

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 673**

51 Int. Cl.:

H01L 51/46 (2006.01)

H01G 9/20 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2013** **E 13723943 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016** **EP 2850626**

54 Título: **Dispositivos optoelectrónicos con perovskitas organometálicas con aniones mezclados**

30 Prioridad:

18.05.2012 GB 201208793

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.04.2016

73 Titular/es:

ISIS INNOVATION LIMITED (100.0%)
Ewert House, Ewert Place, Summertown
Oxford, Oxfordshire OX2 7SG, GB

72 Inventor/es:

SNAITH, HENRY;
LEE, MICHAEL y
MURAKAMI, TAKURO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 565 673 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispositivos optoelectrónicos con perovskitas organometálicas con aniones mezclados

Campo de la invención

La presente invención se refiere a dispositivos fotovoltaicos, que incluyen células solares.

5 Antecedentes de la invención

El actual aumento de la población del mundo junto con el avance de los países en vía de desarrollo hacia economías más industrializadas está creando una demanda creciente de fuentes de suministro de energía sostenibles y seguras. Por lo tanto, hay una necesidad apremiante de crear nuevos dispositivos optoelectrónicos que satisfagan la demanda mundial de bajas emisiones de carbono.

- 10 La energía solar se ve como una solución limpia que proporciona alta eficiencia. Sin embargo, los altos costes de los dispositivos que utilizan energía solar, incluyendo los altos costes de los materiales, han dificultado históricamente su uso.

- 15 En consecuencia, la producción de dispositivos optoelectrónicos de bajo coste, tal como los fotovoltaicos, que constan de materiales abundantes, que se pueden fabricar rápidamente utilizando métodos de fabricación carrete a carrete y procesos químicos en vía húmeda sencillos, es un campo de investigación pujante. En los últimos años, las eficiencias de conversión de energía de los dispositivos optoelectrónicos han ido aumentando de manera ininterrumpida. Sin embargo, utilizando los equipos fotovoltaicos tradicionales parece improbable que se puedan obtener aumentos adicionales significativos en las eficiencias de conversión de energía. Por lo tanto, hay una necesidad real de nuevas tecnologías de células solares que se enfoquen en conseguir costes bajos.

- 20 Las células solares sensibilizadas con colorante están compuestas de TiO_2 mesoporoso sensibilizado con colorante infiltrado con un electrolito activo redox [O'Regan et al., Nature, 353, 737-740, 1991]. Son auténticos aspirantes a generar energía a la mayor escala. Sin embargo, a pesar de que se ha verificado que la eficacia de los dispositivos más eficientes alcanza 11,4 % e incluso, en informes recientes, hasta 12,3 % [Yella et al., Science, 334 (6056) 629-634, 2011] no se han conseguido comercializar de forma generalizada. Una de las más importantes razones para el hecho de que no se usen comercialmente es la naturaleza líquida del par redox utilizado en la célula electrolítica, que es muy volátil y corrosiva, lo cual produce limitaciones importantes tanto en el funcionamiento del equipo como en la estabilidad a largo plazo, especialmente a temperaturas elevadas. Un buen aspirante a ser capaz de generar también tales eficiencias y a ser más compatible con el procesado a gran escala y la estabilidad a largo plazo es la célula solar de estado sólido sensibilizada con colorante, en la cual el electrolito activo redox se sustituye por un conductor de huecos de estado sólido [Snaith et al., Advanced Materials, 19, 3187-3200, 2007]. Sin embargo, hasta el presente, las células solares sensibilizadas con colorante (DSC, por sus siglas en inglés) de estado sólido más eficientes alcanzan solamente valores de eficacia justo por encima de 7% [Burschka et al., J. Am.Chem.Soc., 133 (45), 18042-18045, 2011]. La principal razón para este rendimiento más bajo es que el espesor máximo de la DSC de estado sólido está limitado a aproximadamente 2 μm , debido a la recombinación de cargas más rápida y a la limitación de la capacidad de infiltrar fotoánodos mesoporosos gruesos [Snaith et al., Advanced Materials, 19, 3187-3200, 2007]. Con espesores de 2 μm , los sensibilizadores no absorben suficiente luz en un espectro lo bastante ancho como para generar suficiente fotocorriente y las corrientes de cortocircuito están limitadas generalmente a valores de alrededor de 10 mAcm^{-2} , en lugar de valores por encima de 20 mAcm^{-2} , para las mejores células de electrolito.

- 40 Recientemente, ha habido un renovado interés en células solares de "absorbente extremadamente delgado" (o ETA por sus siglas en inglés), que son equivalentes a las DSC de estado sólido, excepto por el hecho de que el colorante se sustituye por una capa extremadamente delgada de un semiconductor inorgánico aplicado en la interfase entre el TiO_2 mesoporoso y el conductor por huecos. Se ha informado de eficiencias cercanas a 6% utilizando sulfuro de antimonio Sb_2S_3 como material absorbente (Chang et al., Nano Lett., 12(4), 1863 -1867, 2012), pero para este material, aunque se pueden generar fotocorrientes altas, los voltajes de circuito abierto son bajos, limitando así el rendimiento global.

- 50 Como material absorbente alternativo, las perovskitas de haluros organometálicos podrían ser un buen candidato ya que tienen coeficientes de extinción sumamente altos en películas delgadas. Se pueden fabricar fácilmente a partir de disoluciones precursoras y tienen una excelencia demostrada en otras aplicaciones, tal como excelentes candidatos como transistores [Kagan et al., Science, 286, 945, 1999] y diodos emisores de luz (Era et al., Appl. Phys. Lett., 65, 676, 1994). Recientemente, se ha informado de su uso como sensibilizadores en células fotoelectroquímicas basadas en electrolitos líquidos y de que proporcionan eficiencias de conversión de energía solar comprendidas entre 3,5 y 6,5 % (Kojima et al., J.Am. Chem. Soc., 131, 6050, 2009; Im et al., Nanoscale, 3, 4088, 2011). Sin embargo, en este sistema electrolítico del que se ha informado previamente, los absorbentes de perovskita decayeron rápidamente y el rendimiento de las placas solares cayó después de solo diez minutos.

Compendio de la invención

Los presentes inventores han encontrado que los dispositivos fotovoltaicos que comprenden una perovskita de aniones mezclados son sorprendentemente estables y muestran eficiencias de conversión de energía y fotocorrientes inesperadamente altas. Asimismo, los dispositivos fotovoltaicos son relativamente baratos de fabricar y se podrían producir a gran escala con relativa facilidad.

Un requisito importante para cualquier dispositivo fotovoltaico es la estabilidad a lo largo de toda la vida útil prevista de ese dispositivo. Los inventores han encontrado que los dispositivos según la presente invención son, de lejos, mucho menos susceptibles al cromismo (variación de color) inducido por vapor que los dispositivos que comprenden una perovskita con un solo halógeno.

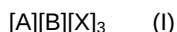
Una ventaja adicional de los dispositivos de la presente invención la constituyen las comparativamente altas eficiencia de conversión de energía y fotocorrientes que proporcionan. Se han observado eficiencias de fotoconversión a 1 sol (AM 1,5G 100 mWcm⁻²) de 11,5 %. Estas eficiencias sobrepasan las eficiencias presentadas por los dispositivos que comprenden una perovskita de un solo haluro. Además, el rendimiento de los dispositivos de la invención no tiene precedentes en las células solares sensibilizadas de estado sólido y compite de manera directa con las células electrolíticas, con los mejores rendimientos. Se han observado fotocorrientes de 21 mAcm⁻² con los dispositivos fotovoltaicos de la invención. Esto supera las fotocorrientes observadas en las DSC de estado sólido más eficientes actualmente disponibles.

Además, la perovskita de aniones mezclados proporciona un marco muy flexible que se puede manejar ajustando los componentes individuales del material, y, en consecuencia, permite un control excepcional a nivel molecular. Por lo tanto, las propiedades de la perovskita de aniones mezclados pueden ser fácilmente modificadas para aumentar el rendimiento del dispositivo fotovoltaico en el cual se utilizan.

Todas estas ventajas quedarían empujadas si los dispositivos fotovoltaicos fueran caros de producir o necesitasen métodos de fabricación complejos que descartaran la producción a gran escala. Sin embargo, este no es el caso para los dispositivos fotovoltaicos de la presente invención. Los materiales usados en los dispositivos son tanto relativamente abundantes como relativamente baratos. Además, los dispositivos se pueden producir mediante procedimientos que permitirían métodos de producción de gran escala.

De acuerdo con ello, en un primer aspecto, la invención proporciona un dispositivo fotovoltaico que comprende una perovskita de aniones mezclados, en el cual la perovskita comprende dos o más aniones distintos escogidos entre aniones haluro y aniones calcogenuro.

En un segundo aspecto, la invención proporciona una perovskita de haluros mezclados de fórmula (I):



donde:

[A] es al menos un catión orgánico de fórmula (R₁R₂R₃R₄N)⁺, en la que:

(i) R₁ es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

(ii) R₂ es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

(iii) R₃ es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

(iv) R₄ es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

[B] es al menos un catión metálico divalente; y

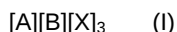
[X] representa dichos dos o más iones haluro diferentes.

En el segundo aspecto de la invención:

(i) cuando A es un catión orgánico que es (CH₃NH₃)⁺ y B es un catión metálico divalente que es Sn²⁺, la perovskita de haluros mezclados no comprende: (a) un ion cloruro y un ion bromuro, o (b) un ion bromuro y un ion yoduro; y

(ii) cuando A es un catión orgánico que es (CH₃NH₃)⁺ y B es un catión metálico divalente que es Pb²⁺, la perovskita de haluros mezclados no comprende un ion cloruro y un ion bromuro.

En un tercer aspecto, la invención proporciona una perovskita de haluros mezclados de fórmula (I):



donde:

[A] es al menos un catión orgánico de fórmula $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$, en la que:

5 (i) R_5 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

(ii) R_6 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

(iii) R_7 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

10 (iv) R_8 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

[B] es al menos un catión metálico divalente; y

[X] representa dos o más iones haluro diferentes.

15 La invención proporciona también un material fotosensibilizador para un dispositivo fotovoltaico que comprende una perovskita de aniones mezclados en el que la perovskita comprende dos o más aniones distintos escogidos entre aniones haluro y aniones calcogenuro.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un diagrama esquemático de un dispositivo fotovoltaico que comprende una perovskita de aniones mezclados.

20 La figura 2(a) es un espectro de absorbancia UV-visible de la perovskita $CH_3NH_3PbBr_3$ preparada sobre TiO_2 . En el gráfico se representa la longitud de onda en nm en el eje X y la absorbancia en unidades arbitrarias en el eje Y.

La figura 2(b) es un espectro de absorbancia UV-visible de la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ preparada sobre TiO_2 . En el gráfico se representa la longitud de onda en nm en el eje X y la absorbancia en unidades arbitrarias en el eje Y.

25 La figura 3 es un dibujo de una isométrica de una sección transversal de una célula solar nanoestructurada genérica, en la que: (1) cátodo metálico; (2) material conductor por huecos, óxido metálico mesoporoso nanoestructurado con absorbente y material conductor por huecos (véase la figura 4 para aclaración); (3) óxido metálico conductor transparente (ánodo); (4) sustrato transparente; (5) ánodo metálico; (6) óxido metálico compacto.

30 La figura 4 es un esquema que muestra una sección transversal de la "capa activa" de una célula solar nanoestructurada genérica: (2(i)) absorbente sensible a la luz; (2(ii)), óxido metálico, cátodo metálico; (6) óxido metálico compacto; (7) material conductor por huecos.

La figura 5 es un espectro de absorbancia UV-visible de las perovskitas en capas organometálicas de haluros mezclados: K330 ($CH_3NH_3PbCl_2I$) y K331 ($CH_3NH_3PbCl_2Br$) preparadas sobre TiO_2 al 20 % en volumen. En el gráfico se representa la longitud de onda en nm en el eje X y la absorbancia en unidades arbitrarias en el eje Y. La línea gruesa corresponde a la K330 y la línea fina a la K331.

35 La figura 6 muestra la curva característica corriente-voltaje bajo iluminación AM1.5G de 100 $mWcm^{-2}$ simulada (curva de la parte superior) y en la oscuridad (curva de la parte inferior) de un dispositivo montado en estructura bicapa: $F:SnO_2/TiO_2$ compacto/K330/Espiro OMeTAD/Ag. En el gráfico se representa el voltaje en voltios en el eje X y la densidad de corriente en $mAcm^{-2}$ en el eje Y.

40 La figura 7 muestra la curva característica corriente-voltaje bajo iluminación AM1.5G de un dispositivo montado en una estructura absorbente-sensibilizada con un conductor de huecos: $F:SnO_2/TiO_2$ compacto/ TiO_2 mesoporoso/K330/Espiro OMeTAD/Ag. En el gráfico se representa el voltaje en voltios en el eje X y la densidad de corriente en $mAcm^{-2}$ en el eje Y.

45 La figura 8 muestra la curva característica corriente-voltaje bajo iluminación AM1.5G de un dispositivo montado en una estructura absorbente-sensibilizada con un conductor de huecos: $F:SnO_2/TiO_2$ compacto/ TiO_2 mesoporoso/K330/P3HT/Ag. En el gráfico se representa el voltaje en voltios en el eje X y la densidad de corriente en $mAcm^{-2}$ en el eje Y.

50 La figura 9 muestra el espectro de acción de la eficiencia de conversión fotón a electrón (IPCE, por sus siglas en inglés) de un dispositivo montado en forma de estructura absorbente mesoporosa con un conductor por huecos: $F:SnO_2/TiO_2$ compacto/ TiO_2 mesoporoso/K330/Espiro OMeTAD/Ag. En el gráfico se representa la longitud de onda en nm en el eje X y el IPCE en el eje Y.

La figura 10 muestra los espectros de acción de la eficiencia de conversión fotón a electrón (IPCE, por sus siglas en inglés) de un dispositivo montado en una estructura sensibilizada-absorbente con un conductor de huecos: F:SnO₂/TiO₂ compacto/TiO₂ mesoporoso/K330/3PHT (línea más gruesa) o PCPDTBT (línea más fina)/Ag. En el gráfico se representa la longitud de onda en nm en el eje X y el IPCE en el eje Y.

5 La figura 11 muestra el espectro de absorbancia UV-visible de un dispositivo montado en una estructura sensibilizada-absorbente con un conductor de huecos: F:SnO₂/TiO₂ compacto/óxido mesoporoso/K330/Espiro OMeTAD sellado usando surlyn y epoxi con luz “sumergido” en iluminación AM1.5G simulada, a lo largo del tiempo. En el gráfico se representa la longitud de onda en nm en el eje X y la absorbancia en unidades arbitrarias en el eje Y.

10 La figura 12 muestra el espectro de absorbancia UV-visible tomado a 500 nm de luz sumergiendo el dispositivo bajo iluminación simulada AM1.5G a lo largo del tiempo para un dispositivo montado en una estructura sensibilizada-absorbente con un conductor de huecos: F:SnO₂/TiO₂ compacto/TiO₂ mesoporoso/K330/Espiro OMeTAD sellado usando surlyn y epoxi. En el gráfico se representa la longitud de onda en nm en el eje X y la absorbancia en unidades arbitrarias en el eje Y.

15 La figura 13 muestra el espectro de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) de la K330 a 35 % en volumen en vidrio. Los grados en 2-theta se representan en el eje X y el número de cuentas en unidades arbitrarias se representan en el eje Y.

La figura 14 muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de una sección transversal de TiO₂ mesoporoso.

20 La figura 15 muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una sección transversal de TiO₂ mesoporoso/K330.

La figura 16 muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una sección transversal de TiO₂ mesoporoso/K330/Espiro OMeTAD.

25 La figura 17(a) muestra el espectro de absorción UV-visible de la gama de perovskitas FOPbI_{3-y}Br_{3(1-y)} y la figura 17(b) muestra el espectro de fotoluminiscencia de estado estacionario de las mismas muestras.

La figura 18(a-c) proporciona diagramas esquemáticos de: (a) una celda unidad de la perovskita genérica ABX₃; (b) la estructura de red cúbica de la perovskita (la celda unidad se muestra como un cuadrado sobrepuesto); (c) la estructura de red tetragonal de la perovskita que resulta de una distorsión de los octaedros BX₆ (la celda unidad se muestra como un cuadrado superpuesto mayor y la celda unidad pseudocúbica que se puede describir se muestra como un cuadrado superpuesto más pequeño).

30 La figura 18(d) muestra los datos de difracción de rayos X para las perovskitas FOPbI_{3-y}Br_{3(1-y)} para diversos valores de y que varían de 0 a 1. La figura 18(e) muestra una ampliación de la transición entre el pico cúbico (100) y el pico tetragonal (110), que corresponde al pico pseudocúbico (100), a medida que el sistema varía de bromuro a yoduro. La figura 18(f) muestra una gráfica de la banda prohibida frente al parámetro de red pseudocúbico calculado.

35 La figura 19(a) muestra la curva característica promedio corriente-voltaje de un lote de células solares que comprenden perovskitas FOPbI_{3-y}Br_{3(1-y)} sensibilizando óxido de titanio mesoporoso, con espiro-OMeTAD como transportador por huecos, medidas bajo luz solar simulada AM1.5. La figura 19(b) muestra la eficiencia externa cuántica (EQE, por sus siglas en inglés) normalizada para células representativas y la figura 19(c) muestra una gráfica de los parámetros de mérito del dispositivo para el lote, en función de la fracción de yodo, y, en la perovskita FOPbI_{3-y}Br_{3(1-y)}.

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona un dispositivo fotovoltaico que comprende una perovskita de aniones mezclados, en el cual la perovskita comprende dos o más aniones distintos escogidos entre aniones haluro y aniones calcogenuro.

45 Un dispositivo optoelectrónico es cualquier dispositivo capaz de convertir energía óptica en energía eléctrica o de convertir energía eléctrica en energía óptica.

El término “perovskita”, tal y como se usa en este documento, se refiere a un material con una estructura cristalina tridimensional relacionada con la del CaTiO₃ o bien a un material que comprende una capa de material que tiene una estructura relacionada con la del CaTiO₃. La estructura del CaTiO₃ se puede representar mediante la fórmula ABX₃, donde A y B son cationes de diferentes tamaños y X es un anión. En la celdilla unidad, los cationes A están en (0, 0, 0), los cationes B están en (1/2, 1/2, 1/2) y los aniones X están en (1/2, 1/2, 0). Habitualmente, el catión A es más grande que el catión B. Las personas conocedoras notarán que cuando se varían A, B y X, los tamaños de iones diferentes pueden provocar que la estructura del material de tipo perovskita se distorsione respecto de la estructura adoptada por el CaTiO₃, hacia una estructura distorsionada de simetría más baja. Asimismo, la simetría será más baja si el material comprende una capa que tiene una estructura relacionada con la del CaTiO₃. Por ejemplo, la

estructura de los materiales que adoptan la estructura de tipo K_2NiF_4 comprende una capa de material de perovskita. Son bien conocidos los materiales que comprenden una capa de material de perovskita. Las personas especializadas se darán cuenta también de que un material de tipo perovskita se podría representar mediante la fórmula $[A][B][X]_3$ donde A es al menos un catión, B es al menos un catión y X es al menos un anión. Cuando la perovskita comprende más de un catión A, los diferentes cationes de tipo A se pueden distribuir en los sitios A de una forma ordenada o de una forma desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un catión B, los diferentes cationes de tipo B se pueden distribuir en los sitios B de una forma ordenada o de una forma desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un anión X, los diferentes aniones de tipo X se pueden distribuir en los sitios X de una forma ordenada o de una forma desordenada. La simetría de una perovskita que comprende más de un catión A, más de un catión B o más de un catión X, será más baja que la del $CaTiO_3$.

