFETs will first be fabricated and electrically

characterized in the dark by extracting the figure of merit field-effect mobility (μ_{FE}), which quantifies the ease with which charge carriers flow through the OSC when an electric field is applied, and the threshold voltage (V_{th}), which is the minimum source-gate voltage (V_{SG}) required to switch on the device. Finally, Y6 devices will be studied under NIR illumination and characterized by extracting their photoresponsivity (or responsivity) (R).

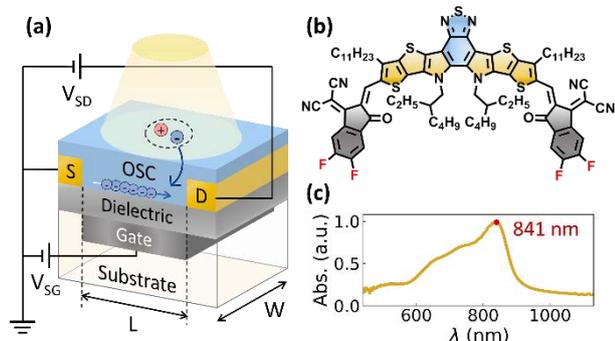


Figure 1. (a) OPT with a BGBC OFET architecture. L (length) and W (width) are geometric parameters of the conductive channel. (b) Y6 molecular structure (A segments in grey/blue, D segments in yellow), and (c) absorption spectrum of Y6 thin film.

2. MATERIALS AND METHODS.

2.1. Fabrication of Y6 OPTs.

To fabricate the Y6 OFETs with a BGBC architecture 500 μm thick silicon wafers (Si/SiO_2) were used, where highly doped silicon (Si p^{++}) acted both as the substrate and gate electrode, and the silicon oxide as the dielectric layer (200 nm thick SiO_2 layer with capacitance $C = 17 \text{ nF}/\text{cm}^2$ grown on top of the Si p^{++}). The source and drain electrodes were fabricated by means of photolithography and thermal evaporation (5 nm Cr / 40 nm Au). The design used consisted of five interdigitated channels with a length of 200 μm and a total W/L ratio of 100. Regarding the OSC, a solution of Y6 in chloroform (CF) 16 mg/mL was prepared, in which Y6 and CF were left 24 hours stirring at 500 rpm at room temperature. The OSC was deposited on top of the device using the blade coating technique (Fig. 2a), which is a low cost thin-film deposition technique that involves

running a blade over a substrate at a fixed distance and is compatible with roll-to-roll processing and large-area reproduction. First, a meniscus of the Y6 solution was formed between the blade and the sample, which was located on top of a hot plate at 40 $^\circ\text{C}$. The blade was dragged, forming a thin film of several nanometers thick of the OSC. The sample was left a few minutes on top of the hot plate to evaporate most of the solvent. Y6 thin films undergoing thermal annealing were placed in a hot plate at different temperatures for 10 minutes (Fig. 2b). All the Y6 thin films were characterized with X-ray diffraction (XRD) and polarized optical microscopy (POM). A scratch on the surface of the wafer was also made using a diamond tip to reach the doped silicon, which acted as the gate electrode.

2.2. Electrical Characterization and Photoresponse Study.

OFET electrical performance was measured on fresh devices using a Keithley 2612A. The two figures of merit of OFETs, the field-effect mobility (μ_{FE}^{sat}) and threshold voltage (V_{th}), were extracted in the saturation regime from a linear fit of the plot $\sqrt{I_{SD}}$ versus V_{SG} using the following relationship:

$$I_{SD}^{sat} = \frac{W}{2L} \mu_{FE}^{sat} C (V_{SG} - V_{th})^2, \quad (1)$$

where C is the capacitance of the dielectric layer, and L and W are the length and width of the conductive channel respectively. The optical performance of the devices was assessed using a Keithley 2612A and Keithley 2604B equipment and the LED840L light emitting diode (LED) of 840 nm (see Fig. 2c), which was previously calibrated. In particular, the dynamic photoresponse was assessed by irradiating the device with light pulses at different intensities. A custom-made setup was created to accurately position the LED over the OFETs for characterization. To quantify the photoresponse, the key figure of merit for OPDs, known as photoresponsivity R , was calculated using equation (2):

$$R = \frac{I_{light} - I_{dark}}{A \cdot P} = \frac{I_{ph}}{A \cdot P} \quad (2)$$

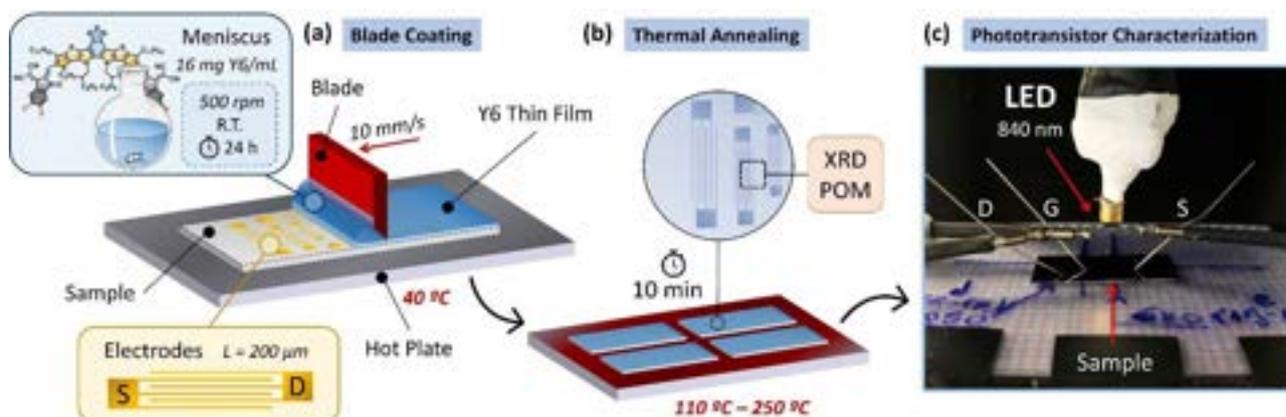


Figure 2. Representation of the experimental procedure.

where $I_{ph} = I_{light} - I_{dark}$ is the photocurrent, A is the

active area of the channel ($A = L \cdot W$) and P is the optical power per unit area.

All the fabrication and characterization processes were performed in a glovebox with inert environment to avoid degradation of the OSC.

3. RESULTS AND DISCUSSION.

3.1. Crystallization of Y6 by Thermal Annealing.

Y6 thin films were thermally annealed at different temperatures, ranging from 110 °C to 250 °C. X-ray diffraction (XRD) patterns and polarized optical microscopy (POM) images determined that films annealed at temperatures below 170 °C presented amorphous characteristics. In contrast, temperatures at or above 170 °C yielded crystalline films. Higher temperature samples tended to present higher crystalline films with larger mean domain sizes. However, some of the higher temperatures resulted in areas not covered by the organic film due to partial dewetting, which are undesirable as they could compromise device performance.

Therefore, annealing temperatures between 150 °C and 190 °C were selected to fabricate and characterize Y6 OFETs with different Y6 thin film morphologies, to understand the relationship between morphology and performance of the devices.

3.2. Electrical Performance of Y6 OFETs.

The μ_{FE}^{sat} and V_{th} parameters were obtained from the transfer measurements of Y6 OFETs subjected at annealing temperatures of 150 °C, 170 °C and 190 °C. **Fig. 3** shows a representative transfer measurement of Y6 OFETs annealed at 170 °C, where the square root of the source-drain current ($\sqrt{I_{SD}}$) in relation to the source-gate potential (V_{SG}) along with the fit using eq. (1) has also been represented. A summary of the parameters extracted from these transfer characteristics is provided in **Table 1**.

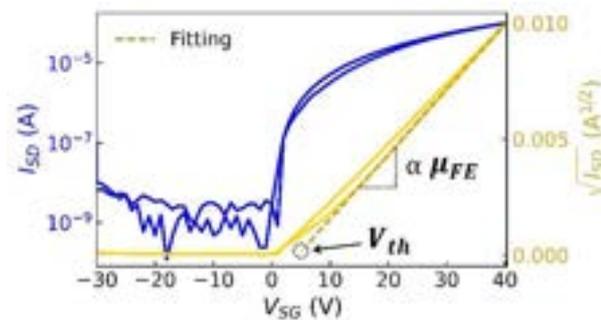


Figure 3. Representative transfer characteristic.

Table 1. Figures of merit of OFETs subjected at different annealing temperatures.

T (°C)	μ_{FE}^{sat} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	V_{th} (V)
150	$(118.8 \pm 9.2) \cdot 10^{-4}$	-3.48 ± 0.47
170	$(9.51 \pm 0.36) \cdot 10^{-2}$	5.2 ± 1.1
190	$(7.61 \pm 0.19) \cdot 10^{-2}$	5.52 ± 0.29

Y6 OFETs annealed at 170-190 °C present significantly higher mobility values with respect to devices at 150 °C, which can be attributed to the strong dependence of the transport mechanism on the ordering degree of the OSC thin film. A mobility value of approximately 0.1 cm² V⁻¹ s⁻¹ has been achieved at 170 °C, which is relatively high for an n-type OSC. Interestingly, devices at 170 °C outperformed those at 190 °C, possibly due to 190 °C samples exhibiting microstructural defects not detected by the characterization methods used in this work.

The negative V_{th} value at 150 °C suggests that the OFETs starts to conduct at a negative V_{SG} . This behaviour could be due to doping, among other factors. In contrast, positive V_{th} values for the crystalline devices indicate OFETs are in depletion mode, typical of n-type OSCs.

3.3. Photoresponse of Y6 OFETs.

Fig. 4 shows the transfer characteristics of Y6 OFETs annealed at 170 °C under various incident optical powers of radiation with $\lambda_{max} = 840$ nm.

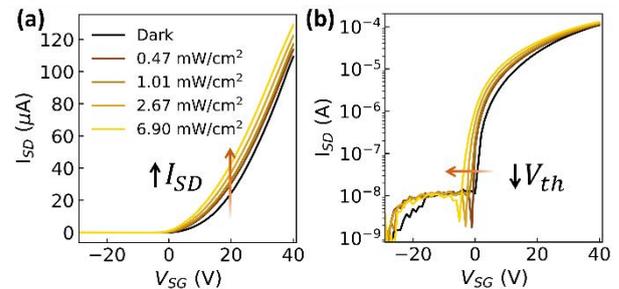


Figure 4. Transfer characteristics under various incident optical powers (a) in linear and (b) logarithmic scale.