Tal y como se usa en este documento, la expresión “aniones mezclados” se refiere a un compuesto que comprende al menos dos aniones diferentes.

El término “haluro” se refiere a un anión de un elemento del grupo 7, es decir, de un halógeno. Típicamente, haluro se refiere a un anión fluoruro, a un anión cloruro, a un anión bromuro, a un anión yoduro o a un anión astato.

El término “anión calcogenuro”, tal como se usa en este documento, se refiere a un anión de un elemento del grupo 6, es decir, de un calcógeno. Típicamente, calcogenuro se refiere a un anión óxido, a un anión sulfuro, a un anión seleniuro o a un anión telururo.

En el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita de aniones mezclados puede comprender un primer catión, un segundo catión y dichos dos o más diferentes aniones.

Como se darán cuentas las personas conocedoras de la técnica, la perovskita de aniones mezclados puede comprender cationes adicionales o aniones adicionales. Por ejemplo, la perovskita de aniones mezclados puede comprender dos, tres o cuatro cationes diferentes, o dos, tres o cuatro aniones diferentes.

En una realización, la perovskita comprende dos aniones diferentes escogidos entre aniones haluro y aniones calcogenuro. Los dos aniones diferentes pueden ser un anión haluro y un anión calcogenuro, dos aniones haluro diferentes o dos aniones calcogenuro diferentes.

Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el segundo catión en la perovskita de aniones mezclados es un catión metálico. Más típicamente, el segundo catión es un catión de un metal divalente. Por ejemplo, el segundo catión se puede escoger entre los siguientes: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Habitualmente, el segundo catión se escoge entre Sn^{2+} y Pb^{2+} .

En el dispositivo fotovoltaico de la invención, el primer catión en la perovskita de aniones mezclados es habitualmente un catión orgánico.

La expresión “catión orgánico” se refiere a un catión que comprende átomos de carbono. El catión puede comprender además otros elementos, por ejemplo hidrógeno, nitrógeno u oxígeno.

Usualmente, los cambios en el catión orgánico (o en los cationes orgánicos) de la perovskita tendrán un impacto en las propiedades físicas y/o estructurales de la perovskita. Controlando el catión orgánico usado, se pueden controlar las propiedades ópticas y las propiedades electrónicas del material. Este control flexible de las propiedades que presentan las perovskitas es especialmente útil para sintonizar las propiedades del dispositivo fotovoltaico que comprende dicha perovskita. Por ejemplo, cambiando el catión orgánico, se puede aumentar o disminuir la conductividad del material. Además, cambiar el catión orgánico puede alterar la estructura de bandas del material, permitiendo, de este modo, por ejemplo, el control de la banda prohibida de un material semiconductor.

Habitualmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el catión orgánico tiene la fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$, en la que: R_1 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R_2 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R_3 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y R_4 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido.

Tal y como se usa en este documento, un grupo alquilo puede ser un radical saturado sustituido o no sustituido, lineal o de cadena ramificada; a menudo es un radical saturado de cadena lineal, sustituido o no sustituido; con más frecuencia, un radical saturado de cadena lineal no sustituido. Un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono es un radical hidrocarbonado saturado de cadena recta o ramificada, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Típicamente es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo un radical metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, o un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, o un alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, ter-butilo, s-butilo o n-butilo.

Cuando un grupo alquilo es sustituido, típicamente soporta uno o más sustituyentes escogidos entre: grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, sustituidos o no sustituidos; grupos arilo (como se definen en esta memoria) sustituidos o no sustituidos; grupos ciano, amino, alquilamino (con grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono), dialquilamino (con grupos alquilo que tienen entre 1 y 10 átomos de carbono), arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, acilamido, hidroxilo, oxo, halo, carboxi, éster, acilo, aciloxi, alkoxi de 1 a 20 átomos de carbono, ariloxi, haloalquilo, ácido sulfónico, sulfidrido (es decir, tiol, -SH), alquiltio (con grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono), ariltio, sulfonilo, ácido fosfórico, éster fosfato, ácido fosfónico y éster de fosfonato. Entre los ejemplos de grupos alquilo sustituidos se incluyen los grupos haloalquilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, alcoxialquilo y alquilarilo. El término alquilarilo, como se usa en este documento, pertenece a un grupo alquilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, en el que al menos un átomo de hidrógeno ha sido sustituido por un grupo arilo. Ejemplos de tales grupos incluyen, pero sin limitarse a ellos: bencilo (fenilmetilo, PhCH_2 -), bencidrilo (Ph_2CH -), tritilo (trifenilmetilo, Ph_3C -), fenetilo (feniletilo, $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2$ -), estirilo (Ph-CH=CH -), cinamilo (Ph-CH=CH-CH_2 -).

Típicamente, un grupo alquilo sustituido lleva 1, 2 o 3 sustituyentes, por ejemplo 1 o 2.

Un grupo arilo es un grupo aromático monocíclico o bicíclico, sustituido o no sustituido, que contiene, típicamente, de 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono en la parte del anillo. Entre los ejemplos se incluyen los grupos fenilo, naftilo, indenilo e indanilo. Un grupo arilo es sustituido o no sustituido. Cuando un grupo arilo definido tal como se indica en el párrafo anterior está sustituido, típicamente soporta uno o más sustituyentes escogidos entre: un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y que no está sustituido (para formar un grupo arilalquilo), un grupo arilo que no está sustituido, grupos ciano, amino, alquilamino (con grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono), dialquilamino (con grupos alquilo que tienen entre 1 y 10 átomos de carbono), arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, acilamido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, acilo, aciloxi, alkoxi de 1 a 20 átomos de carbono, ariloxi, haloalquilo, sulfhidrido (es decir, tiol, -SH), alquiltio (con grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono), ariltio, ácido sulfónico, ácido fosfórico, éster fosfato, ácido fosfónico y éster de fosfonato y sulfonilo. Típicamente, lleva 0, 1, 2 o 3 sustituyentes. Un grupo arilo sustituido puede ser sustituido en dos posiciones con un único grupo alquilenilo de 1 a 6 átomos de carbono, o con un grupo bidentado representado por la fórmula $-\text{X-alkileno}$ (con 1 a 6 átomos de carbono) o $-\text{X-alkileno-X-}$ (con 1 a 6 átomos de carbono), donde X se escoge entre O, S y NR, y donde R es H, un arilo, o un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. De este modo, un grupo arilo sustituido puede ser un grupo arilo fusionado con un grupo cicloalquilo o con un grupo heterociclilo. Los átomos del anillo de un grupo arilo pueden incluir uno o más heteroátomos (como en un grupo heteroarilo). Tal grupo arilo (un grupo heteroarilo) es un grupo heteroaromático mono o bicíclico, sustituido o no sustituido, que contiene, típicamente, de 6 a 10 átomos en la parte del anillo, incluyendo uno o más heteroátomos. Generalmente, es un anillo de 5 o 6 miembros, que contiene al menos un heteroátomo escogido entre O, S, N, P, Se y Si. Puede contener, por ejemplo, 1, 2 o 3 heteroátomos. Ejemplos de grupos heteroarilo son los grupos tiofenilo, piridilo, pirazinilo, piridiminilo, piridazinilo, furanilo, tienilo, pirazolidinilo, pirrolilo, oxazolilo, oxadiazolilo, isoxazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, quinolilo e isoquinolilo. Un grupo heteroarilo puede ser sustituido o no sustituido, por ejemplo, tal como se ha especificado previamente para el grupo arilo. Típicamente, lleva 0, 1, 2 o 3 sustituyentes.

Principalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, R_1 en el catión orgánico es hidrógeno, metilo o etilo; R_2 es hidrógeno, metilo o etilo; R_3 es hidrógeno, metilo o etilo y R_4 es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo, R_1 puede ser hidrógeno o metilo, R_2 puede ser hidrógeno o metilo, R_3 puede ser hidrógeno o metilo y R_4 puede ser hidrógeno o metilo.

De forma alternativa, el catión orgánico puede tener la fórmula $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$, donde R_5 es un hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono sustituido o no sustituido. Por ejemplo, R_5 puede ser metilo o etilo. Típicamente, R_5 es metilo.

En algunas realizaciones, el catión orgánico tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N=CH-NR}_7\text{R}_8)^+$, en la que:

R_5 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

R_6 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

R_7 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

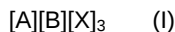
R_8 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido.

Típicamente, R_5 en el catión orgánico es hidrógeno, metilo o etilo; R_6 es hidrógeno, metilo o etilo; R_7 es hidrógeno, metilo o etilo y R_8 es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo, R_5 puede ser hidrógeno o metilo, R_6 puede ser hidrógeno o metilo, R_7 puede ser hidrógeno o metilo y R_8 puede ser hidrógeno o metilo.

El catión orgánico puede tener, por ejemplo, la fórmula $(\text{H}_2\text{N=CH-NH}_2)^+$.

En el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita es habitualmente una perovskita de haluros mezclados, en la cual dichos dos o más diferentes aniones son dos o más aniones haluro diferentes. Típicamente hay dos o tres aniones haluro; más típicamente, dos aniones haluro diferentes. Habitualmente, los aniones haluro se escogen entre fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, por ejemplo cloruro, bromuro y yoduro.

- 5 Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita es un compuesto de tipo perovskita de fórmula (I):



donde:

[A] es al menos un catión orgánico;

- 10 [B] es al menos un catión metálico y

[X] representa dichos dos o más aniones diferentes.

Por ejemplo, la perovskita de fórmula (I) puede comprender uno, dos, tres o cuatro cationes metálicos diferentes, típicamente uno o dos cationes metálicos diferentes. La perovskita de fórmula (I) puede, por ejemplo, comprender uno, dos, tres o cuatro cationes orgánicos diferentes, típicamente uno o dos cationes orgánicos diferentes. La

- 15 perovskita de fórmula (I) puede, por ejemplo, comprender dos, tres o cuatro aniones diferentes, típicamente dos o tres aniones diferentes.

A menudo, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, [X] es un anión haluro y un anión calcogenuro, dos aniones haluro distintos o dos aniones calcogenuro diferentes.

- 20 Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, [B] es en la perovskita de aniones mezclados al menos un catión metálico. Más típicamente, [B] es al menos un catión metálico divalente. Por ejemplo, [B] es al menos un catión metálico divalente que se puede escoger entre los siguientes: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Habitualmente, [B] es al menos un catión metálico divalente que se escoge entre Sn^{2+} y Pb^{2+} .

- 25 Habitualmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, [A] es al menos un catión orgánico que tiene la fórmula $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$, en la que:

R_1 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

R_2 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

- 30 R_3 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

R_4 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido.

- 35 Sin embargo, [A] puede ser al menos un catión orgánico que tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$, en la que R_5 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R_6 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R_7 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y R_8 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido.

- 40 sustituido.

En una realización, la perovskita es un compuesto de tipo perovskita de fórmula (IA):



donde:

A es un catión orgánico;

- 45 B es un catión metálico y

[X] representa dichos dos o más aniones diferentes.

Habitualmente, [X] representa dos o más aniones haluro diferentes. Preferentemente, [X] representa dos o tres aniones haluro diferentes. Más preferentemente, [X] representa dos aniones haluro diferentes. En otra realización, [X] representa tres aniones haluro diferentes.

5 Con frecuencia, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, [X] representa un anión haluro y un anión calcogenuro, dos aniones haluro distintos o dos aniones calcogenuro diferentes.

Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, B es un catión metálico divalente. Por ejemplo, B es un catión metálico divalente que se puede escoger entre los siguientes: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Habitualmente, B es un catión metálico divalente que se escoge entre Sn^{2+} y Pb^{2+} .

10 Habitualmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, A es un catión orgánico que tiene la fórmula $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$, en la que:

R_1 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

15 R_2 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

R_3 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

R_4 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido.

20 Sin embargo, A puede ser al menos un catión orgánico que tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$, en la que R_5 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R_6 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R_7 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y R_8 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido.

Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita es un compuesto de tipo perovskita de fórmula (II):



30 donde:

A es un catión orgánico;

B es un catión metálico;

X es un primer anión haluro;

X' es un segundo anión haluro diferente del primer anión haluro e

35 y tiene un valor de 0,05 a 2,95.

Usualmente, y varía de 0,5 a 2,5, por ejemplo de 0,75 a 2,25. Típicamente, y varía de 1 a 2.

Con frecuencia, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, X es un anión haluro y X' es un anión calcogenuro, o bien X y X' son dos aniones haluro diferentes o dos aniones calcogenuro diferentes.

40 Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, B es un catión metálico divalente. Por ejemplo, B es un catión metálico divalente que se puede escoger entre los siguientes: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Habitualmente, B es un catión metálico divalente que se escoge entre Sn^{2+} y Pb^{2+} .

Habitualmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, A es un catión orgánico que tiene la fórmula $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$, en la que:

45 R_1 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

R_2 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

R₃ es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

R₄ es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido.

- 5 En algunas realizaciones del dispositivo fotovoltaico de la invención, cuando [B] es un único catión metálico, que es Pb²⁺, uno de dichos dos o más aniones diferentes haluro es yoduro o fluoruro; y cuando [B] es un único catión metálico, que es Sn²⁺, uno de dichos dos o más aniones diferentes es fluoruro. Habitualmente, en algunas realizaciones del dispositivo fotovoltaico de la invención, uno de dichos dos o más aniones diferentes es yoduro y otro de dichos dos o más aniones diferentes es fluoruro o cloruro. Con frecuencia, en algunas realizaciones del dispositivo fotovoltaico de la invención, uno de dichos dos o más aniones haluro diferentes es fluoruro. Típicamente, en algunas realizaciones del dispositivo fotovoltaico de la invención, o bien: (a) uno de dichos dos o más aniones diferentes es fluoruro y otro de dichos dos o más aniones diferentes es cloruro, bromuro o yoduro; o bien (b) uno de dichos dos o más aniones diferentes es yoduro y otro de dichos dos o más aniones diferentes es fluoruro o cloruro.

- 15 Habitualmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, [X] representa dos aniones haluro diferentes X y X'.

Con frecuencia, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, dicho catión metálico divalente es Sn²⁺. De forma alternativa, en algunas realizaciones del dispositivo fotovoltaico de la invención, dicho catión metálico divalente puede ser Pb²⁺.

- 20 En algunas realizaciones, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita es un compuesto de tipo perovskita de fórmula (IIa):



donde:

- 25 A es un catión orgánico que tiene la fórmula (R₅R₆N=CH-NR₇R₈)⁺, en la que R₅ es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R₆ es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R₇ es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y R₈ es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

B es un catión metálico;

- 30 X es un primer anión haluro;

X' es un segundo anión haluro diferente del primer anión haluro y

z es mayor de 0 y menor de 1.

Habitualmente, z varía de 0,05 a 0,95.

- 35 Preferentemente, z varía de 0,1 a 0,9; z puede ser, por ejemplo, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 o 0,9, o bien z puede variar en un intervalo de cualquiera de estos valores a cualquier otro de esos valores (por ejemplo, de 0,2 a 0,7, o de 0,1 a 0,8).

- 40 Típicamente, X es un anión haluro y X' es un anión calcogenuro, o X y X' son dos aniones haluro diferentes, o dos aniones calcogenuros diferentes. Habitualmente, X y X' son dos aniones haluro diferentes. Por ejemplo, uno de dichos dos o más aniones haluro diferentes puede ser yoduro y otro de dichos dos o más aniones haluro diferentes puede ser bromuro.

Habitualmente, B es un catión metálico divalente. Por ejemplo, B puede ser un catión metálico divalente escogido entre los siguientes: Ca²⁺, Sr²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Pd²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Sn²⁺, Yb²⁺ y Eu²⁺. Habitualmente, B es un catión metálico divalente que se escoge entre Sn²⁺ y Pb²⁺. Por ejemplo, B puede ser Pb²⁺.

- 45 El catión orgánico puede ser, por ejemplo, (R₅R₆N=CH-NR₇R₈)⁺, donde R₅, R₆, R₇ y R₈ se escogen, de manera independiente, entre hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, sustituido o no sustituido. Por ejemplo, el catión orgánico puede ser (H₂N=CH-NH₂)⁺.

- 50 En el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita se escoge típicamente entre: CH₃NH₃PbBrI₂, CH₃NH₃PbBrCl₂, CH₃NH₃PbIBr₂, CH₃NH₃PbICl₂, CH₃NH₃PbClBr₂, CH₃NH₃PbI₂Cl, CH₃NH₃SnBrI₂, CH₃NH₃SnBrCl₂, CH₃NH₃SnF₂Br, CH₃NH₃SnIBr₂, CH₃NH₃SnICl₂, CH₃NH₃SnF₂I, CH₃NH₃SnClBr₂, CH₃NH₃SnI₂Cl y CH₃NH₃SnF₂Cl. Típicamente, la perovskita se escoge entre CH₃NH₃PbBrI₂, CH₃NH₃PbBrCl₂, CH₃NH₃PbIBr₂, CH₃NH₃PbICl₂, CH₃NH₃PbClBr₂, CH₃NH₃PbI₂Cl, CH₃NH₃SnF₂Br, CH₃NH₃SnICl₂, CH₃NH₃SnF₂I, CH₃NH₃SnI₂Cl y CH₃NH₃SnF₂Cl.

Más típicamente, la perovskita se escoge entre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$. Habitualmente, la perovskita se escoge entre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$.

5 En algunas realizaciones, la perovskita puede ser una perovskita de fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{Pb}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$, donde z es mayor de 0 y menos de 1; z puede ser como se ha definido adicionalmente antes en el texto.

10 El dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender dicha perovskita y una perovskita de anión único, donde dicha perovskita de anión único comprende un primer catión, un segundo catión y un anión escogido entre aniones haluro y aniones calcogenuro; donde el primer y el segundo cationes son tal y como se definen en este documento para dichas perovskitas de aniones mezclados. Por ejemplo, el dispositivo fotovoltaico puede comprender $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

El dispositivo fotovoltaico puede comprender una perovskita de fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$, donde z es como se ha definido anteriormente y una perovskita de anión único como $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_3$ o $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbBr}_3$.

15 De manera alternativa, el dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender más de una perovskita, de forma que cada perovskita es una perovskita de aniones mezclados y de forma que dicha perovskita de aniones mezclados es como se describe en este documento. Por ejemplo, el dispositivo fotovoltaico puede comprender dos o tres de dichas perovskitas. El dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender, por ejemplo, dos perovskitas siendo ambas perovskitas de aniones mezclados. Por ejemplo, el dispositivo fotovoltaico puede comprender $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$.

El dispositivo fotovoltaico puede comprender dos perovskitas diferentes, siendo cada perovskita de fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$, donde z es como se ha definido anteriormente.

Habitualmente, el dispositivo fotovoltaico de la invención es una célula solar.

En una realización, el dispositivo fotovoltaico de la invención es un dispositivo fotovoltaico que comprende:

25 un primer electrodo;

un segundo electrodo y, dispuesta entre el primer y el segundo electrodos,

(a) dicha perovskita.

30 El primer y el segundo electrodos son un ánodo y un cátodo; uno de ellos o ambos son transparentes para permitir el paso de la luz. La elección del primer y del segundo electrodos de los dispositivos fotovoltaicos de la presente invención puede depender del tipo de estructura. Típicamente, la capa tipo n se deposita sobre un ánodo de óxido de estaño, más típicamente sobre un ánodo de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés), el cual es habitualmente un material transparente o semitransparente. De este modo, el primer electrodo es habitualmente transparente o semitransparente y comprende FTO. Generalmente, el espesor del primer electrodo está comprendido entre 200 nm y 600 nm, más habitualmente entre 300 y 500 nm. Por ejemplo, el espesor puede ser 400 nm. Típicamente, el FTO se deposita sobre una lámina de vidrio. Generalmente, el segundo electrodo comprende un metal que tiene una función de trabajo alta, por ejemplo oro, plata, níquel, paladio o platino, y típicamente plata. Generalmente, el espesor del segundo electrodo va de 50 nm a 250 nm, más habitualmente de 100 nm a 200 nm. Por ejemplo, el espesor del segundo electrodo puede ser 150 nm.

40 Tal y como se usa en este documento, el término "espesor" se refiere al espesor promedio de un componente del dispositivo fotovoltaico.

Típicamente, el dispositivo fotovoltaico de la invención es un dispositivo fotovoltaico que comprende:

un primer electrodo;

un segundo electrodo y, dispuesta entre el primer y el segundo electrodos,

(a) una película delgada que comprende dicha perovskita.

45 En una realización, el dispositivo fotovoltaico de la invención es un dispositivo fotovoltaico que comprende:

un primer electrodo;

un segundo electrodo y, dispuestas entre el primer y el segundo electrodos,

(a) una capa de un semiconductor y

(b) dicha perovskita.

El término “semiconductor”, tal como se usa en este documento, se refiere a un material con conductividad eléctrica de magnitud intermedia entre la de un conductor y la de un aislante. El semiconductor puede ser un semiconductor intrínseco, un semiconductor de tipo n o un semiconductor de tipo p. Entre los ejemplos de semiconductores se incluyen perovskitas; óxidos de titanio, niobio, estaño, zinc, cadmio, cobre o plomo; calcogenuros de antimonio, cobre, zinc, hierro o bismuto (por ejemplo sulfuro de cobre y sulfuro de hierro); calcogenuros de estaño, zinc y cobre, por ejemplo, sulfuros de estaño, zinc y cobre como $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS por sus siglas en inglés) y sulfuro-seleniuros de cobre zinc y estaño como $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ (CZTSSe por sus siglas en inglés); calcogenuros de cobre e indio como seleniuro de indio y cobre (CIS por sus siglas en inglés); calcogenuros de galio, indio y cobre, como los seleniuros de galio, indio y cobre ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) (CIGS por sus siglas en inglés) y diseleniuro de galio, indio y cobre. Otros ejemplos son los semiconductores de compuestos del grupo IV (por ejemplo, carburo de silicio); semiconductores de elementos de los grupos III-V (por ejemplo arseniuro de galio); semiconductores de elementos de los grupos II-VI (por ejemplo, seleniuro de cadmio); semiconductores de elementos de los grupos I-VII (por ejemplo, cloruro cuproso); semiconductores de elementos de los grupos IV-VI (por ejemplo, seleniuro de plomo); semiconductores de elementos de los grupos V-VI (por ejemplo, telururo de bismuto) y semiconductores de elementos de los grupos II-V (por ejemplo, arseniuro de cadmio); semiconductores ternarios o cuaternarios (por ejemplo seleniuro de indio y cobre, diseleniuro de galio, indio y cobre, sulfuro de estaño, zinc y cobre o seleniuro sulfuro de estaño, zinc y cobre (CZTSSe).

Generalmente, el dispositivo fotovoltaico de la invención es un dispositivo fotovoltaico que comprende: un primer electrodo, un segundo electrodo y dispuestas entre el primer y el segundo electrodos: (a) una capa de tipo n y (b) dicha perovskita.

Tal y como se usa en este documento, el término “capa de tipo n” se refiere a una capa que comprende un material de transporte de electrones de tipo n.

De manera alternativa, el dispositivo fotovoltaico de la invención es un dispositivo fotovoltaico que comprende: un primer electrodo, un segundo electrodo y dispuestas entre el primer y el segundo electrodos: (a) una capa de tipo p y (b) dicha perovskita.

Tal y como se usa en este documento, el término “capa de tipo p” se refiere a una capa que comprende un material de transporte de electrones de tipo p, o transporte por huecos.

En una realización, el dispositivo fotovoltaico de la invención es un dispositivo fotovoltaico que comprende:

un primer electrodo;

un segundo electrodo y, dispuestas entre el primer y el segundo electrodos,

(a) una capa de tipo n,

(b) dicha perovskita y

(c) una capa de tipo p.

La perovskita es, típicamente, un material sensibilizador.

El término “sensibilizador”, tal como se usa en este documento, se refiere a un material que es capaz de llevar a cabo la generación de carga fotoinducida, la fotoemisión o la electroemisión.

Con frecuencia, el sensibilizador también es capaz de transportar carga (huecos o electrones). Por ejemplo, cuando el sensibilizador es dicha perovskita, el sensibilizador es también capaz de transportar carga.

Generalmente, la capa de tipo n comprende un semiconductor de tipo óxido metálico y la capa de tipo p comprende un material de transporte de huecos. El semiconductor de tipo óxido metálico y el material de transporte de huecos son como se define en este documento.

De manera alternativa, la capa de tipo p comprende un semiconductor de tipo óxido metálico y la capa de tipo n comprende un material de transporte de electrones. Por ejemplo, el semiconductor de tipo óxido metálico puede comprender un óxido de níquel, de molibdeno, de cobre o de vanadio, o una mezcla de ellos. Con frecuencia, el material de transporte de electrones comprende un fullereno o perileno, o derivados de ellos, poli[[N,N0-bis(2-octilododecil)naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]alt-5,50-(2,20-bitiofeno)] (P(NDI2OD-T2)) o un electrolito.

En una realización, el dispositivo fotovoltaico puede ser un dispositivo de película delgada. Generalmente, la capa de tipo n comprenderá un óxido metálico, un sulfuro metálico, un seleniuro metálico o un telururo metálico. Con frecuencia, el óxido metálico será un óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tántalo, wolframio, indio, galio, neodimio, paladio o cadmio, o una mezcla de ellos. Por ejemplo, la capa de tipo n puede comprender TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO o CdO . Con frecuencia, el óxido metálico es TiO_2 . Típicamente, el sulfuro será un sulfuro de cadmio, estaño, cobre, zinc o una mezcla de ellos. Por ejemplo, puede ser FeS_2 , CdS o $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Generalmente, el seleniuro será un seleniuro de cadmio, zinc, indio o galio o una mezcla de ellos. Por

ejemplo el seleniuro puede ser Cu(In,Ga)Se_2 . Típicamente, el telururo es un telururo de cadmio, zinc o estaño. Por ejemplo, el telururo puede ser CdTe .

El dispositivo fotovoltaico puede comprender una unión túnel. Por ejemplo, el dispositivo puede ser una célula solar multiunión o una célula tándem.

- 5 En una realización, el dispositivo fotovoltaico de la invención es un dispositivo fotovoltaico que comprende:
- un primer electrodo;
 - un segundo electrodo y, dispuestas entre el primer y el segundo electrodos,
 - (a) una capa porosa de un semiconductor y
 - (b) un material sensibilizador que comprende dicha perovskita.

- 10 Típicamente, el dispositivo fotovoltaico de la invención es un dispositivo fotovoltaico que comprende: un primer electrodo; un segundo electrodo y, dispuestas entre el primer y el segundo electrodos, (a) una capa porosa de un semiconductor, (b) un material sensibilizador que comprende dicha perovskita y (c) un material de transporte de carga.

El dispositivo fotovoltaico de la invención puede ser, por ejemplo, un dispositivo fotovoltaico que comprende:

- 15 un primer electrodo;
- un segundo electrodo y, dispuestos entre el primer y el segundo electrodos,
 - (a) una capa porosa de un semiconductor, que es una capa porosa de un semiconductor de tipo p;
 - (b) un material sensibilizador que comprende dicha perovskita y
 - (c) un material de transporte de carga, que es un material de transporte de electrones.

- 20 Generalmente, cuando la capa porosa de semiconductor es una capa porosa de tipo p, la capa porosa comprende un óxido de níquel, de vanadio, de cobre o de molibdeno. Por ejemplo, la capa porosa puede comprender NiO , V_2O_5 , MoO_3 o CuO .

- Típicamente, la capa porosa de un semiconductor de tipo p está en contacto con una capa compacta de un semiconductor de tipo p. Por ejemplo, la capa compacta de un semiconductor de tipo p puede comprender óxido de níquel, vanadio, cobre o molibdeno. Generalmente, la capa compacta de un semiconductor de tipo p comprende NiO , V_2O_5 , MoO_3 o CuO .
- 25

Con frecuencia, cuando el material de transporte de carga es un material de transporte de electrones, el material de transporte de carga comprende un fullereno o perileno, o derivados de ellos, o P(NDI2OD-T2) . Por ejemplo el material de transporte de carga puede ser P(NDI2OD-T2) .

- 30 De forma alternativa, el dispositivo fotovoltaico de la invención puede ser un dispositivo fotovoltaico que comprende:
- un primer electrodo;
 - un segundo electrodo y, dispuestos entre el primer y el segundo electrodos,
 - (a) una capa porosa de un semiconductor, que es una capa porosa de un semiconductor de tipo n;
 - (b) un material sensibilizador que comprende dicha perovskita y
 - (c) un material de transporte de carga, que es un material de transporte de huecos.
- 35

- Típicamente, cuando la capa porosa de semiconductor es una capa porosa de un semiconductor de tipo n, la capa porosa de semiconductor de tipo n comprende: un óxido de titanio, de estaño, zinc, niobio, tántalo, wolframio, indio, galio, neodimio, paladio o cadmio, o una mezcla de ellos. Por ejemplo, la capa porosa del semiconductor puede comprender TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO o CdO . Con frecuencia, la capa porosa de semiconductor de tipo n comprende un óxido mesoporoso de titanio, de estaño, zinc, niobio, tántalo, wolframio, indio, galio, neodimio, paladio o cadmio, o una mezcla de ellos.
- 40

- El término "mesoporoso", tal y como se usa en este documento, significa que los poros de la capa porosa son microscópicos y tienen un tamaño que se mide útilmente en nanómetros (nm). El tamaño de poro medio de los poros dentro de una estructura "mesoporosa" puede estar, por ejemplo, en cualquier parte del intervalo de 1 nm a 100 nm, o por ejemplo de 2 a 50 nm. Los poros individualmente considerados pueden tener tamaños diferentes y cualquier forma. La expresión "tamaño de poro", tal como se usa en este documento, define el tamaño de los poros. Para
- 45

poros esféricos, el tamaño de poro es igual al diámetro de la esfera. Para poros que no son esféricos, el tamaño de poro es igual al diámetro de una esfera cuyo volumen es igual al volumen del poro no esférico. Esta definición de tamaño de poro se aplica a los poros dentro de dicho cristal individual mesoporoso y a los poros dentro de dicha plantilla porosa.

- 5 Generalmente, cuando la capa porosa del semiconductor es una capa porosa de un semiconductor de tipo n, la capa porosa del semiconductor comprende TiO_2 . Más habitualmente, la capa porosa comprende TiO_2 mesoporoso.

Con frecuencia, la capa porosa del semiconductor de tipo n está en contacto con una capa compacta de un semiconductor de tipo n. Generalmente, la capa compacta de semiconductor de tipo n comprende óxido de titanio, de estaño, zinc, niobio, tántalo, wolframio, indio, galio, neodimio, paladio o cadmio, o una mezcla de ellos.

10 Típicamente, la capa compacta de semiconductor de tipo n comprende TiO_2 . Generalmente, la capa compacta de semiconductor de tipo n tiene un espesor comprendido entre 50 nm y 200 nm; típicamente, el espesor es de aproximadamente 100 nm.

Cuando el material transportador de carga es un material que transporta huecos, el material que transporta huecos en el dispositivo fotovoltaico de la invención puede ser cualquier material semiconductor transportador de carga por huecos de tipo p adecuado. Típicamente, el material de transporte por huecos es un conductor por huecos de base

15 polimérica o molecular pequeño.

Típicamente, cuando el material que transporta la carga es un material que transporta huecos, el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos de estado sólido o un electrolito líquido.

- 20 Con frecuencia, cuando el material de transporte de carga es un material de transporte por huecos, el material de transporte de carga es un transportador de huecos molecular o polimérico. Típicamente, el material de transporte de huecos comprende espiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno)), P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), PCPDTBT (poli[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil[4,4-bis(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditiofeno-2,6-diilo]]), PVK (poli(N-vinilcarbazol)), HTM-TFSI (1-hexil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida), Li-TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio) o tBP(ter-butilpiridina).
- 25 Generalmente, el material de transporte por huecos se escoge entre espiro-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT y PVK. Preferiblemente, el material de transporte por huecos es espiro-OMeTAD.

Cuando el material de transporte de carga es un material de transporte por huecos, el material de transporte de carga puede ser, por ejemplo, un transportador por huecos molecular, o un polímero o copolímeros. Con frecuencia, el material que transporta la carga es un material de transporte de carga molecular, un polímero o un copolímero que

30 comprende uno o más de los siguientes grupos funcionales: tiofenilo, fenelenilo, ditiazolilo, benzotiazolilo, dicetopirrololpirrolilo, etoxiditiofenilo, amino, trifenilamino, carbozolilo, etilen-dioxitiofenilo, dioxitiofenilo o fluorenilo.

De manera alternativa, cuando el material de transporte de carga es un material de transporte por huecos, el material de transporte de carga puede ser un transportador por huecos inorgánico, por ejemplo, CuI, CuBr, CuSCN, Cu_2O , CuO o CIS.

- 35 En una realización, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la capa porosa de semiconductor tienen un espesor comprendido entre 50 nm y 3 μm ; por ejemplo el espesor puede ser de 100 nm a 2 μm . Con frecuencia, la capa porosa de semiconductor de tipo n tiene un espesor de 0,6 μm .

Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la distancia entre el segundo electrodo y la capa porosa de semiconductor de tipo n es de 50 nm a 400 nm; más típicamente, de 150 nm a 250 nm. Con frecuencia, la

40 distancia entre el segundo electrodo y la capa porosa de semiconductor de tipo n es de alrededor de 200 nm.

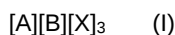
Con frecuencia, el dispositivo fotovoltaico de la invención es un dispositivo fotovoltaico en el que la eficiencia de conversión de energía AM1.5G 100 mWcm^{-2} es igual o mayor de 7,3 %. Típicamente, la eficiencia de conversión de energía AM1.5G 100 mWcm^{-2} del dispositivo es igual o mayor de 11,5 %.

- 45 Típicamente, el dispositivo fotovoltaico de la invención es un dispositivo fotovoltaico en el que la fotocorriente es igual a o mayor de 15 mAcm^{-2} . Más típicamente, el dispositivo fotovoltaico de la invención es un dispositivo fotovoltaico en el que la fotocorriente es igual a o mayor de 20 mAcm^{-2} .

Generalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita no se descompone cuando se expone al oxígeno o a la humedad durante un período de tiempo igual a o mayor de 10 minutos. Típicamente, la perovskita no se descompone cuando se expone al oxígeno o a la humedad durante un período de tiempo igual a o mayor de 24

50 horas.

Además, la invención proporciona una perovskita de haluros mezclados de fórmula (I):



donde:

[A] es al menos un catión orgánico, de fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$, en la que:

(i) R_1 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

5 (ii) R_2 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

(iii) R_3 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

(iv) R_4 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

10 [B] es al menos un catión metálico divalente; y

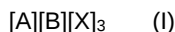
[X] representa dichos dos o más iones haluro diferentes.

Se aplican las condiciones siguientes:

(i) cuando A es un catión orgánico que es $(CH_3NH_3)^+$ y B es un catión metálico divalente que es Sn^{2+} , la perovskita de haluros mezclados no comprende: (a) un ion cloruro y un ion bromuro, o (b) un ion bromuro y un ion yoduro; y

15 (ii) cuando A es un catión orgánico que es $(CH_3NH_3)^+$ y B es un catión metálico divalente que es Pb^{2+} , la perovskita de haluros mezclados no comprende un ion cloruro y un ion bromuro.

Con frecuencia, la perovskita de haluros mezclados es una perovskita de haluros mezclados de fórmula (I):



donde:

20 [A] es al menos un catión orgánico, de fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$, en la que:

(i) R_1 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

(ii) R_2 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

25 (iii) R_3 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

(iv) R_4 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

[B] es al menos un catión metálico divalente; y

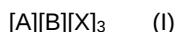
30 [X] representa dichos dos o más iones haluro diferentes.

Se aplican las condiciones siguientes:

(i) cuando A es un catión orgánico que es $(CH_3NH_3)^+$ y B es un catión metálico divalente que es Sn^{2+} , la perovskita de haluros mezclados no comprende: (a) un ion cloruro y un ion bromuro, o (b) un ion bromuro y un ion yoduro; y

35 (ii) cuando A es un catión orgánico que es $(CH_3NH_3)^+$ y B es un catión metálico divalente que es Pb^{2+} , la perovskita de haluros mezclados no comprende un ion cloruro y un ion bromuro.

Con frecuencia, la perovskita de haluros mezclados es una perovskita de haluros mezclados de fórmula (I):



donde:

[A] es al menos un catión orgánico, de fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$, en la que:

40 (i) R_1 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

(ii) R_2 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

(iii) R_3 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

(iv) R_4 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

5 [B] es al menos un catión metálico divalente; y

[X] representa dichos dos o más iones haluro diferentes;

con la condición de que: (i) cuando [A] es un único catión orgánico que es $(CH_3NH_3)^+$ y [B] es un catión metálico único que es Sn^{2+} , la perovskita de haluros mezclados no comprende: (a) un ion cloruro y un ion bromuro, o (b) un ion bromuro y un ion yoduro; y (ii) cuando [A] es un catión orgánico único que es $(CH_3NH_3)^+$ y [B] es un catión metálico único que es Pb^{2+} , la perovskita de haluros mezclados no comprende un ion cloruro y un ion bromuro.

La perovskita de fórmula (I) puede comprender uno, dos, tres o cuatro cationes metálicos divalentes distintos, típicamente uno o dos cationes metálicos divalentes diferentes. La perovskita de fórmula (I) puede comprender, por ejemplo, uno, dos, tres o cuatro cationes orgánicos de fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$, típicamente uno o dos cationes orgánicos diferentes de fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$. La perovskita de fórmula (I) puede comprender, por ejemplo, dos, tres o cuatro aniones haluro distintos, típicamente dos o tres aniones haluro diferentes.

Con frecuencia, en la perovskita de aniones mezclados de la invención, cuando [B] es un catión metálico único que es Pb^{2+} , uno de dichos dos o más aniones haluro distintos es yoduro o fluoruro; y cuando [B] es un catión metálico único que es Sn^{2+} , uno de dichos dos o más aniones haluro distintos es fluoruro.

Típicamente, en la perovskita de aniones mezclados de la invención, uno de dichos dos o más aniones haluro distintos es yoduro o fluoruro.

Generalmente, en la perovskita de aniones mezclados de la invención, uno de dichos dos o más aniones haluro distintos es fluoruro.

Típicamente, en la perovskita de aniones mezclados de la invención, [X] representa dos aniones haluro distintos, X y X'. Típicamente, hay dos o tres aniones haluro; más típicamente, dos aniones haluro distintos. Generalmente, los aniones haluro se escogen entre fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro; por ejemplo, cloruro, bromuro y yoduro. De manera alternativa, [X] puede representar tres aniones haluro diferentes.

Generalmente, en la perovskita de aniones mezclados de la invención, [B] representa al menos un catión metálico divalente, escogido entre Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Más habitualmente, [B] es al menos un catión metálico divalente que se escoge entre Sn^{2+} y Pb^{2+} .