The transfer curves shift to negative threshold voltages and exhibit higher source-drain currents as the incident optical power increases, in comparison to measurements in the absence of light (dark). This is elucidated by the photogenerated excitons within Y6 under light illumination, which, after hole-electron dissociation, produces the generation of additional charges. The fact that Y6 OFET devices respond differently to light than in the dark indicates their potential suitability as OPTs.

Another important parameter of photodetectors is current–time response. **Fig. 5a** displays the dynamic photoresponse of Y6-based OPTs that underwent thermal annealing at 170 °C with a fixed polarization of $V_{SG} = V_{SD} = 10$ V under 10-second light pulses ($\lambda_{max} = 840$ nm) at varying incident optical powers. The rise time (τ_r) and decay time (τ_{d1}) were determined as the durations needed for the transition from 10% to 90% of the step and from 90% to 10%, respectively (see **Fig. 5b**). These values were found to be approximately 0.3 s and 0.9 s respectively. A second decay time (τ_{d2}) can be obtained by fitting the experimental data to equation (3):

$$I_{SD} = I_{dark} + (I_{light} - I_{dark}) \cdot e^{-t/\tau_{d2}} \quad (3)$$

where t_0 is the time where measurements begin. By fitting eq. (3) to the dark current after the ON-state, a

mean value of $\tau_{d2} = (3.01 \pm 0.52)$ s was obtained. These measurements offer valuable insights into the time response of Y6 OPTs, although more precise measurements should be carried out regarding the rise time.

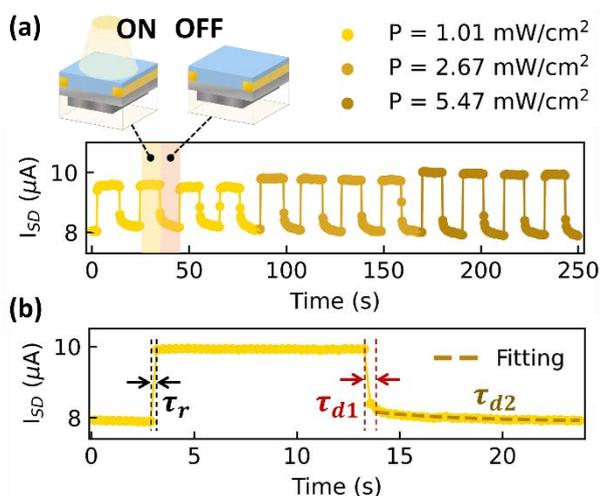


Figure 5. (a) Time measurement with light pulses and (b) rise and decay times of Y6 devices.

Finally, photoresponsivity values have been extracted from several measurements at different incident optical powers using eq. (2). **Fig. 6** shows the relationship between both parameters at different polarizations of the Y6 OFETs. It is possible to see that photoresponsivity R is not linearly dependent with the incident optical power P . Instead, the following relationship has been obtained, given by eq. (4):

$$R = \alpha \cdot P^{\beta-1} \quad (4)$$

where α and β are constants. For all polarizations of the Y6 OPTs, β values were smaller than 1, which indicates that the lower the incident optical power, the higher the responsivity in an exponential fashion. This behaviour can be attributed to the distribution of trap states and is advantageous for detecting extremely low intensities. Therefore, Y6 OPTs are more sensitive at lower incident optical powers.

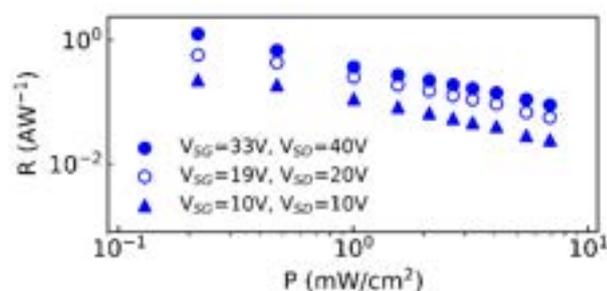


Figure 6. Responsivity versus incident optical power.

4. CONCLUSIONS.

With this work the potential of Y6 as photoactive material in the NIR region has been studied for the first time using OFETs and low-cost fabrication techniques. Our study has shown the importance of thermal annealing in achieving crystallinity of the OSC, which in turn improves the performance of the devices. A high n-type field-effect mobility of approximately $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ has been achieved. Remarkably, it has been demonstrated that Y6 devices can detect NIR light at 840 nm, with higher photoresponsivity values at low incident optical powers. The non-linear relationship found between photoresponsivity and incident power in phototransistors provided insights into their dynamic response. Therefore, this work offers perspectives in the potential of Y6 as a possible candidate for developing NIR OPTs using low-cost fabrication techniques. Future research should focus on adapting Y6 OPTs for flexible substrates and investigating their performance with different incident wavelengths. These efforts would aim to enhance Y6-based phototransistor performance, stability, and versatility for broader optoelectronic applications.

5. REFERENCES.

- [1] Li, Qingyuan, Yulong Guo, Yunqi Liu. "Exploration of Near-Infrared Organic Photodetectors", *Chemistry of Materials* 31.17 (2019): 6359-6379.
- [2] García de Arquer, F. Pelayo, et al. "Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors", *Nature Reviews Materials*, 2.3 (2017): 1-17.
- [3] Chen, Y., Wan, X., & Long, G. "High performance photovoltaic applications using solution-processed small molecules". *Accounts of chemical research*, 46.11, (2013): 2645-2655.
- [4] Yuan, Jun, et al., "Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core.", *Joule* 3.4 (2019): 1140-1151.
- [5] Gutierrez-Fernandez, Edgar, et al., "Y6 Organic Thin-Film Transistors with Electron Mobilities of $2.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ via Microstructural Tuning" *Advanced Science* 9.1 (2022): 2104977.

mecanizado y deformación severas como el doblado o el estampado del laminado favorecen la aparición de vacíos en las intercaras entre material, llevándolos a una fractura prematura [4].

Las tecnologías de fabricación aditiva se basan en la adición de material capa sobre capa para la generación de objetos tridimensionales. Esto permite una gran libertad de diseño para conseguir pieza con geometrías muy complejas y en particular en el diseño y desarrollo de nuevos aceros mesoestructurados. Sin embargo, existen limitaciones tecnológicas en la fabricación de aceros mesoestructurados por técnicas directas basadas en la fusión de material. Éstas incluyen un pobre control microestructural, particularmente en las intercaras, el desarrollo de tensiones residuales o la dificultad de reutilización de polvos base. Estas limitaciones justifican la exploración de alternativas de impresión 3D indirectas como la técnica de Fabricación por Filamento Fundido (FFF). La técnica FFF ofrece diversas ventajas para la fabricación de componentes mesoestructurados como un control preciso sobre el grosor de cada capa, su composición y las diferentes microestructuras [6], lo que posibilitaría la creación de mesoestructuras con una alta precisión y control de sus propiedades. A pesar de estas ventajas, la FFF se encuentra todavía en las primeras etapas de desarrollo en su uso para obtener piezas de dos materiales y actualmente no hay evidencia de que se haya utilizado para fabricar mesoestructuras.

En este sentido, surgen una serie de retos a tener en cuenta, comenzando con conseguir fabricar dos filamentos de materiales distintos que sean compatibles entre sí, que liguen bien entre ellos, y que tengan un comportamiento similar de forma que se pueda llegar a diseñar un proceso de fabricación válido para ambos. La máxima complejidad reside en el proceso de sinterización final, donde tiene lugar una contracción dimensional y procesos difusivos que pueden crear gradientes de composición y microestructuras en las intercaras. Este trabajo aborda estos desafíos, explorando y superando los obstáculos que implica la fabricación de mesoestructuras utilizando la técnica de fabricación por FFF.

2. MATERIAL Y MÉTODOS.

Para este estudio se han seleccionado como polvos de partida un acero inoxidable austenítico (316L) y uno martensítico endurecido por precipitación (17-4PH) que destacan, respectivamente, por su gran capacidad de deformación y por su resistencia mecánica. Para el sistema ligante, se empleó en ambos aceros una formulación desarrollada internamente por el grupo, basada en su experiencia y de carácter confidencial. Esta elección se hizo con el propósito de unificar el proceso de fabricación para ambos materiales, especialmente enfocado en la etapa de eliminación de compuestos orgánicos que forman parte del sistema ligante.

El proceso comienza con la mezcla inicial de polvo y ligante en un reómetro de par ThermoHaake. Los parámetros de mezclado óptimos fueron 200 °C con los

rotore girando a 40 rpm. El tiempo de mezclado para la obtención de mezclas homogéneas fue de 60 minutos para el 316L y de 90 minutos para el 17-4PH. Estas mezclas se convierten en filamento a través de un proceso de extrusión utilizando un reómetro capilar Dynisco LCR7000. Se llevaron a cabo iteraciones en el proceso de extrusión hasta encontrar los parámetros adecuados, que resultaron en una velocidad de 100 m/s y temperaturas de extrusión de 158 °C (316L) y 159 °C (17-4PH), ambos con una boquilla de extrusión de 1,6 mm. Posteriormente se utilizó una impresora Raise3D de doble cabezal para imprimir hexágonos alternando anillos concéntricos de cada material. Las condiciones de impresión se ajustaron para cada filamento. Para el 316L, la temperatura de impresión y flujos óptimos fueron de 265 °C y 95%, mientras que para el 17-4PH fue de 270 °C y 100%. Esta diferencia se debe a que la mezcla de 316L tiene una mayor fluidez.

A continuación, se elimina el ligante, que hasta este punto ha servido de medio de transporte del polvo para obtener las geometrías complejas. Se realiza un primer proceso de eliminación mediante un disolvente orgánico seguido de una etapa de eliminación térmica final para obtener las piezas en estado marrón. Para el diseño de la eliminación térmica, se lleva a cabo un estudio de termogravimetría en atmósfera de nitrógeno. Finalmente, se realiza el proceso de sinterización, que implica someter la pieza a un tratamiento térmico a una temperatura algo inferior a la temperatura de fusión del polvo metálico. Esto busca crear un proceso difusivo tanto de energía como de masa que dará lugar a una pieza densificada. Se ha realizado un estudio detallado individual para cada material y conjunto del proceso de sinterización. Este estudio muestra la influencia de la temperatura de sinterización (cubriendo el rango de 1360 °C hasta 1400 °C) sobre la densificación, microestructura, propiedades mecánicas, tamaño de grano y contracción dimensional. El objetivo es encontrar una ventana de sinterización común donde se obtengan valores adecuados de los parámetros comentados en ambos materiales.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este apartado se presentan los resultados de la obtención de aceros mesoestructurados con los materiales desarrollados. El primer reto fue la impresión 3D multimaterial para conseguir aceros mesoestructurados. Se planteó una unión de materiales en el plano X-Y de la impresión ya que supone un reto mayor (aún no estudiado) que la combinación de materiales imprimiendo capa sobre capa. Una de las mayores dificultades encontradas fue la alineación y calibración precisa de la posición los diferentes extrusores en los ejes X-Y-Z. Pese a que los equipos actuales más avanzados disponen de tecnologías para un posicionamiento preciso de los diferentes cabezales, esta precisión es aún baja y supone la mayor limitación de la tecnología FFF. Como se puede ver en la **Figura 2a**, defectos de impresión microscópicos como falta de material en las uniones de los diferentes materiales, pueden ser insalvables durante la sinterización, comprometiendo la integridad de las piezas finales.

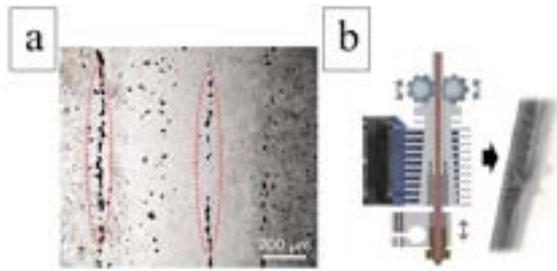


Figura 2. a) Defectos de impresión a escala microscópica debido al error de calibración. b) Mecanismo de retracción desgasta el filamento.

El equipo de impresión utilizado no dispone de una calibración de ejes automática, por lo que además de requerir un tiempo elevado en poner a punto el equipo para la impresión de piezas multimaterial, la precisión obtenida es baja. Para mitigar o solucionar estos defectos, se hizo uso de un parámetro de impresión denominado *Sobreimpresión*. Este parámetro permite establecer un porcentaje de solape entre ambos materiales (**Figura 3**), rellenando así posibles huecos microscópicos que surgen de un mal calibrado de ejes.

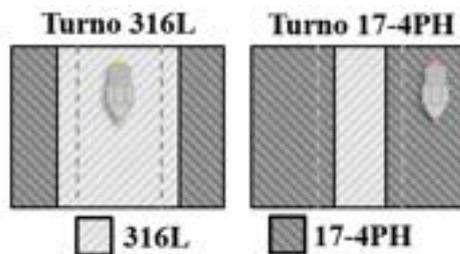


Figura 3. Esquema del funcionamiento del parámetro Sobreimpresión.

Otra de las dificultades encontradas fue la necesidad de llevar a cabo retracciones de filamento en el cambio de turno de impresión de un material a otro. El engranaje que usan los equipos para el desplazamiento del filamento clava sus dientes en un sentido y en otro, hecho que puede producir un desgaste del filamento (**Figura 2b**), llegando a la interrupción de la impresión. A pesar de las dificultades comentadas se han conseguido aceros mesoestructurados sin defectos (**Figura 4**), validando para dicha geometría los procesos de eliminación y sinterización diseñados.

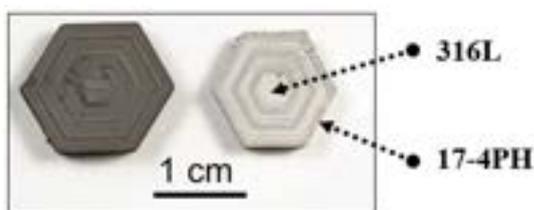


Figura 4. Aceros mesoestructurados de geometría hexagonal en verde y sinterizado.

Otro aspecto crucial a controlar son las condiciones de sinterización con el objetivo de tener un control sobre las microestructuras desarrolladas y, por tanto, sobre las propiedades finales de los componentes. Tras la sinterización de mesoestructuras a diferentes temperaturas, se identificaron mediante microscopio

óptico las diferentes microestructuras y se determinó la extensión de las regiones austeníticas y martensíticas, así como su porcentaje dentro de la mesoestructura.

En la **Figura 5** se muestra un ejemplo de micrografía de las mesoestructuras fabricadas. Se definen L_A (Longitud franja austenítica) y L_M (Longitud franja martensítica). Como se aprecia en la figura, se consigue una buena continuidad entre los diferentes aceros, con ausencia de porosidad e intercaras bien definidas delimitando las zonas austenítica y martensítica. Cabe destacar que el ancho de las franjas de microestructura austenita y por consiguiente el porcentaje de esta fase, disminuye al aumentar la temperatura de sinterización como se aprecia en la **Figura 6**.



Figura 5. Definición gráfica de L_A (Longitud franja austenítica) y L_M (Longitud franja martensítica).

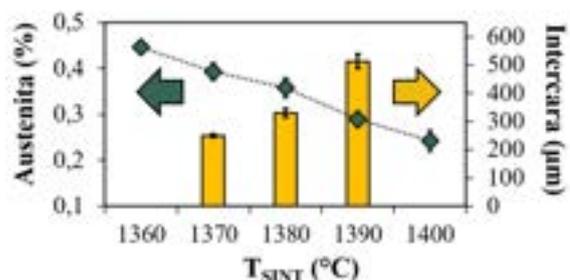


Figura 6. Fracción de austenita presente en la microestructura y ancho de la intercara según temperatura de sinterización.

Además, se realizó un perfil de microdurezas a lo largo de las diferentes fases presentes en la microestructura. Como se muestra en el ejemplo de la **Figura 7**, estos perfiles de dureza presentan una transición suave a lo largo de la intercara entre la dureza máxima obtenida en la región austenítica y la dureza mínima obtenida en la región martensítica, mucho menos abrupta que el aparente cambio de microestructura. Este es un primer indicador de que hay un gradiente de composición a lo largo de la intercara propiciado por la diferencia de concentración de los diferentes elementos de aleación, que ha sido favorecido por el aumento de la temperatura de sinterización.

Para tener una idea más precisa de estos gradientes de composición, se llevó a cabo un análisis elemental mediante EDX. La **Figura 8** muestra uno de estos perfiles composicionales para los elementos más significativos de ambas aleaciones. Con estas herramientas se pudo cuantificar como la intercara crece con el aumento de la temperatura de sinterización como queda reflejado en la **Figura 6**.

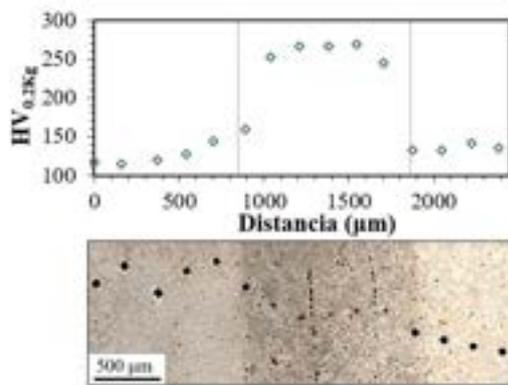


Figura 7. Perfiles de dureza a lo largo de las diferentes franjas austeníticas (1380 °C).

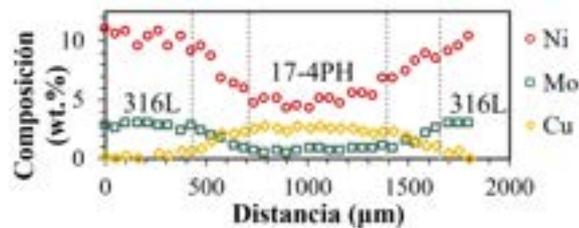


Figura 8. Datos de composición elemental extraídos con EDX a lo largo de las diferentes fases (1380 °C).

Además, con los datos de composición se puede estimar la temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s) mediante una ecuación empírica [7]. La **Figura 9** muestra los resultados obtenidos para tres temperaturas de sinterización seleccionadas. Se puede apreciar en rasgos generales, como en la zona de la intercara hay una gran parte con una temperatura M_s por encima de la temperatura ambiente, que se corresponde muy bien con las franjas martensítica observada con el microscopio óptico.

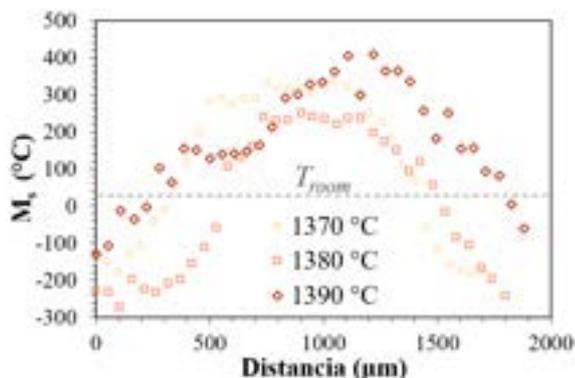


Figura 9. Evolución de M_s (°C) con la distancia.

Finalmente se fabricaron probetas de tracción mesoestructuradas de tipo isoesfuerzo e isodeformación. Estas probetas se consiguieron imprimir sin defectos y pasaron con éxito el proceso de eliminación diseñado. Sin embargo, ninguna de ellas superó la sinterización sin defectos (**Figura 10**). La diferencia de contracción de los diferentes materiales durante la sinterización genera tensiones que no han supuesto un problema para las geometrías hexagonales, dado que la topología de anillos alternantes ha mitigado este efecto. Sin embargo, estas tensiones han ocasionado defectos significativos

en las probetas con franjas paralelas de cada material, abriendo la puerta a estudios específicos sobre qué geometrías son las más adecuadas. Además, la realización de ensayos de dilatometría sería de ayuda para diseñar ciclos de sinterización que mitiguen el efecto de la descompensación entre las contracciones de los diferentes materiales, consiguiendo así una mayor libertad en el diseño de componentes sin que sufran



defectos.

Figura 10. Figura tipo isotensión en marrón y sinterizada.

4. CONCLUSIONES.

Este trabajo demuestra que la fabricación de componentes de aceros mesoestructurados por la técnica FFF es posible y prometedora, incluso para modos de unión más desafiantes. Se han desarrollado filamentos 316L y 17-4PH bobinables e imprimibles adaptados a la impresión multimaterial y se ha diseñado un proceso de fabricación de piezas duales en base a sus características individuales, evidenciando los retos que entraña esta tecnología y proponiendo soluciones a los mismos. En particular, se ha llevado a cabo un estudio detallado del efecto de la temperatura de sinterización sobre la composición y microestructura de las mesoestructuras creadas, obteniendo un valioso conocimiento para el control de las mismas con el objetivo de mejorar y ajustar las propiedades de estos materiales a demanda, contribuyendo así su desarrollo para la creación de componentes ingenieriles con propiedades únicas.