Típicamente, [B] es un catión metálico divalente. El catión metálico divalente se puede escoger entre Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Más habitualmente, [B] es un catión metálico divalente único que es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

Principalmente, en la perovskita de haluros mezclados de la invención, R_1 en el catión orgánico es hidrógeno, metilo o etilo, R_2 es hidrógeno, metilo o etilo, R_3 es hidrógeno, metilo o etilo y R_4 es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo, R_1 puede ser hidrógeno o metilo, R_2 puede ser hidrógeno o metilo, R_3 puede ser hidrógeno o metilo y R_4 puede ser hidrógeno o metilo.

Típicamente en la perovskita de haluros mezclados de la invención, el catión orgánico es de fórmula $(R_5NH_3)^+$, donde R_5 es hidrógeno, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido. R_5 puede ser, por ejemplo, metilo o etilo. Típicamente, R_5 es un grupo metilo.

En una realización, la perovskita de haluros mezclados de la invención es un compuesto de tipo perovskita de fórmula (II):



en la cual:

A es un catión orgánico;

B es un catión metálico divalente;

X es un primer anión haluro;

X' es un segundo anión haluro diferente del primer anión haluro e

y tiene un valor de 0,05 a 2,95;

siempre y cuando:

(i) cuando A es un catión orgánico que es $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ y B es un catión metálico divalente que es Sn^{2+} , la perovskita de haluros mezclados no comprende: (a) un ion cloruro y un ion bromuro, o (b) un ion bromuro y un ion yoduro; y

5 (ii) cuando A es un catión orgánico que es $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ y B es un catión metálico divalente que es Pb^{2+} , la perovskita de haluros mezclados no comprende un ion cloruro y un ion bromuro.

Generalmente, y tiene un valor de 0,5 a 2,5, por ejemplo de 0,75 a 2,25. Típicamente, y vale de 1 a 2.

Típicamente, X es yoduro y X' es fluoruro o cloruro, o bien X es fluoruro y X' es cloruro, bromuro o yoduro.

Con frecuencia X o X' es yoduro.

Típicamente, B es distinto de Sn^{2+} .

10 Generalmente, en la perovskita de haluros mezclados de la invención, X es yoduro y X' es fluoruro o cloruro.

Más generalmente, X o X' es fluoruro.

Típicamente, en la perovskita de haluros mezclados de la invención, B es Sn^{2+} .

Alternativamente, en la perovskita de haluros mezclados de la invención, B es Pb^{2+} .

15 La perovskita de haluros mezclados de la invención se escoge, con frecuencia, entre: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$. Con más frecuencia, la perovskita de haluros mezclados de la invención se escoge entre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$. Generalmente, la perovskita se escoge entre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$.

20 Generalmente, la perovskita de haluros mezclados de la invención no se descompone cuando se expone al oxígeno o a la humedad durante un período de tiempo igual a o mayor de 10 minutos. Típicamente, la perovskita no se descompone cuando se expone al oxígeno o a la humedad durante un período de tiempo igual a o mayor de 24 horas.

La invención proporciona también una perovskita de aniones mezclados de fórmula (I):

25
$$[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3 \quad (\text{I})$$

en la cual:

[A] es al menos un catión orgánico de fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$, en la que:

(i) R_5 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

30 (ii) R_6 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

(iii) R_7 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

35 (iv) R_8 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

[B] es al menos un catión metálico divalente; y

[X] representa dos o más iones haluro diferentes.

La perovskita de fórmula (I) puede comprender uno, dos, tres, o cuatro cationes metálicos divalentes; típicamente, uno o dos cationes metálicos divalentes distintos. La perovskita de fórmula (I) puede, por ejemplo, comprender uno, dos, tres o cuatro cationes orgánicos de fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$; típicamente uno o dos cationes orgánicos diferentes de fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$. La perovskita de fórmula (I) puede, por ejemplo, comprender dos, tres o cuatro aniones haluro diferentes; típicamente dos o tres aniones haluro distintos.

40 Típicamente, [X] representa dos aniones haluro diferentes X y X'. Típicamente, hay dos o tres aniones haluro; más típicamente, dos aniones haluro diferentes. Generalmente, los aniones haluro se escogen entre fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro; por ejemplo, cloruro, bromuro y yoduro. Los aniones haluro pueden ser, por ejemplo, yoduro y bromuro. De manera alternativa, [X] puede representar tres aniones haluro distintos.

45

Generalmente, [B] es al menos un catión metálico divalente, escogido entre Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Más habitualmente, [B] es al menos un catión metálico divalente que se escoge entre Sn^{2+} y Pb^{2+} , por ejemplo Pb^{2+} .

5 Típicamente [B] representa un único catión metálico divalente. El catión metálico divalente único se puede escoger entre: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Más habitualmente, [B] es un único catión metálico divalente que es Sn^{2+} o Pb^{2+} , por ejemplo Pb^{2+} .

10 Principalmente, en la perovskita de haluros mezclados de la invención, R_5 en el catión orgánico es hidrógeno, metilo o etilo, R_6 es hidrógeno, metilo o etilo, R_7 es hidrógeno, metilo o etilo y R_8 es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo, R_5 puede ser hidrógeno o metilo, R_6 puede ser hidrógeno o metilo, R_7 puede ser hidrógeno o metilo y R_8 puede ser hidrógeno o metilo.

Típicamente, en la perovskita de haluros mezclados de la invención, el catión orgánico tiene la fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$.

En una realización, la perovskita de aniones mezclados de la invención es un compuesto de tipo perovskita de fórmula (IIa):



en la cual:

A es un catión orgánico que tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$, en la que:

(i) R_5 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

20 (ii) R_6 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

(iii) R_7 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

25 (iv) R_8 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

B es un catión metálico escogido entre Sn^{2+} y Pb^{2+} ;

X es un primer anión haluro;

X' es un segundo anión haluro diferente del primer anión haluro y

z es mayor de 0 y menor de 1.

30 Habitualmente, z varía de 0,05 a 0,95, por ejemplo de 0,1 a 0,9. z puede ser, por ejemplo, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 o 0,9, o bien z puede variar en un intervalo de cualquiera de estos valores a cualquier otro de esos valores (por ejemplo, de 0,2 a 0,7, o de 0,1 a 0,8).

Típicamente, X es yoduro y X' es fluoruro, bromuro o cloruro; por ejemplo, X es yoduro y X' es bromuro.

Típicamente, B es Pb^{2+} .

35 Generalmente, el catión orgánico es $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$, en donde R_5 , R_6 , R_7 y R_8 se escogen, de manera independiente entre átomos de hidrógeno o grupos alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, sustituidos o no sustituidos. Por ejemplo, el catión orgánico puede ser $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$.

40 La perovskita de aniones mezclados puede tener, por ejemplo, la fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CHNH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$, donde z es mayor de 0 y menor de 1. Generalmente, z varía de 0,05 a 0,95, por ejemplo de 0,1 a 0,9. z puede ser, por ejemplo, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 o 0,9, o bien z puede variar en un intervalo de cualquiera de estos valores a cualquier otro de esos valores (por ejemplo, de 0,2 a 0,7, o de 0,1 a 0,8).

45 Generalmente, la perovskita de haluros mezclados de la invención no se descompone cuando se expone al oxígeno o a la humedad durante un período de tiempo igual a o mayor de 10 minutos. Típicamente, la perovskita no se descompone cuando se expone al oxígeno o a la humedad durante un período de tiempo igual a o mayor de 24 horas.

La invención proporciona también un material fotosensibilizador para un dispositivo fotovoltaico que comprende una perovskita de aniones mezclados en el que la perovskita de aniones mezclados comprende dos o más aniones

diferentes escogidos entre aniones haluro y aniones calcogenuro. La perovskita es una perovskita como se define en este documento.

El dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender además nanopartículas metálicas encapsuladas. Por ejemplo, el dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender además nanopartículas metálicas encapsuladas dispuestas entre el primer y el segundo electrodo.

Las perovskitas de aniones mezclados usadas en los dispositivos de la invención, es decir, las perovskitas que comprenden dos o más aniones diferentes escogidos entre aniones haluro y aniones calcogenuro, se pueden producir mediante un proceso que comprende mezclar:

(a) un primer compuesto que comprende (i) un primer catión y (ii) un primer anión; con

(b) un segundo compuesto que comprende (i) un segundo catión y (ii) un segundo anión,

en los cuales:

el primer y el segundo cationes son como los definidos en este documento; y

el primer y el segundo aniones son aniones diferentes escogidos entre aniones haluro y aniones calcogenuro. Típicamente, el primer y el segundo aniones son aniones diferentes escogidos entre aniones haluro.

Alternativamente, el proceso puede comprender: (1) tratar: (a) un primer compuesto que comprende (i) un primer catión y (ii) un primer anión; con (b) un segundo compuesto que comprende (i) un segundo catión y (ii) un primer anión, para producir un primer producto, de tal modo que: el primer y el segundo cationes son como se definen en este documento; y el primer anión se escoge entre aniones haluro y aniones calcogenuro; y (2) tratar (a) un primer compuesto que comprende (i) un primer catión y (ii) un segundo anión con (b) un segundo compuesto que comprende (i) un segundo catión y (ii) un segundo anión, para producir un segundo producto en el que: el primer y el segundo cationes son tal como se define en este documento y el segundo anión se escoge entre aniones haluro y aniones calcogenuro. Generalmente, el primer y el segundo aniones son aniones diferentes escogidos entre aniones haluro y aniones calcogenuro. Típicamente, el primer y el segundo aniones son aniones diferentes escogidos entre aniones haluro. Generalmente el procedimiento comprende además tratar una primera cantidad del primer producto con una segunda cantidad del segundo producto, donde las cantidades primera y segunda pueden ser iguales o diferentes.

La perovskita de aniones mezclados producida mediante el procedimiento puede comprender cationes adicionales o aniones adicionales. Por ejemplo, la perovskita de aniones mezclados puede comprender dos, tres o cuatro cationes diferentes, o dos, tres o cuatro aniones diferentes. El procedimiento para producir la perovskita de aniones mezclados puede comprender, por lo tanto, mezclar otros compuestos que comprenden un catión adicional o un anión adicional. De manera adicional o alternativa, el procedimiento para producir la perovskita de aniones mezclados puede comprender mezclar (a) y (b) con: (c) un tercer compuesto que comprende (i) el primer catión y (ii) el segundo anión; o (d) un cuarto compuesto que comprende (i) el segundo catión y (ii) el primer anión.

Típicamente, en el procedimiento de producción de la perovskita de aniones mezclados, el segundo catión en la perovskita de aniones mezclados es un catión metálico. Más típicamente, el segundo catión es un catión metálico divalente. por ejemplo, el primer catión se puede escoger entre Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Y^{2+} y Eu^{2+} . Generalmente, el segundo catión se escoge entre Sn^{2+} y Pb^{2+} .

Con frecuencia, en el procedimiento de producción de la perovskita de aniones mezclados, el primer catión en la perovskita de aniones mezclados es un catión orgánico.

Generalmente, el catión orgánico tiene la fórmula $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$, en la cual:

R_1 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

R_2 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

R_3 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

R_4 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido.

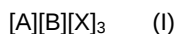
Principalmente, en el catión orgánico, R_1 es hidrógeno, metilo o etilo, R_2 es hidrógeno, metilo o etilo, R_3 es hidrógeno, metilo o etilo y R_4 es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo, R_1 puede ser hidrógeno o metilo, R_2 puede ser hidrógeno o metilo, R_3 puede ser hidrógeno o metilo y R_4 puede ser hidrógeno o metilo.

De manera alternativa, el catión orgánico puede tener la fórmula $(R_5NH_3)^+$ en la cual R_5 es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido. Por ejemplo, R_5 puede ser metilo o etilo. Típicamente R_5 es un grupo metilo.

- 5 En otra realización, el catión orgánico tiene la fórmula $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$, en la que: R_5 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R_6 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R_7 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y R_8 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido. El catión orgánico
- 10 puede ser, por ejemplo, $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$, en donde R_5 , R_6 , R_7 y R_8 se escogen, de manera independiente, entre átomos de hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, sustituidos o no sustituidos o grupos arilo sustituidos o no sustituidos. Por ejemplo, el catión orgánico puede ser $(H_2N=CH-NH_2)^+$.

En el procedimiento para producir la perovskita de aniones mezclados, la perovskita es generalmente una perovskita de haluros mezclados, en la que dichos dos o más diferentes aniones son dos o más aniones diferentes haluro.

- 15 Típicamente, en el procedimiento de producción de la perovskita de aniones mezclados, la perovskita es un compuesto de tipo perovskita de fórmula (I):



donde:

[A] es al menos un catión orgánico;

- 20 [B] es al menos un catión metálico y

[X] representa dichos dos o más iones haluro diferentes; y

el procedimiento comprende mezclar:

(a) un primer compuesto que comprende (i) un catión metálico y (ii) un primer anión; con

(b) un segundo compuesto que comprende (i) un catión orgánico y (ii) un segundo anión;

- 25 de tal forma que:

el primer y el segundo aniones son aniones diferentes escogidos entre aniones haluro o aniones calcogenuro.

- La perovskita de fórmula (I) puede comprender, por ejemplo, uno, dos, tres o cuatro cationes metálicos diferentes, típicamente uno o dos cationes metálicos diferentes. La perovskita de fórmula (I) puede comprender, por ejemplo, uno, dos, tres o cuatro cationes orgánicos diferentes, típicamente uno o dos cationes orgánicos diferentes. La
- 30 perovskita de fórmula (I) puede comprender, por ejemplo, dos, tres o cuatro aniones diferentes, típicamente dos o tres aniones diferentes. En consecuencia, el procedimiento puede comprender mezclar otros compuestos que comprenden un catión y un anión.

- Típicamente, [X] representa dos o más aniones haluro diferentes. El primer y el segundo aniones son, en consecuencia, típicamente aniones haluro. De forma alternativa, [X] puede representar tres aniones haluro diferentes. Así, el procedimiento puede comprender mezclar un tercer compuesto con los compuestos primero y
- 35 segundo, de forma que el tercer compuesto comprende (i) un catión y (ii) un tercer anión haluro, siendo el tercer anión un anión haluro diferente de los aniones haluro primero y segundo.

Con frecuencia, en el procedimiento de producción de la perovskita de aniones mezclados, la perovskita es un compuesto de tipo perovskita de fórmula (IA):

- 40 $AB[X]_3 \quad (IA)$

donde:

A es un catión orgánico;

B es un catión metálico y

[X] representa dichos dos o más aniones diferentes.

- 45 El procedimiento comprende mezclar:

(a) un primer compuesto que comprende (i) un catión metálico y (ii) un primer anión haluro; con

(b) un segundo compuesto que comprende (i) un catión orgánico y (ii) un segundo anión haluro;

de tal forma que:

el primer y el segundo aniones haluro son aniones haluro diferentes.

5 Generalmente, [X] representa dos o más aniones haluro diferentes. Preferentemente, [X] representa dos o tres aniones haluro diferentes. Más preferentemente, [X] representa dos aniones haluro diferentes. En otra realización, [X] representa tres aniones haluro diferentes.

Típicamente, en el procedimiento de producción de la perovskita de aniones mezclados, la perovskita es un compuesto de tipo perovskita de fórmula (II):



10 en la cual:

A es un catión orgánico;

B es un catión metálico;

X es un primer anión haluro;

X' es un segundo anión haluro diferente del primer anión haluro e

15 y tiene un valor de 0,05 a 2,95; y

el procedimiento comprende mezclar:

(a) un primer compuesto que comprende (i) un catión metálico y (ii) X; con

(b) un segundo compuesto que comprende (i) un catión orgánico y (ii) X';

donde X' es distinto de X; y

20 donde la proporción de X a X' en la mezcla es igual a (3-y):y.

Con el fin de alcanzar dicha proporción de X a X' igual a (3-y):y, el procedimiento puede comprender mezclar un compuesto adicional con el primer y el segundo compuestos. Por ejemplo, el procedimiento puede comprender mezclar un tercer compuesto con los compuestos primero y segundo, de forma que el tercer compuesto comprende (i) el catión metálico y (ii) X'. Alternativamente, el procedimiento puede comprender mezclar un tercer compuesto con el primer y el segundo compuestos, de forma que el tercer compuesto comprende (i) el catión orgánico y (ii) X.

25

Generalmente, y tiene un valor de 0,5 a 2,5, por ejemplo de 0,75 a 2,25. Típicamente y varía de 1 a 2.

Típicamente, en el procedimiento de producción de la perovskita de aniones mezclados, el primer compuesto es BX_2 y el segundo compuesto es AX' .

30 Con frecuencia, el segundo compuesto se produce haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (R_5NH_2) donde R_5 es hidrógeno, o un grupo alquilo, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, con un compuesto de fórmula HX' . Típicamente, R_5 puede ser metilo o etilo; con frecuencia R_5 es un grupo metilo.

35 Generalmente, el compuesto de fórmula (R_5NH_2) y el compuesto de fórmula HX' se hacen reaccionar en una proporción molar 1:1. Con frecuencia, la reacción tiene lugar bajo atmósfera de nitrógeno y generalmente en etanol anhidro. Típicamente, el etanol anhidro es de aproximadamente 200 proof (100 % de pureza). Más típicamente, se hacen reaccionar de 15 a 30 ml del compuesto de fórmula (R_5NH_2) con aproximadamente 15 a 15 ml de HX' , generalmente en atmósfera de nitrógeno en una cantidad de 50 a 150 ml de etanol anhidro. El procedimiento puede comprender también una etapa de recuperación de dicha perovskita de aniones mezclados. Un evaporador rotativo se usa con frecuencia para extraer el producto AX' cristalino.

40 Generalmente, la etapa de mezcla de los compuestos primero y segundo es una etapa de disolución de los compuestos primero y segundo en un disolvente. Los compuestos primero y segundo se pueden disolver en una proporción de 1:20 a 20:1, típicamente en una proporción de 1:1. Típicamente el disolvente es dimetilformamida (DMF) o agua. Cuando el catión metálico es Pb^{2+} , entonces el disolvente es generalmente dimetilformamida. Cuando el catión metálico es Sn^{2+} , entonces el disolvente es generalmente agua. El uso de DMF o agua como disolventes es ventajoso, ya que estos disolventes no son muy volátiles.

45 A menudo, en el procedimiento de producción de la perovskita de aniones mezclados, [B] es un único catión metálico, que es Pb^{2+} , y uno de dichos dos o más aniones haluro diferentes es yoduro o fluoruro; y cuando [B] es un único catión metálico, que es Sn^{2+} , entonces uno de dichos dos o más aniones haluro es fluoruro.

Típicamente, en el procedimiento para producir la perovskita de aniones mezclados X o X' es yoduro. De forma alternativa, X o X' es fluoruro.

Con frecuencia, en el procedimiento para producir la perovskita de aniones mezclados, la perovskita se escoge entre: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$. Típicamente, la perovskita se escoge entre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$. Más típicamente, la perovskita se escoge entre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$. Habitualmente, la perovskita se escoge entre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$.

En algunas realizaciones, en el procedimiento de producción de la perovskita de aniones mezclados, la perovskita es un compuesto de tipo perovskita de fórmula (IIa):



en la cual:

A es un catión orgánico que tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$, en la que: (i) R_5 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; (ii) R_6 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; (iii) R_7 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y (iv) R_8 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

B es un catión metálico escogido entre Sn^{2+} y Pb^{2+} ;

X es un primer anión haluro;

X' es un segundo anión haluro diferente del primer anión haluro y

z es mayor de 0 y menor de 1;

y el procedimiento comprende:

(1) tratar: (a) un primer compuesto que comprende (i) el catión metálico y (ii) X, con (b) un segundo compuesto que comprende (i) el catión orgánico y (ii) X para producir un primer producto;

(2) tratar: (a) un primer compuesto que comprende (i) el catión metálico y (ii) X', con (b) un segundo compuesto que comprende (i) el catión orgánico y (ii) X' para producir un segundo producto; y

(3) tratar una primera cantidad del primer producto con una segunda cantidad del segundo producto, de tal forma que la primera y la segunda cantidades pueden ser iguales o diferentes.