5. REFERENCIAS.

- [1] Tanwar R. S. y Jhavar S. (2023) Materials Today: Proceedings A review on additive manufacturing of SS-Ni multi-material fabrication, *Materials Today: Proceedings*,
- [2] Koseki T., Inoue J. y Nambu S. (2014) Development of multilayer steels for improved combinations of high strength and high ductility, *Materials Transactions*, 55(2), págs. 227-237.
- [3] Feng J. y otros. (2023), Effect of the diffused content of carbon on mechanical properties of multilayered composite steel, *Journal of Materials Research and Technology*, 22, págs. 668-682.
- [4] Dong, M et al. (2022), Interface Strengthening and Toughening Mechanism of Hot Rolled Multilayer TWIP/40Si2CrMo Steels, *Crystals*, 12(10).
- [5] Liu M. y otros (2021) Investigation of work hardening behavior in multilayered steels architected by twinning induced plasticity steel and martensitic steel during uniaxial tensión.
- [6] Nazir A. y otros (2023) Multi-material additive manufacturing: A systematic review of design, properties, applications, challenges, and 3D printing of materials and cellular metamaterials.
- [7] Yamada H., Sakurai T. y Takenouchi T. (1990) Effect of alloying elements on the peritectic temperature in low-alloy steels, *Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 76(3), págs. 438-445.

EFFECTOS PLASMÓNICOS SINÉRGICOS DE CAMPO CERCANO Y LEJANO PARA LA OPTIMIZACIÓN DE CELDAS SOLARES TÁNDEM DE PEROVSKITA

*J. Bueno*¹, *S. Carretero-Palacios*^{1,2}, *M. Anaya*^{3,4}

¹Departamento de Física de Materiales e Instituto de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain, jaime.buenob@estudiante.uam.es

²Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM-CSIC, C/Sor Juana Inés de la Cruz, 3, 28049 Madrid, Spain.

³Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, Avenida Reina Mercedes, Sevilla, 41012, España

⁴Department of Chemical Engineering & Biotechnology, University of Cambridge, Philippa Fawcett Drive, Cambridge CB3 0AS, UK

Resumen: La búsqueda de fuentes de energía limpias y renovables ha impulsado avances en la eficiencia y reducción de costes en dispositivos fotovoltaicos. En este contexto, las perovskitas de haluro han surgido como novedosos materiales candidatos para esta tarea. Este estudio se centra en las perovskitas Pb-Sn con gap estrecho, que presentan una capacidad de absorción limitada, obstaculizando la confección de celdas solares tándem perovskita/perovskita viables. Para superar esta limitación, investigamos los efectos plasmónicos de campo cercano y lejano para mejorar la absorción de luz en estos materiales. Se examina un amplio espacio de parámetros, incluyendo la concentración en volumen y el tamaño de partículas de oro introducidas en el interior de la celda, maximizando la captación de luz. Descubrimos que, para maximizar la absorción de luz en la capa de Pb-Sn, es necesario acoplar las resonancias plasmónicas de superficie localizadas con efectos de interferencia de capa fina presentes en la capa de perovskita.

Palabras clave: energía fotovoltaica, celda solar tándem, perovskita, resonancia plasmónica, modelo óptico, simulaciones FDTD.

1. INTRODUCCIÓN.

En la última década, las perovskitas de haluro han irrumpido con fuerza en el ámbito de los dispositivos optoelectrónicos emergentes de alta eficiencia. Su extraordinaria absorción, su baja tasa de recombinación no radiativa, su elevada movilidad de portadores y su facilidad de procesamiento han dado lugar a un incremento meteórico en la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos, que ha superado el 25% en celdas solares convencionales de unión simple [1,2]. Aunque estos rendimientos los sitúan al nivel de tecnologías fotovoltaicas maduras como las basadas en silicio, están fundamentalmente limitados por sus límites termodinámicos, descritos por el modelo de Shockley-Queisser [3]. En este contexto, los dispositivos tándem, han surgido como verdaderos candidatos para alcanzar mayores eficiencias [4]. Los dispositivos tándem monolíticos basados en perovskitas ya han superado a sus homólogos de unión simple, demostrando una eficiencia de conversión de potencia (PCE) récord de 28% [5]. Sin embargo, se trata de un valor que aún está por debajo de su techo teórico.

Una configuración tándem consiste en la utilización de dos celdas solares convencionales (una encima de otra), conformadas por materiales con distinto *bandgap*, y destinadas a absorber distintos rangos espectrales. De esta manera se obtiene un mayor aprovechamiento del espectro solar incidente. En concreto, se mitigan las pérdidas por termalización inherentes al transporte de

portadores de carga en un semiconductor. Proceso por el cual un par electrón-hueco, generado tras la absorción de un fotón, pierde parte de su energía cayendo a los límites inferiores de su banda. Este efecto se ilustra en el esquema de bandas mostrado en la **Figura 1.a**, donde se muestra la termalización en las dos capas absorbentes de un dispositivo tándem, la de *gap* ancho (GA) y la de *gap* estrecho (GE). En la **Figura 1.b** se muestra la fracción de energía del espectro solar incidente que puede aprovecharse por ambos materiales en una configuración tándem tras descontar las pérdidas por termalización.

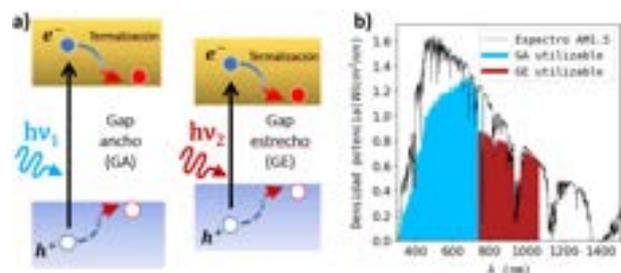


Figura 1. (a) Esquema del proceso de termalización en los semiconductores utilizados en una celda solar tándem. (b) Fracción del espectro solar incidente (AM1.5) utilizable por un tándem tras descontar las pérdidas por termalización.

Debido a la conexión en serie entre ambas subceldas en una configuración tándem, la corriente total del

dispositivo va a estar limitada por aquella subcelda que produzca menor corriente. Por ello, para optimizar un dispositivo tándem, deben casarse las corrientes producidas en ambas subceldas, lo que complica el diseño de estos sistemas. En este trabajo realizamos simulaciones ópticas para encontrar arquitecturas óptimas que mejoren el rendimiento de los dispositivos tándem de perovskita.

Las perovskitas de haluro (con fórmula general ABX_3) presentan una estructura octaédrica, en cuyas posiciones pueden alojarse distintos elementos (ver **Figura 2**). Entre las propiedades más llamativas de esta familia de materiales se encuentra el hecho de que, dependiendo de su composición, se puede obtener una amplia variedad de bandgaps [4,6]. Esto permite el desarrollo de dispositivos tándem totalmente de perovskita empleando materiales cuyos *bandgaps* maximizan tanto la captación de fotones solares como los voltajes de circuito abierto (V_{oc}). En este trabajo nos centraremos en las composiciones Pb-Sn, perovskitas GE capaces de absorber en el infrarrojo, ideales para la subcelda trasera de un dispositivo tándem. No obstante, se trata de materiales que no absorben de manera muy eficiente a longitudes de onda (λ) largas, entre 700 y 1100 nm, rango imprescindible para el buen funcionamiento de nuestro dispositivo. Además, fabricar capas gruesas de perovskita ($\sim 1 \mu\text{m}$) que mejoren la absorción de la luz no sólo presenta un reto a nivel experimental, sino que también conlleva mayores probabilidades de recombinación no radiativa, ya que el camino que tienen que recorrer los portadores de carga es más largo. Por lo tanto, el grosor de la capa de perovskita será el factor limitante para maximizar la corriente de cortocircuito (J_{sc}) de nuestra celda solar. Para solventar este problema, estudiamos el uso de nanopartículas (NPs) que soportan resonancias plasmónicas de superficie localizadas (LSPR) en los modelos ópticos presentados en este trabajo. Se trata de una técnica ampliamente estudiada para generar atrapamiento de luz, potenciando así la absorción de fotones [7,8].

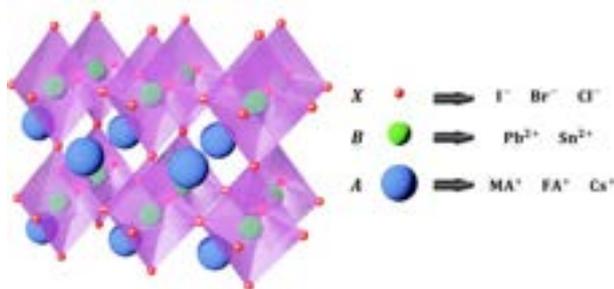


Figura 2. Estructura y composición de las perovskitas de haluro utilizadas en celdas solares.

En primer lugar, analizamos los mecanismos físicos que dan lugar a la mejora de la absorción en estos sistemas. Para ello, optimizamos la composición, el tamaño y la concentración en volumen de las NPs embebidas en una celda solar de unión simple, teniendo en cuenta el compromiso entre absorción parásita y efectiva

mediante, donde se discierne entre la contribución debida a los efectos de campo lejano y campo cercano.

Por último, estas optimizaciones se llevan a cabo para un sistema tándem completo, en el que deben calibrarse los espesores de las capas WBG y NBG para alcanzar las condiciones de corrientes coincidentes, llevando las eficiencias de estos dispositivos hacia sus límites teóricos.

2. MÉTODOS.

Para estudiar la interacción luz-materia en estos sistemas, realizamos cálculos basados en las diferencias finitas en el dominio temporal (FDTD) en los que se simula la propagación de ondas electromagnéticas a lo largo de modelos de celdas solares. En concreto, se ha utilizado el software comercial Ansys Lumerical®.

El método FDTD consiste en la discretización del sistema de estudio dividiendo el espacio en pequeños cubos llamados celdas de Yee. Estas celdas se utilizan para calcular los campos eléctricos y magnéticos, que se actualizan alternativamente en cada paso temporal. Para caracterizar cada material en el modelo se emplean los índices de refracción complejos. En las simulaciones se han utilizado condiciones de contorno periódicas (PBC) en las direcciones X e Y, y *perfect matching layers* (PML) en la dirección Z para minimizar las reflexiones.

Conociendo el campo electromagnético en cada punto del sistema discretizado, se calcula la absorción en cada capa y se diferencia entre la absorción productiva en las capas de perovskita y la absorción parásita que tiene lugar en otros materiales. La corriente fotogenerada se calcula integrando la absorción productiva sobre el espectro solar AM1.5. Donde se asume que no existen pérdidas eléctricas y cada fotón absorbido da lugar a un portador de carga efectivo. Finalmente, la PCE se calcula como la relación entre la potencia eléctrica máxima generada y la potencia del espectro solar incidente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la mejora en el rendimiento de celdas solares tándem perovskita/perovskita mediante el uso de NPs plasmónicas esféricas de Au directamente embebidas en la capa de perovskita Pb-Sn, el material utilizado como capa absorbente de GE en la subcelda posterior. Pero, antes de explorar cómo afectan los efectos plasmónicos a estos sistemas, empezaremos por estudiar un modelo de celda solar estándar de unión simple. Consideramos la configuración p-i-n mostrada a continuación: Vidrio/ITO/PEDOT/GE/C60/BCP/Oro (ver **Figura 3.a**), donde los grosores de las distintas capas de material de la celda se han elegido en base a sistemas experimentalmente alcanzables. Se han utilizado las constantes ópticas de diversas composiciones de perovskitas GE reportadas en la literatura, y se han realizado diversas simulaciones en las que se calculaba la corriente generada en estos dispositivos en función

del grosor de dicha capa de perovskita. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 3.b**, donde se puede ver cómo esta corriente satura a medida que utilizamos una mayor cantidad de material absorbente. Se han representado dos curvas; mientras que la de arriba se ha obtenido teniendo en cuenta todos los fotones del espectro solar incidente, para la de abajo solo se han considerado $\lambda \geq 750$ nm, rango espectral que estas perovskitas están destinadas a absorber en un dispositivo tándem. También se marca, mediante líneas discontinuas negras, el 90% de la corriente máxima (saturada) obtenida con estos modelos. Como puede apreciarse, llegar a este porcentaje requiere de un mayor grosor (~ 1000 nm) en la curva de abajo, indicativo de que estos materiales no absorben luz de manera tan eficiente en el infrarrojo, lo que motiva las siguientes secciones de este trabajo.

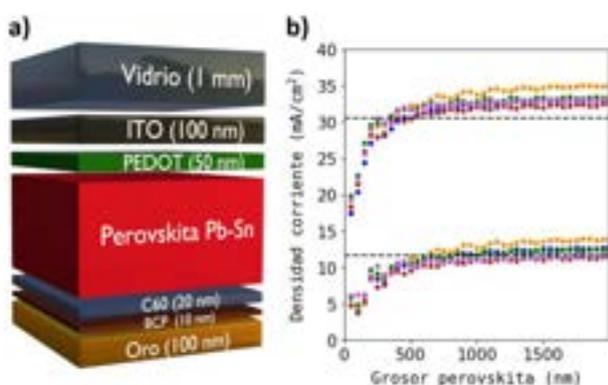


Figura 3. (a) Modelo de celda solar de unión simple utilizado. (b) Corrientes calculadas en celdas utilizando diferentes perovskitas Pb-Sn en función del grosor su capa. Se ha utilizado el espectro solar completo para el halo de arriba, y solo los fotones con $\lambda \geq 750$ nm para el halo de abajo. El 90% de las correspondientes máximas corrientes alcanzables se ha representado mediante líneas negras discontinuas.

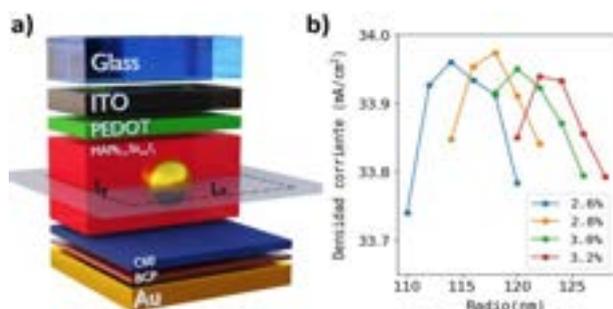


Figura 4. (a) Esquema del dominio de simulación utilizado para la optimización del tamaño y concentración de NPs esféricas de Au. (b) Cómputo de los mejores resultados obtenidos en dicho proceso de optimización.

A continuación, se discuten los resultados obtenidos al introducir esferas de oro (Au) de tamaño submicrométrico en la capa de perovskita de un modelo de celda solar análogo al utilizado anteriormente. Se ha escogido $\text{MAPb}_{0.15}\text{Sn}_{0.85}\text{I}_3$ como perovskita GE, por ser

la que presenta un menor *bandgap* de las reportadas en la literatura [6]. Su espesor se ha fijado en $L_z=700$ nm por tratarse de un valor estándar en el campo. El esquema mostrado en la **Figura 4.a** ilustra el dominio de simulación empleado, que correspondería a una celda unitaria en una perspectiva de celda macroscópica, ya que los cálculos numéricos se trataron con PBCs a lo largo de las direcciones X e Y. Se han realizado comprobaciones numéricas para asegurar que no se producen efectos de superred en el modelo, es decir, se ha tenido cuidado de no utilizar distancias entre NPs lo suficientemente cortas como para observar acoplamiento entre sus LSPRs. El modelo asume una distribución aleatoria de NPs de Au dentro de la película de perovskita. Tal y como se esboza, las NPs se fijan en el centro de la capa absorbente (es decir, a media altura), mientras que se varían tanto el radio de la esfera (R) como la concentración en volumen (CV), donde CV es la relación entre el volumen de las esferas de Au y el de la capa de perovskita en que se introducen.

En la **Figura 4.b** se representan los J_{sc} calculados para diferentes CVs en función de R. Como puede observarse, el tamaño óptimo de la esfera que maximiza J_{sc} en el modelo de celda solar de unión simple corresponde a $R=118$ nm y la concentración en volumen a $CV=2.8\%$. Se obtiene un caso récord con una fotocorriente generada de $J_{sc}=33.97$ mA/cm², respecto a una celda de referencia (sin uso de NPs) que genera $J_{sc}=32.94$ mA/cm², aumentando en casi 1% la PCE. Este gráfico se centra en los casos de mayor eficiencia. Mientras que las concentraciones más altas conducen a un mayor desplazamiento de perovskita, reduciendo así los portadores fotogenerados, las concentraciones más bajas no proporcionan una mejora suficiente del campo eléctrico. En cuanto a los tamaños óptimos, se explican como efectos plasmónicos sinérgicos de campo cercano y lejano (*scattering*) [7,8], así como su acoplamiento con las interferencias de película delgada existentes en el interior de la celda. Este acoplamiento se aprecia en la **Figura 5.a**, donde se muestran perfiles de la absorción diferencial por unidad de volumen sobre planos transversales ($y=0$), comparando la absorción que tiene lugar en la perovskita de una celda plasmónica con la de referencia. En concreto, se trata de la absorción a una longitud de onda $\lambda=766$ nm, para la cual se generan interferencias tipo Fabry-Perot que se acoplan adecuadamente con la excitación plasmónica de la NP, dando lugar a una ampliación del campo eléctrico en el interior de la perovskita. Este aumento se ve reflejado en la **Figura 5.b**, donde se muestra la comparativa entre absorancias de la celda optimizada y la de referencia, revelando un aumento considerable principalmente a longitudes de onda largas.

Una vez se ha obtenido el tamaño y concentración óptimo de NPs en nuestro modelo de celda solar de unión simple, el siguiente paso es introducirlas en una celda tándem. Se ha utilizado un modelo como el esquematizado en la **Figura 6.a**, y se ha procedido análogamente para realizar los cálculos. Sin embargo, dado que ambas subceldas están conectadas en serie, el grosor de la capa de perovskita GA debe ser ajustado de

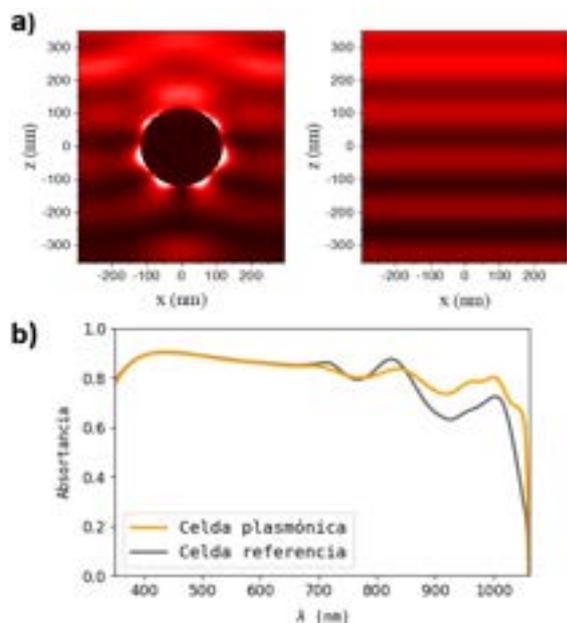


Figura 5. (a) Esquema del dominio de simulación utilizado para la optimización del tamaño y concentración de NPs esféricas de Au. (b) Cómputo de los mejores resultados obtenidos en dicho proceso de optimización.

manera que ambas produzcan la misma fotocorriente, evitándose así limitaciones en la corriente total o desperdicio de material. En la **Figura 6.b** se muestra la comparativa entre las absorbancias de ambas capas GA y GE en el tándem plasmónico, respecto a un tándem de referencia. Este dispositivo genera una corriente de $J_{sc}=16.1 \text{ mA/cm}^2$, que en una arquitectura tándem con estas características, equivale a una PCE=32.9%, respecto a los 31.33% de referencia.

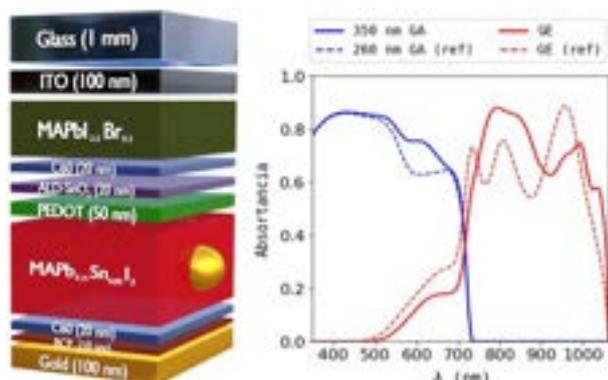


Figura 6. (a) Esquema del modelo de celda solar tándem utilizado. (b) Comparación de las absorbancias obtenidas mediante el tándem plasmónico y el de referencia. Se representa la contribución a la absorción efectiva en ambas subceldas, GA y GE.