Generalmente z vale de 0,05 a 0,95. z puede ser como se define adicionalmente previamente en este documento.

En el procedimiento para producir una perovskita de aniones mezclados, la perovskita puede, por ejemplo, tener la fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$, donde z es como se ha definido previamente.

Generalmente, en el procedimiento de producción de un dispositivo fotovoltaico, el dispositivo es una célula solar.

El procedimiento para producir un dispositivo fotovoltaico, donde el dispositivo fotovoltaico comprende:

un primer electrodo;

un segundo electrodo; y, dispuesta entre el primer y el segundo electrodos:

(a) dicha perovskita,

es generalmente un procedimiento que comprende:

(i) proporcionar un primer electrodo;

(ii) depositar dicha perovskita y

(iii) proporcionar un segundo electrodo.

Como las personas conocedoras de la técnica apreciarán, el procedimiento para producir un dispositivo fotovoltaico variará dependiendo del dispositivo fotovoltaico que se esté fabricando y, en particular, dependiendo de los diferentes componentes del dispositivo. El procedimiento que se trata y ejemplifica a continuación es un procedimiento para producir un dispositivo fotovoltaico que comprende: un primer electrodo; un segundo electrodo y, dispuestas entre el primer y el segundo electrodos: (a) una capa de tipo n; (b) dicha perovskita y (c) una capa de tipo p. Sin embargo, como notarán las personas conocedoras de la técnica, el mismo procedimiento se puede usar para producir otros dispositivos de la invención que tienen diferentes componentes y diferentes estructuras de capas. Estos incluyen, por ejemplo, dispositivos fotovoltaicos de la invención que comprenden: un primer electrodo; un segundo electrodo y, dispuesta entre el primer y el segundo electrodos, (a) una película delgada que comprende dicha perovskita. Asimismo, el procedimiento descrito en este documento se puede usar para producir dispositivos fotovoltaicos que comprenden: un primer electrodo; un segundo electrodo y, dispuestas entre el primer y el segundo electrodos, (a) una capa de un semiconductor y (b) dicha perovskita; o dispositivos fotovoltaicos que comprenden: un primer electrodo; un segundo electrodo y, dispuestas entre el primer y el segundo electrodos, (a) una capa de tipo n y (b) dicha perovskita; o dispositivos fotovoltaicos que comprenden: un primer electrodo; un segundo electrodo y, dispuestas entre el primer y el segundo electrodos, (a) una capa de tipo p y (b) dicha perovskita.

El procedimiento para producir un dispositivo fotovoltaico donde el dispositivo fotovoltaico comprende:

un primer electrodo;

un segundo electrodo; y, dispuesta entre el primer y el segundo electrodos:

(a) una capa de tipo n;

(b) dicha perovskita; y

(c) una capa de tipo p

es generalmente un procedimiento que comprende:

(i) proporcionar un primer electrodo;

(ii) depositar una capa de un material de tipo n;

(iii) depositar dicha perovskita;

(iv) depositar una capa de un material de tipo p; y

(v) proporcionar un segundo electrodo.

El primer y el segundo electrodo son un ánodo y un cátodo, uno de los cuales es transparente para permitir el paso de la luz. La elección del primer y del segundo electrodos de los dispositivos fotovoltaicos puede depender del tipo de estructura. Típicamente, la capa de tipo n se deposita sobre ánodo de un óxido de estaño, más típicamente sobre un ánodo de un óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés), el cual es generalmente un material transparente o semitransparente. De este modo, el primer electrodo es generalmente transparente o semitransparente y comprende típicamente FTO. Generalmente, el espesor del primer electrodo está comprendido entre 200 nm y 600 nm; más generalmente, de 300 a 500 nm. Por ejemplo, el espesor puede ser de 400 nm. Típicamente, el FTO se deposita sobre una lámina de vidrio. A menudo, las láminas de vidrio recubiertas con FTO se graban químicamente con polvo de zinc y un ácido para producir el patrón de electrodo que se requiere. Generalmente, el ácido es HCl. Con frecuencia, la concentración de HCl es aproximadamente 2 molar. Típicamente, las láminas se limpian y luego generalmente se tratan con plasma de oxígeno para eliminar cualquier residuo orgánico. Generalmente, el tratamiento bajo plasma de oxígeno dura 1 hora o menos, típicamente unos 5 minutos.

Generalmente, el segundo electrodo comprende un metal con una función de trabajo alta, por ejemplo oro, plata, níquel, paladio o platino y, típicamente, plata. Generalmente, el espesor del segundo electrodo es de 50 nm a 250 nm, más generalmente de 100 nm a 200 nm. Por ejemplo, el espesor del segundo electrodo puede ser 150 nm.

Generalmente, la capa de tipo n comprende un semiconductor de tipo óxido metálico y la capa de tipo p comprende un material de transporte por huecos. El semiconductor de tipo óxido metálico y el material de transporte por huecos son como se define en este documento.

De forma alternativa, la capa de tipo p comprende un semiconductor de tipo óxido metálico y la capa de tipo n comprende un material de transporte de electrones. Por ejemplo, el semiconductor de tipo óxido metálico puede comprender un óxido de níquel, molibdeno, cobre o vanadio, o una mezcla de ellos. A menudo, el material de transporte de electrones comprende un fullereno o un perileno, o derivados suyos, o P(NDI2OD-T2). Por ejemplo, el material de transporte de electrones puede ser P(NDI2OD-T2).

En una realización, el dispositivo fotovoltaico puede ser un dispositivo de película delgada. Generalmente, la capa de tipo n comprenderá un óxido, sulfuro, seleniuro o telururo metálico. Con frecuencia, el óxido metálico será un óxido

de titanio, estaño, zinc, niobio, tantalio, wolframio, indio, galio, neodimio, paladio o cadmio o una mezcla de ellos. Por ejemplo, la capa de tipo n puede comprender TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO o CdO . Con frecuencia, el óxido metálico es TiO_2 . Típicamente, el sulfuro será un sulfuro de cadmio, estaño, cobre, zinc o una mezcla de ellos. Por ejemplo, el sulfuro puede ser FeS_2 , CdS o $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Generalmente, el seleniuro será un seleniuro de cadmio, zinc, indio o galio o una mezcla suya. Por ejemplo, el seleniuro puede ser $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Típicamente, el telururo es un telururo de cadmio, zinc o estaño. Por ejemplo, el telururo puede ser CdTe .

El dispositivo fotovoltaico puede comprender una unión túnel. Por ejemplo, el dispositivo fotovoltaico puede ser una célula solar multiunión o célula tándem.

10 En una realización del procedimiento para producir el dispositivo fotovoltaico, el dispositivo comprende:

un primer electrodo;

un segundo electrodo; y, dispuestos entre el primer y el segundo electrodos:

(a) una capa porosa de un semiconductor;

(b) un material sensibilizador que comprende dicha perovskita; y

15 (c) un material de transporte de carga; y

el procedimiento comprende:

(i) proporcionar un primer electrodo;

(ii) depositar una capa porosa de un semiconductor;

(iii) depositar un sensibilizador que comprende dicha perovskita;

20 (iv) depositar un material de transporte de carga; y

(v) proporcionar un segundo electrodo.

Generalmente, la capa porosa de semiconductor comprende un óxido de titanio, aluminio, estaño, zinc o magnesio. La capa porosa puede comprender una mezcla de óxidos de titanio, aluminio, estaño, zinc o magnesio. Típicamente, la capa porosa comprende un óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tantalio, wolframio, indio, galio, neodimio, paladio o cadmio o una mezcla de ellos. Por ejemplo, la capa puede comprender TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO o CdO . Típicamente, la capa porosa de semiconductor comprende TiO_2 . Más típicamente, la capa porosa de semiconductor comprende TiO_2 mesoporoso.

Típicamente, se usa una pasta de óxido metálico para producir la capa porosa del óxido metálico. Más típicamente, se usa una pasta de nanopartículas de TiO_2 . El depósito de la capa porosa de semiconductor comprende generalmente una etapa de revestimiento de la pasta o cola con una racleta, de impresión de la misma con una pantalla o de revestimiento mediante centrifugado ("spin-coating") de la pasta. La capa porosa de semiconductor tiene generalmente un espesor de 50 nm a 3 μm ; por ejemplo el espesor puede ser de 200 nm a 2 μm . Con frecuencia, el espesor de la capa puede ser 0,6 μm . Generalmente, en la etapa de deposición de la capa porosa de un semiconductor de tipo n, la capa se calienta a una primera temperatura de 400 a 600°C, típicamente a una temperatura de aproximadamente 500°C. La temperatura de la capa porosa del semiconductor se sube lentamente hasta alcanzar la primera temperatura, típicamente a lo largo de un período de tiempo de 15 a 45 minutos, típicamente sobre aproximadamente 30 minutos.

Típicamente, la etapa de depositar una capa porosa de semiconductor comprende además una etapa de tratamiento de la superficie de la capa de semiconductor. La etapa de tratamiento de la superficie se puede usar para mejorar el empaquetamiento de dicho sensibilizador de la capa de semiconductor. Como dicha capa de bloqueo se puede usar una monocapa automontada de C_{60} . Con frecuencia, las composiciones utilizadas en la etapa de tratamiento de la superficie se pueden escoger entre C_{60} , un cloruro metálico, un óxido metálico, un colorante y CDCA. El óxido metálico se puede escoger, por ejemplo, entre MgO , SiO_2 , NiO y Al_2O_3 . Con frecuencia, el cloruro metálico tiene la fórmula MY_4 , donde M es un catión metálico, típicamente Ti^{4+} y X es un anión haluro, típicamente cloruro. Generalmente, la capa de semiconductor se coloca en una disolución del cloruro metálico. Con frecuencia, la disolución es una disolución acuosa de TiCl_4 con una concentración de 0,005 a 0,03 M. Más frecuentemente, la disolución es una disolución acuosa de TiCl_4 con una concentración aproximada 0,015 M. Generalmente, la capa del semiconductor de tipo n se coloca en la disolución durante un período de tiempo de 30 minutos a 2 horas, típicamente durante aproximadamente 1 hora. Generalmente, la disolución está a una primera temperatura de 50 a 100°C, generalmente a aproximadamente 70°C. Con frecuencia, después de que la capa de semiconductor se haya colocado en una disolución de fórmula MY_4 , la capa se lava, típicamente con agua desionizada. Luego se puede secar la capa de semiconductor en aire y/o se calienta hasta una segunda temperatura de al menos 500°C, típicamente hasta una segunda temperatura de 500 a 600°C. Por ejemplo, la capa de semiconductor se puede

calentar hasta una segunda temperatura de aproximadamente 500°C. Se puede dejar que permanezca a la segunda temperatura la capa de semiconductor de tipo n durante un período de al menos 30 minutos. Típicamente, el tiempo de permanencia es de 30 minutos a 2 horas, generalmente de aproximadamente 45 minutos. Con frecuencia, cuando la capa de semiconductor está a la segunda temperatura, la capa se expone a un flujo de aire.

5 Generalmente, la capa de semiconductor se enfría luego hasta una tercera temperatura comprendida entre 50 y 150°C, típicamente de 70°C. Generalmente, la capa de semiconductor se deja luego en una disolución de colorante durante un período de 5 a 24 horas, típicamente un período de aproximadamente 12 horas.

La capa de semiconductor se deposita típicamente sobre una capa compacta de semiconductor. Generalmente, la capa compacta de semiconductor comprende un óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tántalo, wolframio, indio, galio, neodimio, paladio o cadmio o una mezcla de ellos. Por ejemplo, la capa puede comprender TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO o CdO . Típicamente, la capa compacta de semiconductor comprende TiO_2 . Con frecuencia, la capa compacta se deposita sobre el primer electrodo. De este modo, generalmente, el procedimiento para producir el dispositivo fotovoltaico comprende una etapa de depositar una capa compacta de un semiconductor.

La etapa de depositar una capa compacta de semiconductor puede comprender, por ejemplo, depositar la capa compacta del semiconductor mediante deposición por pirólisis y pulverización de aerosol. Típicamente, la deposición por pirólisis y pulverización de aerosol comprende la deposición de una disolución que comprende diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio, generalmente a una temperatura comprendida entre 200 y 300°C, con frecuencia a una temperatura de aproximadamente 250°C. Generalmente, la disolución comprende diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio y etanol, típicamente en una proporción de 1:5 a 1:20, más típicamente en una proporción de 1:10.

Con frecuencia, la etapa de depositar una capa compacta de un semiconductor es una etapa de depositar una capa compacta del semiconductor de un espesor de 50 nm a 200 nm, típicamente un espesor de aproximadamente 100 nm.

En la etapa de depositar un sensibilizador que comprende dicha perovskita, dicha perovskita es una perovskita como las descritas en este documento. La etapa de depositar un sensibilizador que comprende dicha perovskita comprende generalmente depositar el sensibilizador sobre la capa porosa de semiconductor. Con frecuencia, la etapa de depositar un sensibilizador que comprende dicha perovskita comprende el revestimiento por centrifugado ("spin coating") de dicha perovskita. El revestimiento por centrifugado generalmente se produce en aire, típicamente a unas velocidades de 1000 a 2000 rpm, más típicamente a una velocidad de aproximadamente 1500 rpm y/o con frecuencia durante un período de 15 a 60 segundos, normalmente durante aproximadamente 30 segundos. El sensibilizador se coloca generalmente en un disolvente antes del revestimiento por centrifugado. Generalmente el disolvente es DMF y, típicamente, el volumen de disolución usado es de 1 a 200 μl , más típicamente de 20 a 100 μl . La concentración de la disolución es, con frecuencia, de 1 a 50 % en volumen de perovskita, generalmente de 5 a 40 % en volumen. La disolución se puede extender, por ejemplo, sobre la capa porosa de semiconductor antes de dicho revestimiento por centrifugado y se puede dejar ahí durante un período de aproximadamente 5 a 50 segundos, típicamente de aproximadamente 20 segundos. Después del revestimiento por centrifugado del sensibilizador, la capa de sensibilizador que comprende dicha perovskita se coloca, típicamente, a una temperatura de 75 a 125 °C, más típicamente a una temperatura de aproximadamente 100°C. Generalmente, la capa de sensibilizador que comprende dicha perovskita se mantiene a esta temperatura durante un período de al menos 30 minutos, más generalmente un período de entre 30 y 60 minutos. Con frecuencia, la capa de sensibilizador que comprende dicha perovskita se mantiene a esta temperatura durante un período de aproximadamente 45 minutos. Típicamente, la capa de sensibilizador que comprende dicha perovskita cambiará de color, por ejemplo de amarillo pálido a marrón oscuro. El cambio de color puede ser usado como indicador de la formación de la capa sensibilizadora deseada.

Generalmente, la perovskita de dicho sensibilizador no se descompone cuando se expone al oxígeno o a la humedad durante un período de tiempo igual o mayor de 10 minutos. Típicamente, la perovskita no se descompone cuando se expone al oxígeno o a la humedad durante un período de tiempo igual o mayor de 24 horas.

A menudo, la etapa de depositar un sensibilizador que comprende dicha perovskita, puede comprender depositar dicha perovskita y una perovskita de un solo anión, de tal modo que dicha perovskita de un solo anión comprende un primer catión, un segundo catión y un anión escogido entre aniones haluro y aniones calcogenuro, donde el primer y el segundo cationes son como se define en este documento para la perovskita de aniones mezclados. Por ejemplo, el sensibilizador puede comprender: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

De manera alternativa, la etapa de depositar un sensibilizador que comprende dicha perovskita, puede comprender depositar más de una perovskita, de forma que cada perovskita es una perovskita de aniones mezclados y de forma que dichas perovskitas de aniones mezclados son como se define en este documento. Por ejemplo, el sensibilizador puede comprender dos o tres de dichas perovskitas. El sensibilizador puede comprender dos perovskitas de tal modo que ambas sean perovskitas de aniones mezclados. Por ejemplo, el sensibilizador puede comprender $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$.

Como otra alternativa, la etapa de depositar un sensibilizador que comprende dicha perovskita puede comprender depositar al menos una perovskita, por ejemplo, al menos una perovskita que tiene la fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$.

5 La etapa de depositar un material de transporte de carga comprende generalmente depositar un material de transporte de carga que es un material de transporte de huecos de estado sólido o un electrolito líquido. El material de transporte de huecos en el dispositivo fotovoltaico de la invención puede ser cualquier material semiconductor, transportador de electrones o de tipo n o cualquier material semiconductor transportador de huecos o de tipo p.

10 Cuando el material de transporte de carga es un material de transporte de electrones, el material de transporte de carga puede comprender un fullereno o perileno, o derivados de ellos, poli{[N,NO-bis(2-octildodecil)naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]alt-5,50-(2,20-bitiofeno)} (P(NDI2OD-T2)) o un electrolito.

Cuando el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos, el material de transporte de huecos en el dispositivo fotovoltaico de la invención puede ser un conductor de huecos de base polimérica o molecular pequeño.

15 Típicamente, cuando el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos, el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos de estado sólido o un electrolito líquido.

20 Con frecuencia, cuando el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos, el material de transporte de carga es un transportador de huecos molecular o polimérico. Típicamente, el material de transporte de carga comprende espiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno)), P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), PCPDTBT (poli[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil[4,4-bis(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditiófeno-2,6-diilo]]), PVK (poli(N-vinilcarbazol)), HTM-TFSI (1-hexil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida), Li-TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio) o tBP(ter-butilpiridina). Generalmente, el material de transporte por huecos se escoge entre espiro-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT y PVK. Preferiblemente, el material de transporte por huecos es espiro-OMeTAD.

25 Cuando el material de transporte de carga es un material que transporta huecos, el material de transporte de carga puede ser, por ejemplo, un transportador molecular de huecos o un polímero o copolímeros. Con frecuencia, el material de transporte de carga es un material molecular de transporte de huecos, un polímero o un copolímero que comprende uno o más de los siguientes grupos funcionales: tiofenilo, fenelenilo, ditiazolilo, benzotiazolilo, dicetopirrololpirrolilo, etoxiditiofenilo, amino, trifenilamino, carbozolilo, etilen-dioxitiofenilo, dioxitiofenilo o fluorenilo.

30 De forma alternativa, cuando el material de transporte de carga es un material de transporte por huecos, el material de transporte de carga puede ser un transportador por huecos inorgánico, por ejemplo, CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO o CIS.

35 Antes de la etapa de depositar un material de transporte de carga, el material de transporte de carga se disuelve a menudo en un disolvente, típicamente clorobenceno. Generalmente, la concentración de clorobenceno es de 150 a 225 mg/ml, más generalmente la concentración es aproximadamente 180 mg/ml. Típicamente, el material de transporte de carga se disuelve en el disolvente a una temperatura comprendida entre 75 y 125 °C, más típicamente a una temperatura de aproximadamente 100°C. Generalmente el material de transporte de carga se disuelve durante un período de 25 a 60 minutos, más generalmente un período de aproximadamente 30 minutos. Se puede añadir un aditivo al material de transporte de carga. El aditivo puede ser, por ejemplo, tBP, Li-TFSi, un líquido iónico o un líquido iónico con un haluro mezclado o con varios haluros.