5. CONCLUSIONES.

En este estudio, se ha demostrado que el equilibrio entre la arquitectura de la celda solar y los efectos plasmónicos de campo cercano y lejano resulta en un

aumento significativo de la corriente fotovoltaica calculada en celdas solares de perovskita de simple y doble unión que incorporan nanopartículas plasmónicas. En el caso de unión simple, se logra un notable aumento del 3.1% en la corriente, lo que conduce a una PCE de 27.32%. Cuando se aplica esta técnica en una configuración tándem, se alcanza una eficiencia del 32.9%, proporcionando una mejora respecto a su arquitectura de referencia de más de un 1.5% absoluto. Este enfoque innovador tiene un gran potencial para lograr eficiencias sin precedentes en celdas solares perovskita/perovskita, allanando el camino para la aparición de dispositivos fotovoltaicos económicos de nueva generación. Además, se reduce el grosor de las películas de perovskita, lo que no solo reduce la cantidad de material utilizado, permitiendo la manufacturación de celdas solares delgadas más versátiles y sostenibles, sino que también facilita la extracción de portadores de carga prometiendo también reducciones en las pérdidas eléctricas.

6. REFERENCIAS.

- [1] Kamdar, M. H., "Embrittlement by Liquid and Solid Metals", Ed. The Metallurgical Society, 1984.
- [2] Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [3] Shockley, W. & Queisser, H. J., "Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells" Journal of Applied Physics, 1961.
- [4] Anaya, M., Lozano, G., Calvo, M. E. & Míguez, H., "ABX₃ Perovskites for Tandem Solar Cells" Joule, 2017.
- [5] Lin, R. et al., "All-perovskite tandem solar cells with 3D/3D bilayer perovskite heterojunction", Nature, 2023.
- [6] Anaya, M. et al., "Optical analysis of CH₃NH₃Sn_xPb_{1-x}I₃ absorbers: a roadmap for perovskite-on-perovskite tandem solar cells", J. Mater. Chem. A, 2016.
- [7] Bayles, A. et al., "Localized surface plasmon effects on the photophysics of perovskite thin films embedding metal nanoparticles", J. Mater. Chem. C, 2020.
- [8] Carretero-Palacios, S., Jiménez-Solano, A. & Míguez, H., "Plasmonic Nanoparticles as Light-Harvesting Enhancers in Perovskite Solar Cells: A User's Guide", ACS Energy Lett., 2016.

FABRICACIÓN ADITIVA DE ACERO INOXIDABLE MEDIANTE EXTRUSIÓN DE PELLETS. COMPARACIÓN DE SISTEMAS LIGANTES

A. García de la Camacha¹, E. Tabares¹, E. Gordo¹

¹Universidad Carlos III de Madrid, Avda. de la Universidad 30, 28911 Leganés, Madrid,
100486138@alumnos.uc3m.es

Resumen: Este trabajo estudia la viabilidad del uso de un binder sostenible soluble en agua, basado en la combinación de polietilenglicol (PEG) y butirato de acetato de celulosa (CAB) para desarrollar feedstocks de acero inoxidable 316L, que a su vez son comparados con dos feedstocks empleados en las técnicas de Moldeo por Inyección de Polvos (MIM) y Fused Filament Fabrication (FFF). En ausencia de estudios previos para el acero 316L, como técnica de Fabricación Aditiva (FA) emplea la tecnología de Composite Extrusion Modeling (CEM). Tras completar el proceso CEM, caracterizar las muestras y analizar los resultados, se ha validado el uso del binder sostenible PEG/CAB en la fabricación de pellets de acero 316L debido a su buen comportamiento durante la etapa de impresión y a la obtención de piezas en verde de elevada calidad, permitiendo además el aumento de la carga típica de polvo metálico hasta un 60 %vol.

Palabras clave: Acero inoxidable, Fabricación Aditiva, Composite Extrusion Modeling, Sistema ligante, Eliminación química, Polietilenglicol.

1. INTRODUCCIÓN.

La Fabricación Aditiva (FA) ha despertado un creciente interés en la industria como método de manufactura de materiales metálicos debido a las numerosas ventajas que presenta frente a técnicas convencionales, ya que permite obtener productos personalizados sin comprometer su calidad final y reduciendo los tiempos de producción [1]. Entre las técnicas de impresión de metales, una de las más extendidas gracias a la utilización de equipos de bajo coste y fácil manejo, corresponde con los procesos de FA por extrusión de material. En ellos, el conformado de los productos se desarrolla en varias etapas, ya que están basados en el empleo de sistemas ligantes poliméricos que requieren de procesos de eliminación y sinterización tras la impresión a fin de obtener las piezas metálicas finales. Así pues, la eliminación del ligante o binder se desarrolla a su vez en varias etapas: de forma química y de forma térmica. La primera de ellas dispone de un impacto medioambiental considerable, debido al empleo mayoritario de disolventes orgánicos, altamente perjudiciales y contaminantes [2].

El presente trabajo, pretende reducir el impacto medioambiental de la etapa de eliminación química del sistema ligante polimérico mediante la validación del empleo de un binder soluble en agua, basado en la combinación de polietilenglicol (PEG) y butirato de acetato de celulosa (CAB) para desarrollar feedstocks de acero inoxidable 316L, que a su vez son comparados con dos feedstocks empleados en Moldeo por Inyección de Polvos (MIM) y Fused Filament Fabrication (FFF). En ausencia de estudios previos, como técnica de conformado del acero inoxidable 316L se emplea el Composite Extrusion Modeling (CEM), un atractivo proceso de FA que parte del material en forma de gránulos, eliminando así la necesidad de fabricar el material en forma de filamento. Entre las ventajas que

ofrece este sistema de impresión se encuentra la posibilidad de emplear gránulos comerciales disponibles para otras técnicas basadas en principios de fabricación similares (p.e. pellets de MIM). Además, el proceso CEM dispone de altas tasas de extrusión debido al sistema de deposición de material basado en un tornillo. En consecuencia, mediante CEM y en comparación con la técnica FFF, pueden producirse piezas en verde a partir de feedstocks con mayor contenido en polvo metálico, disminuyendo así la cantidad de polímero necesario, aumentando el carácter sostenible del proceso [3].

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

En este trabajo, se han empleado tres tipos de feedstocks diferentes. En primer lugar, dos feedstocks de “control” desarrollados para FFF y MIM formados por un 55 %vol. de polvo 316L, y diferente sistema ligante polimérico. El binder del feedstock para FFF está formado por una poliolefina de injerto y un elastómero termoplástico, mientras que el de MIM está compuesto por una mezcla de ceras, una poliolefina y una pequeña cantidad de ácido esteárico. Los feedstocks basados en el binder sostenible PEG/CAB se produjeron mezclando polvo esférico de acero inoxidable 316L (D50= 11.411 µm) de Sandvik, con butirato acetato de celulosa (CAB) y polietilenglicol (PEG). Para ello se utilizó un reómetro de torque, en el cual se fabricaron tres materiales que contenían 55, 60 y 65% en volumen de polvo metálico. La preparación fue realizada empleando una temperatura de mezcla de 180 °C y una velocidad de 40 rpm. Tras la obtención de las mezclas, éstas fueron granuladas empleando un equipo de molienda.

Por otra parte, todos los feedstocks de partida han sido caracterizados a partir un Análisis Termogravimético (TGA) para estudiar la degradación del sistema ligante. Además, la viscosidad de los feedstocks ha sido medida

en ensayos realizados a 180 °C para evaluar sus propiedades reológicas. En base a las diferencias encontradas, se han aplicado distintas condiciones de impresión para cada uno de ellos. El proceso de conformado mediante CEM (**Figura 1**) fue realizado utilizando una impresora 3D Bigfoot Pro-Dual Pellets (Tumaker, España). La etapa de eliminación química fue estudiada durante el proyecto con la finalidad de seleccionar las condiciones de ensayo más adecuadas. Finalmente, las muestras de FFF y MIM fueron sometidas a una eliminación química en ciclohexano a 60 °C durante 24 horas, mientras que las piezas PEG/CAB se sumergieron en agua destilada durante 10 horas. La etapa de eliminación térmica fue desarrollada en un horno de eliminación a 600 °C durante 90 minutos en atmósfera protectora de argón. La sinterización fue realizada en atmósfera de vacío en un horno tubular a 1360 y 1380 °C durante 120 minutos.



Figura 1. Proceso de Composite Extrusion Modeling.

Como parte de la caracterización de las muestras, fueron tomadas medidas de densidad mediante el método de Arquímedes para calcular y comparar la cantidad de porosidad en las piezas metálicas finales. Se realizó un análisis microestructural en las piezas impresas y sinterizadas utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Finalmente, se midió la dureza Vickers y se realizaron estudios de difracción de rayos X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Caracterización inicial de los feedstocks.

El estudio TGA realizado permite medir la pérdida de masa experimentada por cada uno de los tres tipos de feedstocks durante el calentamiento. El porcentaje aproximado de pérdida de masa total fue del 9% para los feedstocks de FFF y MIM. Para los feedstocks de PEG/CAB, el porcentaje aproximado de pérdida de masa fue del 10%, 8% y 7% para las cargas del 55%, 60% y 65% en volumen, respectivamente. Estos resultados (**Figura 2**) están en concordancia con la cantidad total de binder contenido en los feedstocks durante su fabricación, demostrando que no existe pérdida o degradación del polímero durante el mezclado. Posteriormente, la viscosidad de los feedstocks ha sido medida. En la **Figura 2** se recogen los resultados obtenidos tras los ensayos. En ellos, el feedstock de FFF presenta los valores más altos de viscosidad, por ello, el rango temperaturas de impresión seleccionadas durante la impresión serán también más altas que para el resto de materiales. Además, el feedstock de PEG/CAB ensayado para distintas cargas de polvo dispone de unos valores de viscosidad muy similares para las cargas de 55 y 60 % en volumen, hecho que indica la similitud que cabe esperar entre ellos durante la impresión. La carga de 65 %vol. dispone de unos valores de viscosidad superiores a las otras dos cargas, por ello, se puede plantear variar

ciertos parámetros, como la temperatura de impresión. Análogamente, el feedstock de MIM dispone de un comportamiento similar a los pellets PEG/CAB. Sin embargo, presenta los valores de viscosidad más pequeños ante esfuerzos de cizalla similares.

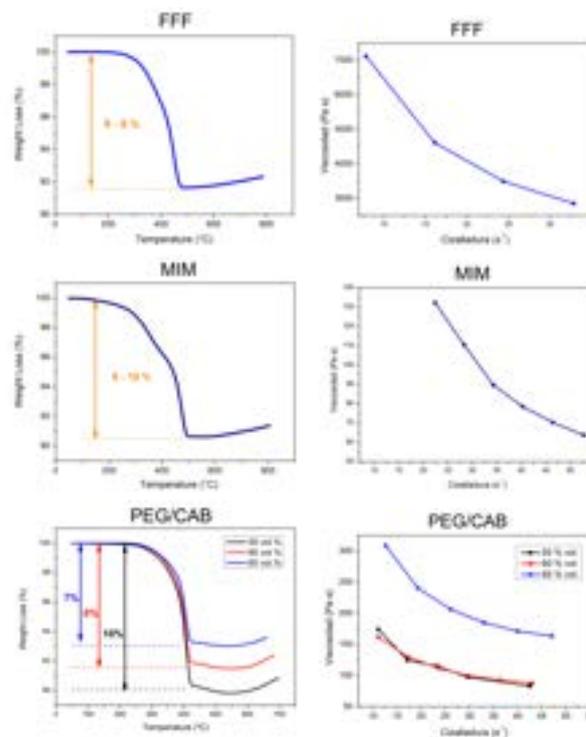


Figura 2. Resultados del ensayo TGA (izquierda) y viscosidades medidas a diferentes esfuerzos de cizalladura (derecha)

3.2. Proceso CEM.

La etapa de impresión comienza con la selección de los parámetros de impresión necesarios para garantizar la correcta fluidez del feedstock a través de la boquilla. Uno de los parámetros más importantes a considerar y con mayor influencia en esta etapa es la temperatura, tanto del cabezal como de la cama. Además, la temperatura del cabezal se divide a su vez en dos temperaturas: T_{output} para controlar la temperatura de la boquilla y T_{input} para realizar un precalentamiento de los gránulos alojados en el depósito del cabezal antes de ser extruidos. Las variaciones en la temperatura de cama contribuyen a mejorar la adherencia a la superficie de impresión. Una vez seleccionado el rango de temperaturas de impresión, es necesario optimizar otros parámetros como la velocidad de extrusión del material (E) y la velocidad de impresión (V_i). Estas variables ayudan a controlar la cantidad de material depositado, evitando la aparición de huecos o porosidad superficial.

Sin embargo, no todos los feedstock disponibles presentaron un buen comportamiento durante la impresión. En el caso del feedstock de MIM, la baja viscosidad observada durante la caracterización del material dificultó la optimización de los parámetros de impresión e imposibilitaron la obtención de piezas en verde de buena calidad superficial. Por ello, se decidió descartar el empleo de este feedstock en el resto de etapas del proceso. Además, el feedstock PEG/CAB con carga en polvo metálico de 55 %vol. fue igualmente

descartado, ya que los resultados obtenidos mediante las otras dos cargas de polvo fueron concluyentes y aumentaban la cantidad de polvo 316L utilizado en el feedstock de FFF empleando además un binder de carácter sostenible. De igual forma, se descartó el uso del feedstock de 65 %vol. debido a la falta de repetitividad de las muestras obtenidas. Tras estudiar la superficie de fractura de estas probetas, se ha evidenciado una correcta distribución del ligante, el cual se distribuye homogéneamente y de forma similar en todas las piezas. Por ello, la hipótesis realizada se basa en la elevada carga de polvo metálico que dispone el feedstock, lo cual ha dificultado la obtención de repetitividad en el proceso de fabricación.

En la **Tabla 1** se muestran los distintos parámetros de impresión empleados para los feedstocks empleados en este estudio.

Tabla 1. Parámetros de impresión

Feedstock	FFF (55 %vol.)	PEG/CAB (60 %vol.)
T _{output} (°C)	220, 230, 240	170, 180, 190
T _{input} (°C)	145	110
T _{cama} (°C)	60	60
E (pasos/min)	275, 300, 325	250, 275, 300, 325
V _i (mm/min)	1800	2500

Una vez obtenidas las piezas en verde de los feedstocks de FFF y PEG/CAB 60 %vol, se realiza un estudio macroscópico. en el cual, es posible observar que, al aumentar las temperaturas seleccionadas, la calidad superficial mejora y la porosidad disminuye (**Figura 3** y **Figura 4**). Además, el aumento en la velocidad de extrusión aumenta la cantidad de material depositado y, en consecuencia, reduce la porosidad superficial existente, teniendo una influencia significativa en la calidad de las piezas obtenidas.



Figura 3. Influencia del incremento de la temperatura de impresión a iguales condiciones de velocidad de extrusión (E = 275 pasos/min): a) T_{output} = 220 °C, b) T_{output} = 230 °C.

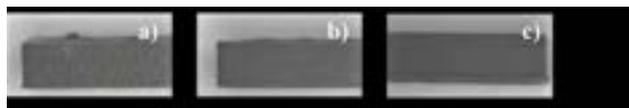


Figura 4. Influencia del incremento de la temperatura de impresión a iguales condiciones de velocidad de extrusión (E = 275 pasos/min): a) T_{output} = 170 °C, b) T_{output} = 180 °C, c) T_{output} = 190 °C.

Tras la impresión, se estudió el tiempo de ensayo de la etapa de eliminación química, el cual, finalmente fue reducido hasta 24 y 10 horas para los feedstocks de FFF y PEG/CAB, respectivamente, obteniendo en ambos casos piezas cuya resistencia y estabilidad se encuentran ligeramente afectadas por la presencia de cierta

porosidad interna debida a la pérdida de polímero. Sin embargo, ambos tipos de piezas mantuvieron su integridad estructural sin la aparición de defectos.

Seguidamente, las piezas son sometidas al ciclo de eliminación térmica. Una vez completado, se obtienen probetas en un estado de manipulación más inestable con respecto a la etapa anterior, en el cual pueden desprender polvo con facilidad debido a la ausencia de sistema ligante y por su morfología esférica. Las probetas de FFF y PEG/CAB presentan un porcentaje de masa eliminada en comparación con la masa resultante después de la eliminación química del 2.55 % y 2.96 %, respectivamente.

Finalmente, las piezas sinterizadas a 1360 y 1380 °C han experimentado una evidente contracción de sus dimensiones y una ligera oxidación superficial correspondiente con la formación de distintos óxidos de cromo analizados mediante difracción de rayos X. Además, el aspecto y calidad superficial de las piezas finales se encuentra fuertemente vinculada a su estado en verde, ya que los defectos superficiales o porosidad existente en dicho estado inicial, se mantiene en gran medida en su forma final metálica.

3.3. Caracterización y análisis microestructural de las piezas

Durante la caracterización mediante SEM de las piezas en verde FFF y PEG/CAB (**Figura 5** y **Figura 6**) se observó la influencia de la temperatura de impresión y de la velocidad de extrusión en la calidad interna de las piezas impresas. El incremento de estos dos parámetros permite mejorar la adhesión entre capas y disminuir la porosidad o presencia de defectos internos.

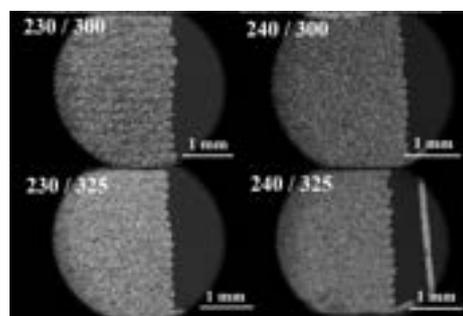


Figura 5. Micrografías del corte transversal de las probetas en verde FFF con condiciones de impresión: T_{output} (°C) / E (pasos/min)

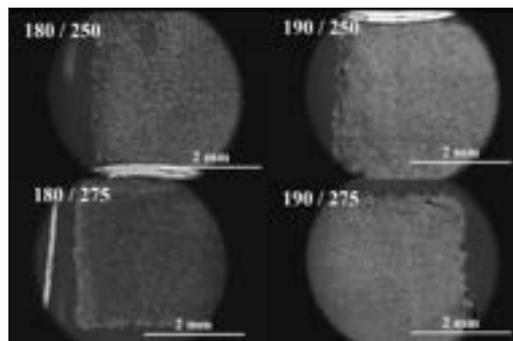


Figura 6. Micrografías del corte transversal de las probetas en verde PEG/CAB con condiciones de impresión: T_{output} (°C) / E (pasos/min)

Durante la caracterización de las piezas finales se obtuvieron los valores de densificación más altos en aquellas probetas sinterizadas a 1380 °C. Las piezas finales de FFF y PEG/CAB muestran una densidad relativa de aproximadamente 93 y 91 %, respectivamente. Así pues, las condiciones de impresión más adecuadas para corresponden con las temperaturas de impresión de 240 y 190 °C y con la velocidad de extrusión de 325 y 250 pasos/min para las probetas FFF y PEG/CAB, respectivamente. El estado final de las piezas metálicas después de la etapa de sinterización fue similar para ambos tipos de muestras (**Figura 6**). Sin embargo, en las piezas de PEG/CAB han aparecido grietas siguiendo la trayectoria de las capas de deposición de material (**Figura 6.d**), que pueden ser debidas a una eliminación abrupta del ligante, ya que es la zona por la cual el polímero crea sus canales de eliminación más fácilmente. Por ello, para futuros estudios, resultaría crucial optimizar el ciclo de eliminación térmica reduciendo la velocidad de calentamiento o estableciendo alguna meseta a fin de homogeneizar la temperatura de las piezas durante el ensayo. También podría resultar recomendable alargar la duración del ciclo de eliminación química, pese a haber sido realizado a temperatura ambiente. No obstante, se han observado también ciertas similitudes con las probetas FFF, ya que estas muestras disponían de las marcas de impresión comunes al proceso CEM (**Figura 6.b** y **Figura 6.e**) y la presencia de óxidos en su microestructura (**Figura 6.c** y **Figura 6.f**) fruto de la experimentación de oxidación superficial durante la sinterización en el horno.