40 Generalmente, el material de transporte de carga es espiro-OMeTAD. Con frecuencia, se añade también tBP al material de transporte de carga antes de la etapa de depositar un material de transporte de carga. Por ejemplo, se puede añadir tBP en una proporción de volumen a masa comprendida entre 1:20 y 1:30 $\mu\text{l}/\text{mg}$ de tBP:espiro-OMeTAD. Típicamente, se añade el tBP en una proporción de volumen a masa de tBP:espiro-OMeTAD de 1:26 $\mu\text{l}/\text{mg}$. De manera adicional o alternativa, se puede añadir Li-TFSi al material de transporte por huecos antes de la etapa de deposita un material de transporte de carga. Por ejemplo, se puede añadir Li-TFSi en una proporción de Li-TFSi:espiro-OMeTAD comprendida entre 1:5 y 1:20 $\mu\text{l}/\text{mg}$. Generalmente, el Li-TFSi se puede añadir en una proporción de Li-TFSi:espiro-OMeTAD de 1:12 $\mu\text{l}/\text{mg}$.

50 La etapa de depositar un material de transporte de carga comprende a menudo el revestimiento por centrifugado de una disolución que comprende el material de transporte de carga sobre el material sensibilizador que comprende dicha perovskita. Generalmente, antes del revestimiento por centrifugado, se deposita una pequeña cantidad de la disolución que comprende el material de transporte de carga sobre el sensibilizador que comprende dicha perovskita. La pequeña cantidad es generalmente de 5 a 100 μl , más habitualmente de 20 a 70 μl . La disolución que comprende el material de transporte de carga se deja típicamente durante un período de al menos 5 segundos, más típicamente un período de 5 a 60 segundos, antes del revestimiento por centrifugado. Por ejemplo, la disolución que comprende el material de transporte de carga se deja durante un período de aproximadamente 20 segundos antes del revestimiento por centrifugado. Generalmente, el revestimiento por centrifugado del material de transporte de carga se lleva a cabo a una velocidad angular de 500 a 3000 rpm, típicamente a aproximadamente 1500 rpm. El

revestimiento por centrifugado se lleva a cabo con frecuencia durante un tiempo de 10 a 40 segundos en aire, más a menudo durante aproximadamente 25 segundos.

La etapa de producir un segundo electrodo comprende generalmente una etapa de depositar el segundo electrodo sobre el material de transporte de carga. Típicamente, el segundo electrodo es un electrodo que comprende plata. Con frecuencia, la etapa de producir un segundo electrodo comprende colocar una película que comprende el material de transporte de carga en un evaporador térmico. Generalmente, la etapa de producir un segundo electrodo comprende la deposición del segundo electrodo a través de una máscara de sombra bajo alto vacío. Típicamente, el vacío es de aproximadamente 10^{-6} mBar. El segundo electrodo puede ser, por ejemplo, un electrodo de un espesor comprendido entre 100 y 300 nm. Típicamente, el segundo electrodo es un electrodo que tiene un espesor a partir de 200 nm.

Típicamente, la distancia entre el segundo electrodo y la capa porosa de semiconductor es de 50 nm a 400 nm, más típicamente de 150 nm a 250 nm. Con frecuencia, la distancia entre el segundo electrodo y la capa porosa de semiconductor es de alrededor de 200 nm.

Con frecuencia, el procedimiento para producir el dispositivo fotovoltaico de la invención es un procedimiento para producir un dispositivo fotovoltaico en el que la eficiencia de conversión de energía AM1.5G 100 mWcm^{-2} del dispositivo fotovoltaico es igual a o mayor de 7,3 %. Típicamente, la eficiencia de conversión de energía AM1.5G 100 mWcm^{-2} es igual a o mayor de 11,5 %.

Típicamente, el procedimiento para producir el dispositivo fotovoltaico de la invención es un procedimiento para producir un dispositivo fotovoltaico en el que la fotocorriente del dispositivo fotovoltaico es igual a o mayor de 15 mAcm^{-2} . Más típicamente, la fotocorriente es igual a o mayor de 20 mAcm^{-2} .

La invención se describirá adicionalmente en los ejemplos que van a continuación.

Ejemplos

Descripción experimental:

1. Síntesis de las perovskitas de haluro organometálicas

1.1. Preparación del precursor de yoduro de metilamonio

Se hizo reaccionar una disolución al 33% en peso de metilamina (CH_3NH_2) en etanol absoluto (Sigma-Aldrich) con una disolución de ácido yodhídrico en agua (Sigma-Aldrich) al 57 % en peso en una proporción molar 1:1 en atmósfera de nitrógeno en etanol anhidro 200 proof (Sigma-Aldrich). Cantidades típicas usadas fueron 24 ml de metilamina, 10 ml de ácido yodhídrico y 100 ml de etanol. Se consiguió la cristalización de yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) utilizando un evaporador rotativo: se formó un precipitado de color blanco que indicaba el éxito de la cristalización.

Con el fin de modificar las propiedades de la perovskita que se obtiene, la metilamina se puede sustituir por otras aminas, como etilamina, n-butilamina, ter-butilamina, octilamina, etc. Además, el ácido yodhídrico se puede sustituir por otros ácidos para formar diferentes perovskitas, tal como ácido clorhídrico.

1.2. Preparación de la disolución de perovskita de cloruro de plomo (II) y yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2$)

Se disolvieron el precipitado de yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) y cloruro de plomo (II) (Sigma-Aldrich) en dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) (Sigma-Aldrich) en una proporción molar 1:1 al 20 % en volumen.

Para preparar diferentes perovskitas se utilizaron diferentes precursores, tal como diferentes haluros de plomo (II) o junto con ellos diferentes haluros metálicos, como el yoduro de Sn.

1.3. Generalizando la estructura de perovskita de haluro organometálico

Se define la estructura de perovskita como ABX_3 , donde A = catión (0, 0, 0) – ion amonio; B = catión ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) – ion metálico divalente y X = anión ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) – ion halógeno. La tabla que va a continuación indica posibles perovskitas de aniones mezclados.

Fijando: [A] = metilamonio, [B] = Pb; variando [X] = cualquier halógeno

Perovskita	Metilamonio – [X]	Haluro de plomo ($\text{Pb}[X]_2$)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	PbBr_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	PbI_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	PbCl_2

Perovskita	Metilamonio – [X]	Haluro de plomo (Pb[X] ₂)
CH ₃ NH ₃ PbIBr ₂	CH ₃ NH ₃ I	PbBr ₂
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	CH ₃ NH ₃ I	PbI ₂
CH ₃ NH ₃ PbICl ₂	CH ₃ NH ₃ I	PbCl ₂
CH ₃ NH ₃ PbIBr ₂	CH ₃ NH ₃ Cl	PbBr ₂
CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl	CH ₃ NH ₃ Cl	PbI ₂
CH ₃ NH ₃ PbCl ₃	CH ₃ NH ₃ Cl	PbCl ₂

Fijando: [A] = metilamonio, [B] = Sn; variando [X] = cualquier halógeno

Perovskita	Metilamonio – [X]	Haluro de estaño (Sn[X] ₂)
CH ₃ NH ₃ SnBr ₃	CH ₃ NH ₃ Br	SnBr ₂
CH ₃ NH ₃ SnBrI ₂	CH ₃ NH ₃ Br	SnI ₂
CH ₃ NH ₃ SnBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ Br	SnCl ₂
CH ₃ NH ₃ SnF ₂ Br	CH ₃ NH ₃ Br	SnF ₂
CH ₃ NH ₃ SnIBr ₂	CH ₃ NH ₃ I	SnBr ₂
CH ₃ NH ₃ SnI ₃	CH ₃ NH ₃ I	SnI ₂
CH ₃ NH ₃ SnICl ₂	CH ₃ NH ₃ I	SnCl ₂
CH ₃ NH ₃ SnF ₂ I	CH ₃ NH ₃ I	SnF ₂
CH ₃ NH ₃ SnClBr ₂	CH ₃ NH ₃ Cl	SnBr ₂
CH ₃ NH ₃ SnI ₂ Cl	CH ₃ NH ₃ Cl	SnI ₂
CH ₃ NH ₃ SnCl ₃	CH ₃ NH ₃ Cl	SnCl ₂
CH ₃ NH ₃ SnF ₂ Cl	CH ₃ NH ₃ Cl	SnF ₂

[A] se puede variar utilizando diferentes elementos orgánicos, por ejemplo como en Liang et al. documento de la patente de Estados Unidos 5.882.548, (1999) y Mitzi et al., documento de la patente de Estados Unidos 6.429.318, (2002).

5 1.4. Perovskitas mezcladas

Perovskita 1	Perovskita 2	Resultado
CH ₃ NH ₃ PbICl ₂	CH ₃ NH ₃ PbIBr ₂	Rojo
CH ₃ NH ₃ PbICl ₂	CH ₃ NH ₃ PbBrI ₂	Amarillo
CH ₃ NH ₃ PbICl ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Marrón oscuro
CH ₃ NH ₃ PbICl ₂	CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	Amarillo
Perovskita 1	Perovskita 2	Resultado
CH ₃ NH ₃ PbBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ PbIBr ₂	Amarillo
CH ₃ NH ₃ PbBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ PbBrI ₂	Amarillo
CH ₃ NH ₃ PbBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Marrón
CH ₃ NH ₃ PbBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	Amarillo

1.5. Estabilidad de las perovskitas de haluros mezclados frente a las perovskitas de un único anión

Los inventores han encontrado que los dispositivos fotovoltaicos que comprenden una perovskita de aniones mezclados absorben la luz y funcionan como células solares. Cuando se fabrican películas a partir de perovskitas de un único anión haluro en condiciones ambiente las perovskitas se forman, pero rápidamente se decoloran. La

decoloración se debe probablemente a la adsorción de agua sobre la superficie de perovskita, que se sabe que blanquea los materiales. Cuando se construyen las células solares completas en condiciones ambiente utilizando estas perovskitas de un único anión, funcionan bastante mal, con eficiencias de conversión de energía bajo luz solar completa por debajo del 1 %. En contraste con ello, las perovskitas de aniones mezclados se pueden procesar en aire y prácticamente no se decoloran nada durante el procedimiento de fabricación del dispositivo. La célula solar completa que incorpora las perovskitas de aniones mezclados funciona excepcionalmente bien en condiciones ambiente, con una eficacia de conversión de energía con espectro solar completo por encima del 10 %.

1.6. Preparación de perovskitas que comprenden un catión formamidinio

Se sintetizaron yoduro de formamidinio (FOI) y bromuro de formamidinio (FOBr) haciendo reaccionar una disolución 0,5 molar de acetato de formamidinio en etanol con un exceso 3 molar de ácido yodhídrico (para el FOI) o bromhídrico (para el FOBr). El ácido se añadió gota a gota, mientras se removía, a temperatura ambiente y luego se continuó con agitación durante otros 10 minutos. Tras secado a 100°C, se forma un polvo amarillo-blanco que se seca luego durante toda la noche en un horno de vacío antes de ser usado. Para formar las disoluciones precursoras de FOPbI₃ y FOPbBr₃, se disolvieron FOI y PbI₂ o FOBr y PbBr₂ en N,N-dimetilformamida anhidra en una proporción molar 1:1, 0,88 mmol de cada uno por ml, para dar disoluciones de perovskita 0,88 M. Para formar los precursores de perovskita FOPbI_{3-z}Br_{3(1-z)} se prepararon mezclas de disoluciones 0,88M de FOPbI₃ y FOPbBr₃ en las proporciones necesarias, donde z varía de 0 a 1.

Se prepararon películas mediante revestimiento por centrifugado para caracterización o fabricación de dispositivos en una caja seca llena de nitrógeno y se templaron a 170°C durante 25 minutos en atmósfera de nitrógeno.

2. Limpieza y grabado químico de los electrodos:

Las células solares de perovskita usadas y presentadas en estos ejemplos se fabricaron como sigue: se grabaron químicamente láminas de vidrio recubiertas de óxido de estaño dopado con flúor (F:SnO₂ / FTO) (TEC 15, 15Ω/cuadrado, Pilkington USA) con polvo de zinc y HCl (2 M) para obtener el patrón de electrodo requerido. Posteriormente, las láminas se limpiaron con jabón (2 % Hellmanex en agua), agua destilada, acetona, etanol y finalmente se trataron con plasma de oxígeno durante 5 minutos para eliminar cualquier residuo orgánico.

3. Depósito de la capa de TiO₂ compacto:

Las láminas FTO grabadas con el patrón se revistieron luego de una capa compacta de TiO₂ (100 nm) mediante depósito por pirólisis y pulverización de aerosol de una disolución en etanol de diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio (proporción en volúmenes 1:10 de diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio en relación a etanol) a 250°C, utilizando aire como gas de transporte (véase al respecto Kavan, L. y Gratzel, M., Highly efficient semiconducting TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis, ("Fotoelectrodos de TiO₂ semiconductores altamente eficientes preparados mediante pirólisis de aerosoles"), Electrochim. Acta 40, 643 (1995); Snaith, H.J. and Gratzel, M., The Role of a "Schottky Barrier" at an Electron-Collection Electrode in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, ("El papel de una "barrera Schottky" en un electrodo colector de electrones en células solares sensibilizadas por colorantes de estado sólido"), Adv. Mater. 18, 1910 (2006)).

4. Depósito de una película de TiO₂ mesoporoso:

Se depositó una pasta de nanopartículas de TiO₂ estándar, tal como la disponible comercialmente Dyesol 18NR-T, sobre el TiO₂ compacto mediante una racleta, o mediante impresión con pantalla o mediante revestimiento por centrifugado, para dar una película seca de espesor entre 200 nm y 2 µm, determinado por la altura de la racleta. A continuación, se calentaron estas láminas lentamente hasta 500°C (progresivamente durante 30 minutos) y se hornearon a esa temperatura durante 30 minutos bajo un flujo de oxígeno. Tras enfriar, las láminas se cortaron en placas del tamaño necesario y se almacenaron en la oscuridad hasta su uso posterior.

Antes de la fabricación de cada conjunto de dispositivos, las películas nanoporosas se remojaron en una disolución acuosa 0,015 M de TiCl₄ durante 1 hora a 70°C. Este procedimiento se aplicó para hacer crecer una capa delgada de TiO₂ sobre el TiO₂ mesoporoso. Después del tratamiento con TiCl₄ las películas se enjuagaron con agua desionizada, se secaron en aire y se hornearon una vez más a 500°C durante 45 minutos bajo flujo de aire. Una vez enfriadas a 70°C se colocaron en una disolución de colorante durante toda la noche.

5. Depósito de la disolución del precursor de perovskita y formación del electrodo semiconductor de perovskita mesoporosa:

Sobre cada película de electrodo mesoporosa previamente preparada se distribuyó un pequeño volumen, entre 20 y 100 µl de la disolución del precursor de perovskita en DMF (cloruro de plomo (II) yoduro de metilamonio (CH₃NH₃PbCl₂I)) en una concentración volumétrica comprendida entre 5 y 40 % en volumen y se dejó durante 20 s antes de proceder al revestimiento mediante centrifugado a 1500 rpm durante 30 s en aire. Las películas recubiertas se colocaron a continuación en un conjunto de placas calientes a 100 grados Celsius y se dejaron durante 45 minutos a esta temperatura en aire, antes del enfriamiento. Durante el procedimiento de secado a 100 grados, el

electrodo recubierto cambió de color de amarillo pálido a marrón oscuro, lo que indicaba la formación de la película de perovskita deseada con las propiedades semiconductoras.

6. Depósito del transportador de huecos y montaje del dispositivo:

El material de transporte de huecos usado fue espiro-OMeTAD (Lumtec, Taiwan) que se disolvió en clorobenceno a una concentración típica de 180 mg/ml. Después de disolver completamente el espiro-OMeTAD a 100°C durante 30 minutos, se enfrió la disolución y se añadió ter-butilpiridina (tBP) directamente a la disolución en una proporción de volumen a masa de 1:26 $\mu\text{l}/\text{mg}$ (tBP:espiroMeOTAD). Se predisolvió en acetonitrilo el dopante iónico sal de litio de bis(trifluorometilsulfonil)amina (Li-TFSI) en una concentración de 170 mg/ml y se añadió a continuación a la disolución de transportador de huecos en proporción 1:12 $\mu\text{l}/\text{mg}$ de disolución de Li-TFSI: espiro-MeOTAD. Se repartió una pequeña cantidad (20 a 70 μl) de la disolución de espiro-OMeTAD sobre cada película mesoporosa recubierta de perovskita y se dejó durante 20 s antes de proceder al revestimiento por centrifugado a 1500 rpm durante 30 s en aire. Luego se colocaron las películas en un evaporador térmico donde se depositaron electrodos de plata de 200 nm de espesor mediante una máscara de sombra bajo alto vacío (10^{-6} mBar).

7. Fabricación de dispositivos que comprenden $\text{FOPbI}_{3/2}\text{Br}_{3(1-z)}$

Se fabricaron dispositivos sobre sustratos de vidrio recubiertos de óxido de estaño dopado con flúor. Estos se limpiaron, secuencialmente con hallmanex, acetona, propan-2-ol y plasma de oxígeno. Se depositó una capa compacta de TiO_2 mediante revestimiento por centrifugado de una disolución de isopropóxido de titanio en etanol ligeramente ácida. Esta se secó a 150°C durante 10 minutos. La capa mesoporosa de TiO_2 se depositó mediante revestimiento por centrifugado a 2000 rpm de una dilución 1:7 en peso de pasta Dyesol 18NR-T en etanol, formando una capa de aproximadamente 150 nm. Las capas se sinterizaron luego en aire a 500°C durante 30 minutos. Una vez enfriadas, se aplicaron precursores de perovskita mediante revestimiento por centrifugado a 2000 rpm en una caja seca llena de nitrógeno, y luego se templaron a 170°C durante 25 minutos en la atmósfera de nitrógeno. La capa de transporte de huecos se depositó mediante revestimiento por centrifugado de una disolución al 8 % en peso de 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-pmetoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno (espiro-oMeTAD) en clorobenceno con ter-butilpiridina (t-BP) y bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (Li-TFSI). Los dispositivos se completaron mediante evaporación de contactos de oro de 60 nm.

Resultados experimentales

En la figura 1 se muestra una ilustración esquemática de una sección transversal de una célula solar sensibilizada con una perovskita de estado sólido. La luz incide desde el lado inferior. El dispositivo comprende una película delgada de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) que recubre un sustrato de vidrio. El FTO es el ánodo en la presente configuración. Encima del FTO una capa delgada (de unos 50 nm de espesor) de TiO_2 compacto funciona como una intercapa colectora de electrones y bloqueadora de huecos, lo cual asegura la recogida selectiva de los electrones en este ánodo. Encima del TiO_2 compacto se sitúa una película mesoporosa de TiO_2 , que sirve para funcionar como un ánodo de tipo n de alta área superficial. Este TiO_2 mesoporoso se recubre con el material de tipo perovskita, que sirve como sensibilizador. El papel del sensibilizador es absorber la luz solar y transferir electrones fotoexcitados hacia el TiO_2 y transferir huecos hacia el transportador de huecos. Los poros de la película de TiO_2 mesoporosa sensibilizada con perovskita están llenos predominantemente con un transportador de huecos. El papel del transportador de huecos es aceptar los huecos foto-generados a partir de la banda de valencia del sensibilizador de perovskita y transportar estos huecos fuera del dispositivo, hacia el circuito externo. El dispositivo se termina con un electrodo metálico para completar la célula solar. Ilustraciones adicionales de la estructura de las células solares y de la composición de los componentes se dan en las figuras 3 y 4.

En la figura 2, se muestran los espectros de absorción UV-visible de las perovskitas de un único haluro. En la figura 2a se muestra la de la perovskita de bromuro de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$), la cual resulta amarilla a la vista. En la figura 2b se muestra el espectro UV-visible-infrarrojo cercano de la perovskita de yoduro de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), que se ve marrón oscura. La perovskita de yoduro de plomo tiene un espectro de absorción muy bueno, con respecto a su uso potencial en células solares. Sin embargo, debido a la inestabilidad del material, no funciona bien cuando se emplea como sensibilizador en una célula solar sensibilizada con perovskitas de estado sólido.