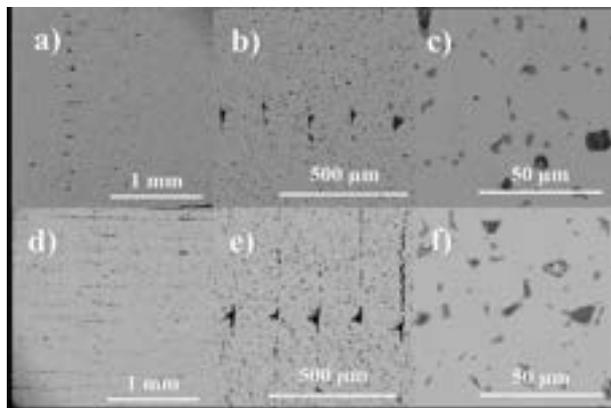


Figura 6. Comparativa las piezas finales sinterizadas empleando las condiciones de impresión y sinterización T_{output} (°C) / E (pasos/min) / T_{sinter} (°C): a-c) FFF: 240/325/1380 y d-f) PEG/CAB: 190/250/1380

4. COMPARATIVA.

En la Tabla 2 se presentan todos los parámetros y resultados de interés. Finalmente, se ha validado el uso del binder sostenible PEG/CAB en la fabricación de pellets de acero 316L debido a su buen comportamiento durante la etapa de impresión, a la obtención de piezas en verde perfectamente densificadas y de elevada calidad superior e interna. Además, se han observado similitudes tras la sinterización entre las probetas de FFF y PEG/CAB. No obstante, la calidad interna de las piezas sinterizadas de PEG/CAB se ha visto afectada

por la formación abrupta de canales de eliminación que se manifiesta en la observación de pequeñas grietas y en la obtención de unos valores de densidad ligeramente inferiores. Sin embargo, el empleo del feedstock PEG/CAB ofrece tres ventajas fundamentales: la reducción del tiempo de impresión a 4 minutos por pieza, la disminución de las temperaturas requeridas durante la impresión, reduciendo así la energía necesaria en el proceso; y el empleo de agua como disolvente en la etapa de eliminación química; neutralizando el impacto medioambiental de esta etapa del proceso.

Tabla 2. Comparativa de los distintos feedstocks de acero 316L empleados en el proceso CEM

Feedstock	FFF	PEG/CAB
Carga en polvo (% vol.)	55	60
Disolvente	Ciclohexano	Agua destilada
$T_{\text{impresión}}$ (°C)	240	190
$t_{\text{impresión por probeta}}$ (min)	7	4
$T_{\text{sinterización}}$ (°C)	1380	1380
Densidad relativa (%)	93.4	91.7
Dureza (HV0.1)	128	130

5. CONCLUSIONES.

- Se han fabricado los primeros feedstocks de acero 316L empleando el binder PEG/CAB destinados a su uso en técnicas de FA por extrusión, validando así el empleo de este sistema ligante.
- Se ha completado con éxito el desarrollo del primer estudio de impresión 3D de acero 316L mediante Composite Extrusion Modeling.
- Se ha logrado aumentar la carga típica de los feedstocks de acero 316L hasta un 60 %vol. de polvo metálico y reducir tanto el tiempo como la temperatura de impresión del proceso.
- El empleo del binder PEG/CAB ha permitido dotar al proceso de un carácter sostenible, eliminando el empleo de disolventes orgánicos, altamente perjudiciales y contaminantes para el medio ambiente.

6. REFERENCIAS.

- [1] S. Pratheesh Kumar et al, "Review on the evolution and technology of State-of-the-Art metal additive manufacturing processes," Mater. Today Proc. 46 (2021) 7907–7920.
- [2] J. Gonzalez-Gutierrez et al, "Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives". Materials 11 (2018) 840.
- [3] E. Tabares et al, "Extrusion-based Additive Manufacturing of Ti_3SiC_2 and Cr_2AlC MAX phases as candidates for High Temperature Heat Exchangers", J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2021) 841–849, 0955- 2219.

NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA “MATERIAL-ES”

A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²

¹Centro y dirección 1, antper@unizere.es

²Centro y dirección 2

Resumen: En el siguiente texto se presentan las normas para la presentación de los trabajos completos. (*El formato en el que se presenta el presente texto, sirve de orientación a la estructura del trabajo*). El no cumplimiento de estas directrices puede implicar la exclusión del trabajo en la revista.

Palabras clave: palabras clave que caractericen el contenido del artículo separadas por comas.

1. EXTENSIÓN.

Se admitirán trabajos completos de hasta 4 páginas (máximo) incluyendo todas las secciones, ajustándose al formato que se indica a continuación. Para su correcto procesamiento, el fichero resultante deberá tener un tamaño menor a 10 MB.

2. FORMATO GENERAL.

Los márgenes serán de 2 cm en todos los casos (superior, inferior, derecha e izquierda). El texto debe ajustarse a 2 columnas (Excepto el Título, Autores y Resumen), con espaciado entre columnas de 1cm. Se utilizará espaciado simple entre líneas de texto dejando una línea en blanco entre párrafos (sin sangrado), así como entre el encabezado de cada apartado y el texto.

Tipo de letra para el texto principal: Times New Roman 10.

3. TITULO.

Centrado la parte superior de la primera hoja sin dejar espacio. Letra: Times New Roman 12, mayúsculas y **negrita**.

4.- AUTORES.

El nombre de los autores constará centrado debajo del título, dejando una línea en blanco. Tipo de letra: Times New Roman 11 **negrita cursiva** y en minúsculas. Deberá subrayarse el nombre del autor que presenta el trabajo y la pertenencia a distintos centros se indicará con un superíndice detrás del nombre.

Tras una línea en blanco, se indicará la filiación de los autores. Debe hacerse constar la dirección de correo electrónico del ponente. La dirección de cada centro, en su caso, se incluirá en una línea diferente. Times New Roman 11.

5.- RESUMEN.

No excederá las 150 palabras en la versión castellano. Se colocará debajo de los autores tras 4 líneas en blanco. El texto principal a doble columna comenzará tras dos líneas en blanco de las palabras clave.

6.- ENCABEZADOS.

Los encabezamientos de los distintos apartados se mecanografiarán en mayúsculas y en negrita y serán numerados correlativamente. Los subencabezados, en su caso, deberán ir en minúsculas y subrayados.

7.- ECUACIONES Y FÓRMULAS.

Se recomienda mecanografiar las fórmulas dejando una línea en blanco antes y después de las mismas y consignando su número de referencia entre paréntesis en el margen derecho.

8.- FIGURAS Y TABLAS.

Las figuras aparecerán insertadas en el lugar del texto que les corresponda.

Como norma general, las tablas y figuras deberán ocupar el ancho de columna, aunque en caso necesario pueden prepararse para abarcar el ancho de hoja. Las figuras, a las que se hará referencia en el texto, aparecerán numeradas correlativamente y con un pie de figura que tendrá la estructura que se muestra en el siguiente ejemplo:

Figura 1. Sección longitudinal del pliegue 2 A. Pliegue en la parte interna del codo. 2,4x.

Las tablas tendrán el mismo tipo de letra que el texto, anteponiendo a cada tabla el número y título correspondiente en la forma que se indica:

Tabla 1. Composición química de los aceros.

9.- REFERENCIAS.

Se citarán en el texto con el número correspondiente entre corchetes: [1]. Aparecerán agrupadas en la última sección. Las referencias se numerarán correlativamente en el orden que aparecen en el texto, con la forma siguiente:

[1] Kamdar, M. H., “Embrittlement by Liquid and Solid Metals”, Ed. The Metallurgical Society, 1984.

SCIENTIFIC JOURNAL "MATERIAL-ES" GUIDELINES FOR PRESENTATION

A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²

1 Group and address 1, antper@unizere.es

2 Group and address 2

Summary: In the following text are described the guidelines for presenting complete works. (*The format in which this text is presented, serves as an orientation of the work structure*). Failure to comply these guidelines may involve the exclusion of the work from the magazine.

Keywords: keywords that characterize the article content separated by commas.

1. EXTENSION.

Full papers of up to 4 pages (maximum) including all sections will be accepted, according format to these rules. For a correct processing, the resulting file size must be less than 10 MB.

2. GENERAL FORMAT.

The margins will be 2 cm in all cases (upper, lower, right and left). The text must be adjusted to 2 columns (except the Title, Authors and Summary), with 1 cm. spacing between columns. Simple spacing will be used between lines of text leaving a blank line between paragraphs (without bleed), as well as between the heading of each section and the text.

Main text formatted in Times New Roman font size 10.

3. TITLE.

At the top of the first sheet, centered without leaving space. Times New Roman font size 12, caps and **bold**.

4. AUTHORS.

The name of the authors will be centered below the title, leaving a blank line. Times New Roman font size 11 **bold, italics and lowercase**. The name of the author presenting the work should be underlined, and membership in different groups will be indicated by a superscript after the name.

After a blank line, the authors affiliation will be indicated. The rapporteur's e-mail address must be included. Each center's address, if so, will be included in a different line, Times New Roman font size 11.

5. SUMMARY.

It will not exceed 150 words in the English version. It will be placed below the authors after 4 blank lines. The main text in double column will begin after the keywords and two blank lines.

6. HEADINGS.

Different sections headings will be typed in **CAPITAL LETTERS, BOLD** and will be numbered correlatively. Subheadings, if applicable, should be lowercase and underlined.

7. EQUATIONS AND FORMULAS.

It is recommended to type the formulas leaving a blank line before and after them and entering their reference number in parentheses in the right margin.

8. FIGURES AND TABLES.

The figures will appear inserted in the corresponding place of the text.

As a general rule, tables and figures should occupy the column width, although if necessary they can be prepared to cover all the sheet width. The figures, to which reference will be made in the text, will appear numbered correlatively and with a figure foot that will have the structure shown in the following example:

Figure 1. Longitudinal section of the fold 2 A. Fold in the inner elbow side. 2,4x.

The tables will have the same format as the text, placing the corresponding number and title before each table as shown:

Table 1. Chemical composition of steels.

9. REFERENCES.

They will be cited in the text with the corresponding number in brackets: [1]. They will be presented grouped in the last section. The references will be numbered correlatively in the order they appear in the text, with the following form:

[1] Kamdar, M. H., "Embrittlement by Liquid and Solid Metals", Ed. The Metallurgical Society, 1984.