En la figura 5 se muestran los espectros de absorción UV-visible-infrarrojo cercano de perovskitas de haluros mezclados. La perovskita de cloruro y yoduro de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$) resulta marrón oscura y se muestra con la línea más gruesa y la perovskita de cloruro y bromuro de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{Br}$) se ve roja y se muestra en la figura mediante la línea fina. Denominamos K330 a la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ y K331 a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{Br}$. La perovskita de cloruro y yoduro de plomo es particularmente prometedora puesto que absorbe muy fuertemente en toda la región visible hasta el infrarrojo cercano del espectro solar.

Con el fin de ensayar en primer lugar las características fotovoltaicas de los absorbentes de perovskita, se fabricaron células solares de capa plana. En la figura 6, se muestra la curva corriente frente a voltaje de células solares de capa plana de K330. La fotocorriente de $3,5 \text{ mAcm}^{-2}$ es razonablemente alta para una célula solar sensibilizada de capa plana.

En la figura 7 se muestra una curva de corriente frente a voltaje medida bajo una irradiancia de luz solar simulada de 100 mWcm^{-2} AM1.5 para una célula solar completa tal como se describe e ilustra en la figura 1 empleando espiro-OMeTAD como transportador de huecos y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ como absorbente de perovskita. La fotocorriente es superior a 20 mAcm^{-2} y la eficiencia de conversión de energía global es 11,5 %. El nivel de rendimiento es excepcionalmente alto para una célula solar sensibilizada de estado sólido y representa un logro absoluto en cuanto a su rendimiento para esta tecnología. En comparación, la eficiencia más alta de la que se ha informado en células solares sensibilizadas con colorante de estado sólido es justamente superior a 7 % y la eficiencia más alta de la que se ha informado en células solares sensibilizadas con colorante de electrolito líquido es 11,4 %.

En la figura 8, se muestra una curva de corriente frente a voltaje medida bajo una irradiancia de luz solar simulada de 100 mWcm^{-2} AM1.5 para una célula solar completa tal como se describe e ilustra en la figura 1 empleando P3HT como transportador de huecos y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ como absorbente de perovskita. El dispositivo funciona también bien, aunque no tanto como el dispositivo que emplea espiro-OMeTAD como transportador de huecos.

En la figura 9 se muestra el espectro de acción de eficiencia cuántica externa (EQE, por sus siglas en inglés) de una célula solar sensibilizada con K330 que emplea espiro-OMeTAD como transportador de huecos. Los valores excepcionalmente altos de EQE de 80 % en el pico y funcionando más ampliamente sobre todo el intervalo completo de absorción justifican el alto valor de fotocorriente medida bajo luz solar simulada.

En la figura 10, se muestra el espectro de acción de eficiencia cuántica externa de una célula solar sensibilizada con K330 que emplea polímeros semiconductores, P3HT y PCPDTBT como transportadores de huecos. El espectro EQE tiene caídas donde los polímeros absorben luz, estando el máximo de absorción del P3HT entre 500 y 600 nm y el máximo de absorción del PCPDTBT a 700 nm. Estas caídas en el espectro EQE ilustran que, de hecho, el polímero está absorbiendo luz que, de otra forma, podría haber sido absorbida por el sensibilizador de perovskita. Una vez que la luz es absorbida en el polímero, no parece que genere carga de manera muy eficaz. Este "efecto de filtrado de la luz" justifica porqué la fotocorriente es inferior en el caso de la célula solar sensibilizada con perovskita que emplea el polímero conductor de huecos P3HT, que en el caso de que se use el conductor de huecos de banda ancha molecular pequeño espiro O-MeTAD.

La figura 11 muestra los espectros de absorción UV-visible-infrarrojo cercano del conjunto fotoactivo completo de una célula solar que comprende K330 y espiro-OMeTAD. Las películas se sellan en nitrógeno. Se ve que no hay cambios significativos en los espectros de absorción después de 1000 horas de iluminación constante con una irradiancia de luz solar de 100 mWcm^{-2} AM1.5. Esto indica que la perovskita es estable en la capa fotoactiva de la célula solar.

La figura 12 muestra la densidad óptica a 500 nm en función del tiempo bajo iluminación AM 1.5., extraída de los datos de la figura 11.

El patrón de difracción de rayos X, mostrado en la figura 13, se obtuvo a temperatura ambiente a partir de una película delgada de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ depositada sobre una lámina de vidrio utilizando un difractómetro X'pert Pro de rayos X.

La figura 13 muestra el patrón de difracción de rayos X típico del dicloromonoyodo-plumbato (II) de metilamonio: película de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ sobre sustrato de vidrio. El patrón de difracción de rayos X confirma el tipo ABX_3 de estructura de perovskita cúbica ($a=b=c=90^\circ$) (Pm3m). La perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ dio picos de difracción a $14,20^\circ$, $28,58^\circ$ y $43,27^\circ$, asignados como los planos (100), (200) y (300), respectivamente, de una estructura de perovskita cúbica con parámetro de red a) $8,835 \text{ \AA}$, b) $8,835 \text{ \AA}$ y c) $11,24 \text{ \AA}$. Unos picos de difracción estrechos a ($h\ 0\ 0$, donde $h=1-3$) sugieren que las películas fabricadas sobre sustrato de vidrio fueron predominantemente de una única fase y estaban altamente orientadas con el eje a auto-organizado [*"Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells"* ("Perovskitas de haluros organometálicos como sensibilizadores de luz visible para células fotovoltaicas"), Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai y Tsutomu Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050].

El catión CH_3NH_3^+ no puede asignarse en los rayos X dada su orientación dinámica. El CH_3NH_3^+ es incompatible con la simetría molecular y por lo tanto el catión está todavía desordenado en esta fase a temperatura ambiente. Y, de este modo, la contribución efectiva de los átomos de C y N a la intensidad difractada total es muy pequeña comparada con las contribuciones del Pb y de los X (Cl e I) [*"Alkylammonium lead halides. Part 2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) perovskites: cubooctahedral halide cages with isotropic cation reorientation"*, ("Haluros de plomo y alquilamonio. Parte 2. Perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$): jaulas de haluro cubooctaédricas con reorientación del catión isotrópica", Osvaldkn OP y Rodericke Wasylshenm et al. *Can. J. Chem.* 1990, 68, 412].

Se observó que las posiciones de los picos a ($h,0,0$) para la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ de aniones mezclados sintetizada se desplazaban hacia valores más bajos de 2θ y se colocaban entre las de los plumbatos trihalogenados de metilamonio puros, es decir, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ respectivamente [*"Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy"* ("Desorden dinámico en trihalogenoplumbatos (II) de metilamonio observado mediante espectroscopía de ondas milimétricas"), A. Poglisch y D. Weber, *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 6373] y también que el aumento del parámetro de red ($a = 8,835 \text{ \AA}$) de la

película de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ respecto de la perovskita de “base” Cl pura, es decir, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ($a = 5,67 \text{ \AA}$) con la adición de contenido de “I” da una evidencia de la formación de la perovskita de haluros mezclados [*Optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{halogen}$) and their mixed-halide crystals*] (“Propiedades ópticas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{halógeno}$) y sus cristales de haluros mezclados”, N. Kitazawa, Y. Wanatabe and Y. Nakamura, J. Mat. Sci. 2002, 37, 3585].

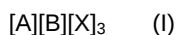
El patrón de difracción del producto contenía unos pocos picos no identificados; se pueden atribuir a diversos factores, incluyendo la presencia de alguna impureza (por ejemplo $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$; $X = \text{Cl}$ y/o I, o compuestos relacionados que se pueden generar durante la síntesis, incluso se si usa un ligero exceso de reactivos y también a la naturaleza higroscópica del compuesto el cual puede formar como resultado de ello impurezas no deseadas [*Alkylammonium lead halides Part 2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) perovskites: cubooctahedral halide cages with isotropic cation reorientation*], (“Haluros de plomo y alquilamonio. Parte 2. Perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$): jaulas de haluro cubooctaédricas con reorientación del catión isotrópica”, Osvaldkn OP y Rodericke Wasylishenm et al. Can. J. Chem. 1990, 68, 472]. Adicionalmente, el ion “I” presente en la red puede separar algunos de los picos a temperatura ambiente, dado el hecho de que la perovskita a base solamente de “I” ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) forma una estructura tetragonal [*Alkylammonium lead halides Part 1. Isolated $\sim b16i$ -on in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$*] (“Haluros de plomo y alquilamonio. Parte 1. Iones $\sim b16i$ - aislados en $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”, Beverlyr Vincent K, Robertsont, Stanlecya Merona, N Dosvaldk, Can J. Chem. 1987, 65, 1042; “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells” (“Perovskitas de haluros organometálicos como sensibilizadores de luz visible para células fotovoltaicas”), Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai y Tsutomu Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050].

En la figura 14, se muestra una imagen de un corte transversal de microscopia electrónica de barrido (SEM, por las siglas en inglés) de una película de TiO_2 mesoporoso depositada sobre un electrodo FTO. La disolución precursora de la perovskita se deposita dentro de la película de TiO_2 poroso mediante recubrimiento por centrifugado (“spin coating”). Para desarrollar este procedimiento de recubrimiento, se ha realizado un amplio trabajo previo investigando como se infiltran los materiales que están vehiculados en una disolución en el interior de los óxidos mesoporosos (H.J. Snaith et al., *Nanotechnology* 19 424003-424015 (2008); T. Leitjens et al. *ACS Nano* 6, 1455-1462 (2012); J. Melas-Kyriazi et al., *Adv. Energy Mater.* 1, 407-414 (2011), I-K Ding et al., *Adv. Funct. Mater.* 19, 2431-2436 (2009); A. Abrusci et al., *Energy Environ. Sci.* 4, 3051-3058 (2011)). Si la concentración de la disolución es lo bastante baja, y la solubilidad del material disperso es suficientemente alta, el material penetrará completamente en los poros a medida que se evapora el disolvente. El resultado habitual es que el material forma una capa “humectante” sobre la superficie interna de la película mesoporosa y, de manera uniforme, aunque no completa, rellena los poros en todo el espesor del electrodo. El grado de “llenado de poros” se controla variando la concentración de la disolución. Si la concentración de la disolución de moldeo es alta se formará una “capa de tapado” sobre la parte superior del óxido mesoporoso, además de un llenado de poros en alto grado. En la figura 15 se muestra una imagen SEM de un corte transversal de una película de TiO_2 mesoporoso en la que se ha depositado el absorbente de perovskita. No se observa la “capa de tapado”, lo cual implica que la perovskita está predominantemente dentro de la película mesoporosa. Para completar la capa fotoactiva, se deposita mediante centrifugado el transportador de huecos, espiro-OMeTAD, sobre la parte superior del electrodo recubierto con perovskita. En la figura 16 se muestra una imagen SEM de una sección transversal de la película fotoactiva completa; en ella se observa ahora que el espiro-OMeTAD ha formado una capa de tapado o cobertura.

Las figuras 17 a 19 se refieren a perovskitas que comprenden un catión formamidinio y a dispositivos que comprenden $\text{FOPbI}_{3-y}\text{Br}_{3(1-y)}$. En general, se considera que es ventajoso mantener una estructura cristalina tridimensional en la perovskita, en oposición a crear perovskitas en láminas, que tendrán inevitablemente energías de enlace de los excitones mayores. (Journal of Luminiscence 60&61 (1994) 269-274). También es ventajoso ser capaces de seleccionar la banda prohibida de la perovskita. La banda prohibida se puede cambiar por un lado cambiando los cationes metálicos o el haluro, lo cual influye directamente tanto en los orbitales electrónicos como en la estructura cristalina. De manera alternativa, cambiando el catión orgánico (por ejemplo de un catión metilamonio a un catión formamidinio) se puede alterar la estructura cristalina. Sin embargo, con el fin de que se pueda mantener el cristal de perovskita es necesario que se cumpla la condición geométrica siguiente: $(R_A + R_X) = \sqrt{2} (R_B + R_X)$, donde R_A , R_B y R_X son los radios iónicos de los iones A, B y X. El inventor ha encontrado, de forma inesperada, que el catión formamidinio (FO) forma de hecho la estructura de perovskita en estructura cúbica en las perovskitas FOPbBr_3 o FOPbI_3 y en las perovskitas de haluros mezclados suyas.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo fotovoltaico que comprende una perovskita de aniones mezclados, caracterizado porque la perovskita de aniones mezclados comprende dos o más aniones diferentes escogidos entre aniones haluro y aniones calcogenuro.
2. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 1, en el que la perovskita de aniones mezclados es un material sensibilizante.
3. Un dispositivo fotovoltaico, de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la perovskita de aniones mezclados comprende un primer catión, un segundo catión y dichos dos o más aniones diferentes y, opcionalmente, en la que el segundo catión es un catión metálico, que es preferentemente un catión metálico divalente, y, más preferentemente, se escoge entre Sn^{2+} y Pb^{2+} .
4. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 3, en el que el primer catión es un catión orgánico, y preferentemente, el catión orgánico es cualquiera de los siguientes:
 un catión orgánico que tiene la fórmula $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$, en la que R_1 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R_2 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R_3 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y R_4 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;
 un catión orgánico que tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$, en la que R_5 es un hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido; y
 un catión orgánico $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$, en la que R_5 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R_6 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; R_7 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y R_8 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y que tiene preferentemente la fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$.
5. Un dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la perovskita es una perovskita de haluros mezclados, en la que dichos dos o más aniones diferentes son dos o más aniones haluro diferentes.
6. Un dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la perovskita es un compuesto de tipo perovskita de fórmula (I):



donde:

[A] es al menos un catión orgánico;

[B] es al menos un catión metálico; y

[X] representa dichos dos o más aniones diferentes.

7. Un dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que la perovskita es un compuesto de tipo perovskita de fórmula (IIa):



donde:

A es un catión orgánico que tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$, en la que R_5 , R_6 , R_7 y R_8 se escogen, de forma independiente entre: un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

B es un catión metálico;

X es un primer anión haluro;

X' es un segundo anión haluro diferente del primer anión haluro y

z es mayor de 0 y menor de 1 y, preferiblemente, z varía de 0,05 a 0,95.

8. Un dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que la perovskita se escoge entre: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$.
9. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 7, en el que la perovskita tiene la fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$.
10. Un dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende cualquiera de los siguientes conjuntos:
 - (i) un primer electrodo, un segundo electrodo y, dispuesta entre el primer y el segundo electrodos: (a) dicha perovskita;
 - (ii) un primer electrodo, un segundo electrodo y, dispuestas entre el primer y el segundo electrodos: (a) una capa de tipo n y (b) dicha perovskita;
 - (iii) un primer electrodo, un segundo electrodo y, dispuestas entre el primer y el segundo electrodos: (a) una capa de tipo p y (b) dicha perovskita;
 - (iv) un primer electrodo, un segundo electrodo y, dispuestas entre el primer y el segundo electrodos: (a) una capa de tipo n; (b) dicha perovskita y (c) una capa de tipo p.
11. Un dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende:
 - un primer electrodo;
 - un segundo electrodo; y, dispuestos entre el primer y el segundo electrodos:
 - (a) una capa porosa de un semiconductor y
 - (b) un material sensibilizador que comprende dicha perovskita; y, opcionalmente,
 - (c) un material de transporte de carga.
12. Un dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende:
 - un primer electrodo;
 - un segundo electrodo; y, dispuestos entre el primer y el segundo electrodos:
 - (a) una capa porosa de un semiconductor, que es una capa porosa de un semiconductor de tipo p;
 - (b) un material sensibilizador que comprende dicha perovskita; y
 - (c) un material de transporte de carga, que es un material de transporte de electrones;
- en el que, opcionalmente, la capa porosa de semiconductor de tipo p comprende un óxido de níquel, vanadio, cobre o molibdeno;
- en el que, opcionalmente, la capa porosa de semiconductor de tipo p está en contacto con una capa compacta de un semiconductor de tipo p y, preferiblemente, la capa compacta de semiconductor de tipo p comprende un óxido de níquel, vanadio, cobre, molibdeno o wolframio;
- y en el que, opcionalmente, el material de transporte de electrones comprende un fullereno o perileno, o derivados suyos, o P(NDI2OD-T2).
13. Un dispositivo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende:
 - un primer electrodo;
 - un segundo electrodo; y, dispuestos entre el primer y el segundo electrodos:
 - (a) una capa porosa de un semiconductor, que es una capa porosa de un semiconductor de tipo n;
 - (b) un material sensibilizador que comprende dicha perovskita; y
 - (c) un material de transporte de carga, que es un material de transporte de huecos;

en el que, opcionalmente, la capa porosa de semiconductor de tipo n comprende: un óxido titanio, estaño, zinc, niobio, tántalo, wolframio, indio, galio, neodimio, paladio o cadmio y, preferentemente, comprende TiO_2 y

en el que, opcionalmente, la capa porosa de semiconductor está en contacto con una capa compacta de un semiconductor de tipo n y, preferiblemente, la capa compacta de semiconductor de tipo n comprende TiO_2 .

- 5 14. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 13 en el que el material de transporte de huecos es cualquiera de los siguientes:

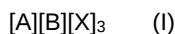
un material transportador de huecos de estado sólido o un electrolito líquido;

un transportador de huecos molecular o polimérico, que, opcionalmente, se escoge entre espiro-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT y PVK;

- 10 un transportador de huecos molecular, o un polímero o copolímeros; y

un transportador de huecos inorgánico y que, opcionalmente, se escoge entre CuI, CuBr, CuSCN, Cu_2O , CuO o CIS.

15. Una perovskita de haluros mezclados de fórmula (I)



donde:

- 15 [A] es al menos un catión orgánico de fórmula $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$, en la que:

(i) R_1 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

(ii) R_2 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

- 20 (iii) R_3 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

(iv) R_4 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

[B] es al menos un catión metálico divalente; y

- 25 [X] representa dos o más iones haluro diferentes;

siempre y cuando:

(i) cuando [A] es un catión orgánico que es $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ y [B] es un catión metálico divalente que es Sn^{2+} , la perovskita de haluros mezclados no comprende: (a) un ion cloruro y un ion bromuro, o (b) un ion bromuro y un ion yoduro; y

- 30 (ii) cuando [A] es un catión orgánico que es $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ y [B] es un catión metálico divalente que es Pb^{2+} , la perovskita de haluros mezclados no comprende un ion cloruro y un ion bromuro.

16. Una perovskita de haluros mezclados según la reivindicación 15 en la que:

(i) [X] representa dos aniones haluro diferentes X y X'; y/o

(ii) dicho catión metálico divalente es Sn^{2+} o Pb^{2+} ; y/o

- 35 (iii) [A] es al menos un catión orgánico de fórmula $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$, donde R_5 es un hidrógeno, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido y, opcionalmente, donde R_5 es un grupo metilo.

17. Una perovskita de haluros mezclados según cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16 que es un compuesto de fórmula (II):



donde:

- 40 A es un catión orgánico;

B es un catión metálico divalente;

X es un primer anión haluro;

X' es un segundo anión haluro diferente del primer anión haluro e

y tiene un valor de 0,05 a 2,95;

siempre y cuando:

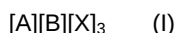
5 (i) cuando A es un catión orgánico que es $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ y B es un catión metálico divalente que es Sn^{2+} , la perovskita de haluros mezclados no comprende: (a) un ion cloruro y un ion bromuro, o (b) un ion bromuro y un ion yoduro; y

(ii) cuando A es un catión orgánico que es $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ y B es un catión metálico divalente que es Pb^{2+} , la perovskita de haluros mezclados no comprende un ion cloruro y un ion bromuro.

18. Una perovskita de haluros mezclados según las reivindicaciones 16 o 17 en la que X es yoduro y X' es fluoruro o cloruro, o X es fluoruro y X' es cloruro, bromuro o yoduro.

10 19. Una perovskita de haluros mezclados según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, que se escoge entre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$.

20. Una perovskita de haluros mezclados de fórmula (I):



15 en la cual:

[A] es al menos un catión orgánico de fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$, en la que:

(i) R_5 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

20 (ii) R_6 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

(iii) R_7 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

(iv) R_8 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

25 [B] es al menos un catión metálico divalente; y

[X] representa dos o más iones haluro diferentes.

21. Una perovskita de haluros mezclados según la reivindicación 20, que es un compuesto de tipo perovskita de fórmula (IIa):



30 en la cual:

A es un catión orgánico que tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$, en la cual:

(i) R_5 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

35 (ii) R_6 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

(iii) R_7 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido; y

(iv) R_8 es un hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, sustituido o no sustituido, o un grupo arilo sustituido o no sustituido;

40 B es un catión metálico escogido entre Sn^{2+} y Pb^{2+} ;

X es un primer anión haluro;

X' es un segundo anión haluro diferente del primer anión haluro y

z es mayor de 0 y menor de 1 y preferentemente z tiene un valor de 0,05 a 0,95.

22. Una perovskita de haluros mezclados según la reivindicación 21, en la que el catión orgánico tiene la fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$ y, preferiblemente, donde la perovskita tiene la fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$.

5 23. Un material fotosensibilizador para un dispositivo fotovoltaico que comprende una perovskita de aniones mezclados en el que la perovskita de aniones mezclados comprende dos o más aniones diferentes escogidos entre aniones haluro y aniones calcogenuro y, opcionalmente, en el que la perovskita de aniones mezclados es como se define adicionalmente en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 22.

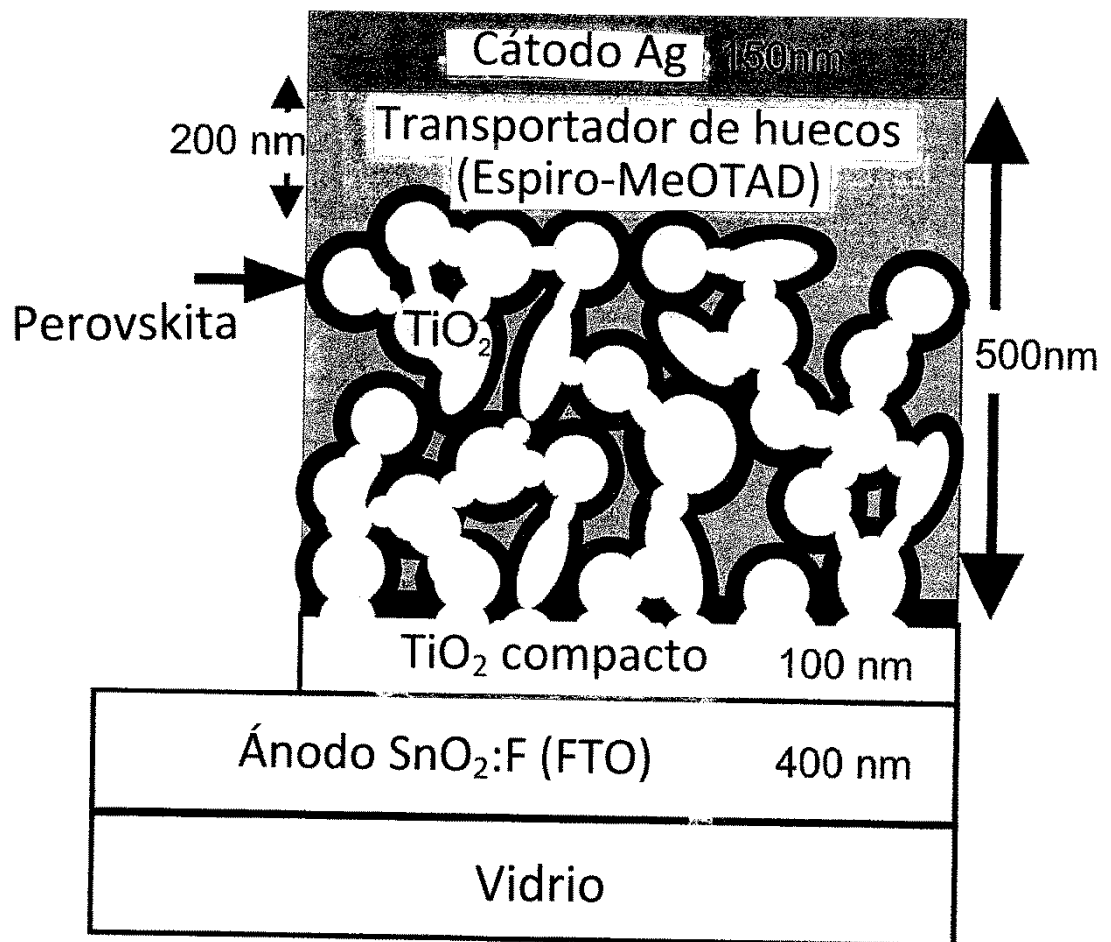


Figura 1

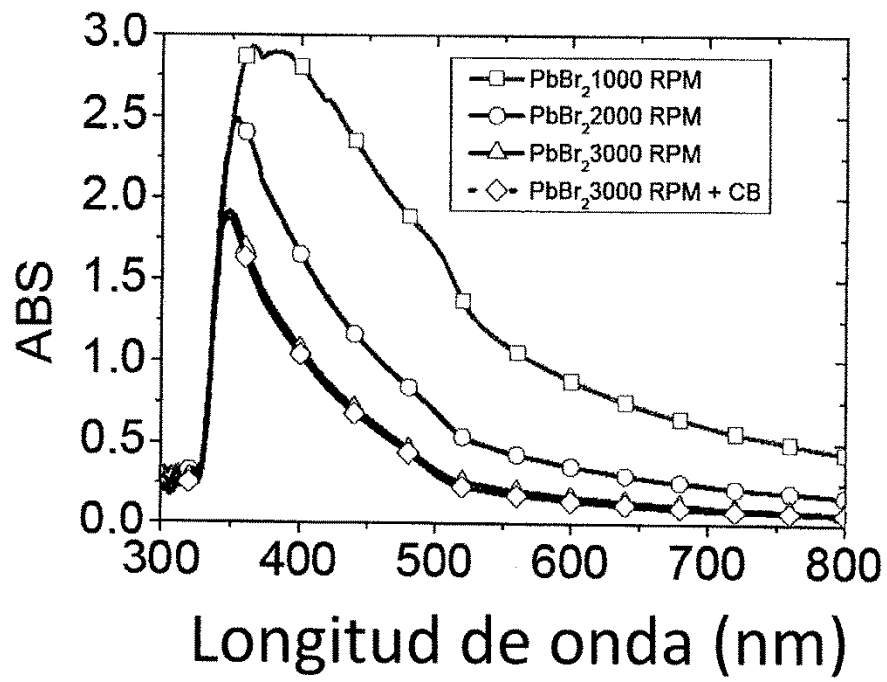


Figura 2(a)

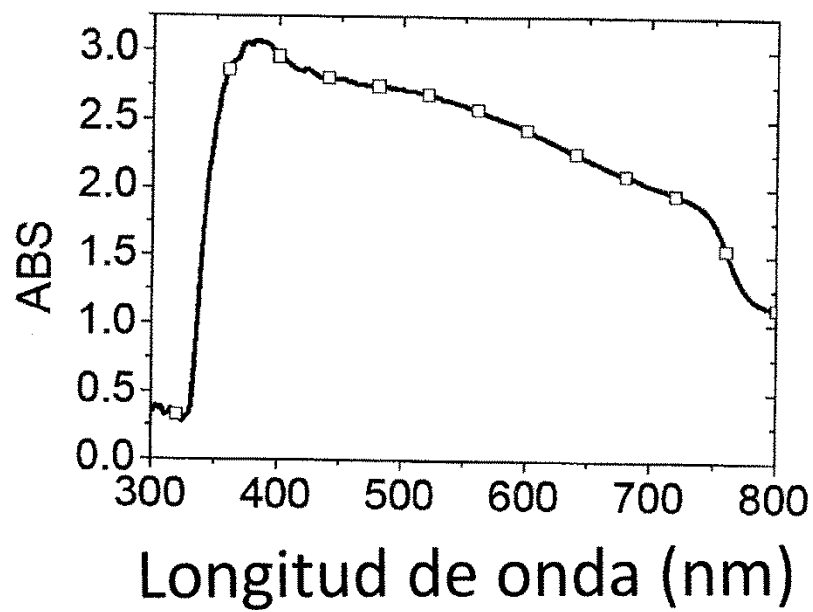


Figura (2(b))

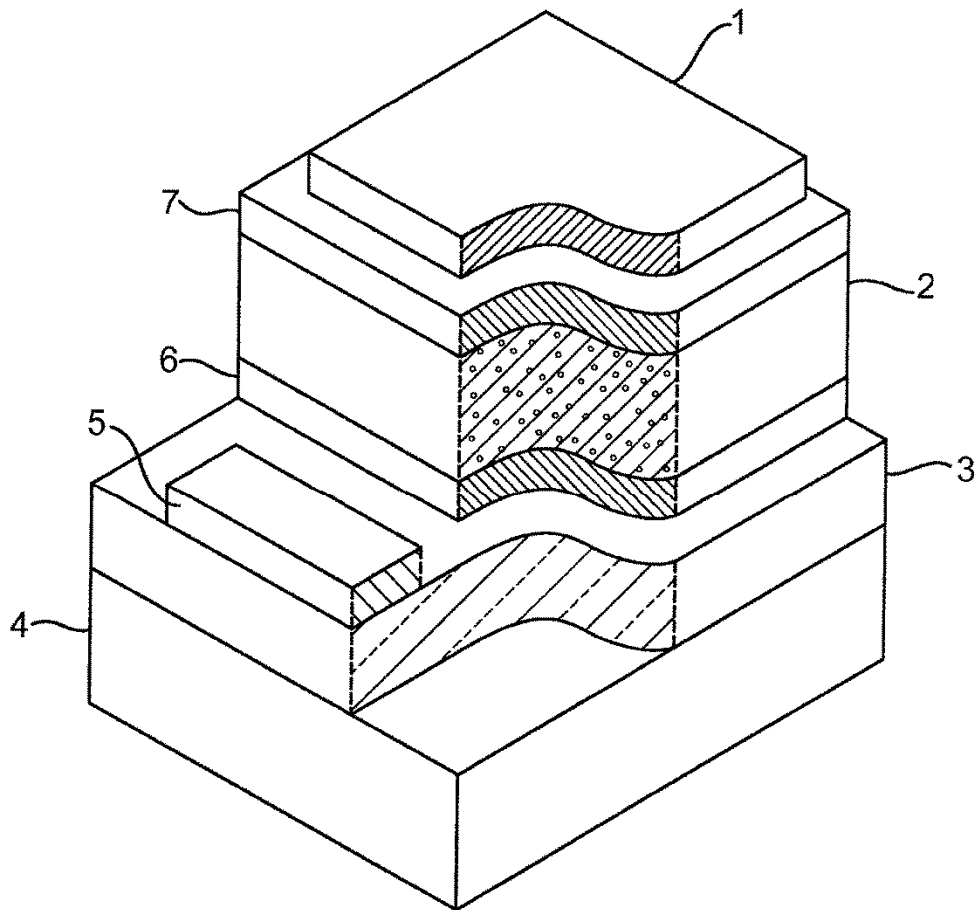


Figura 3

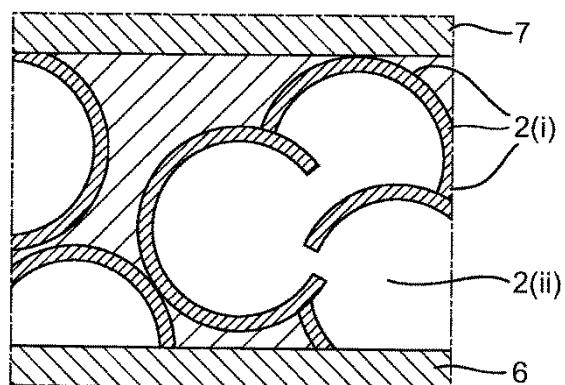


Figura 4

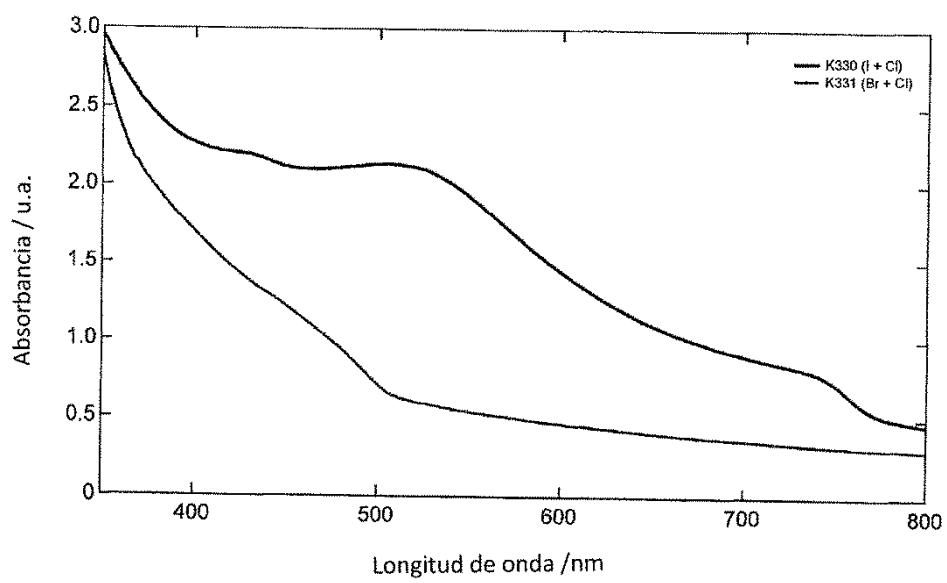


Figura 5

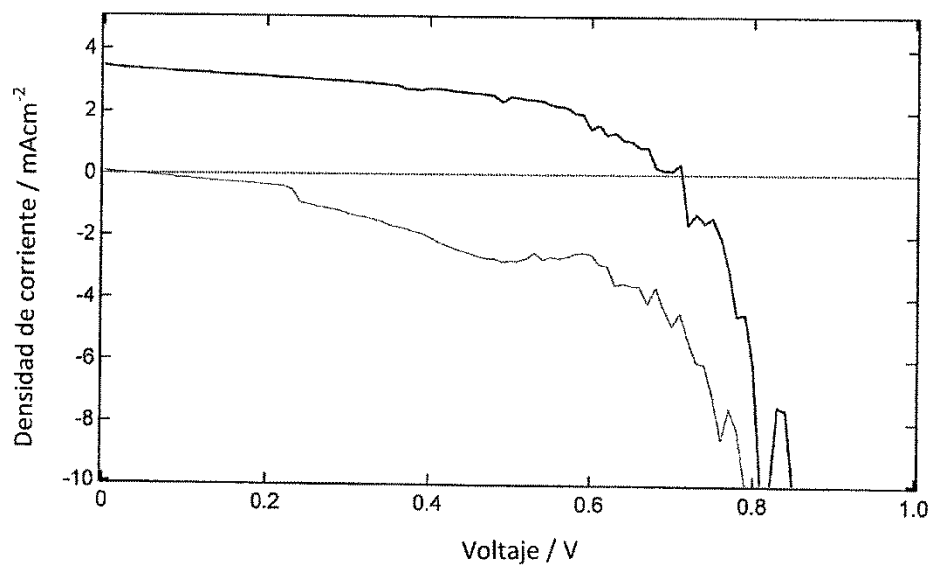


Figura 6

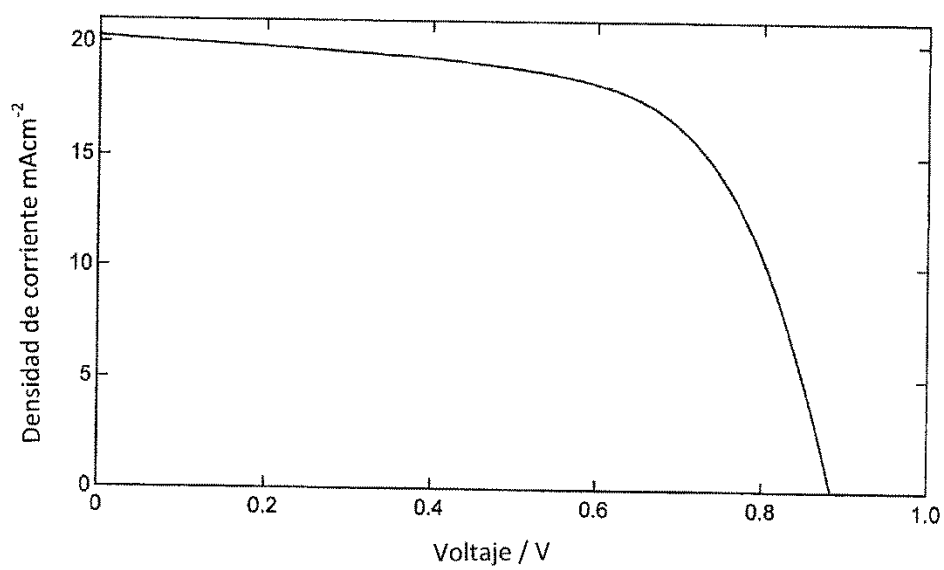


Figura 7

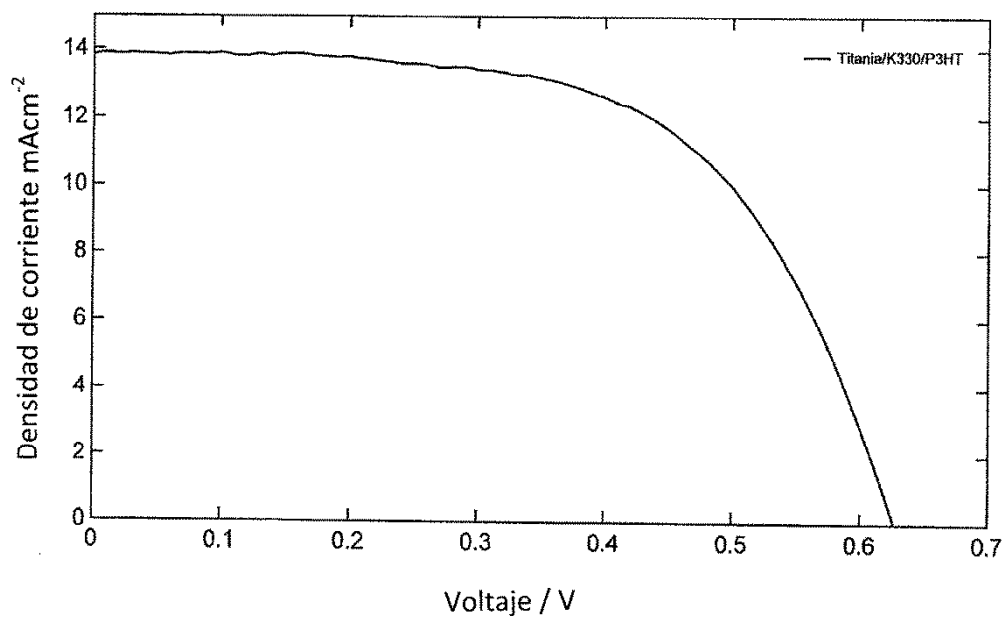


Figura 8

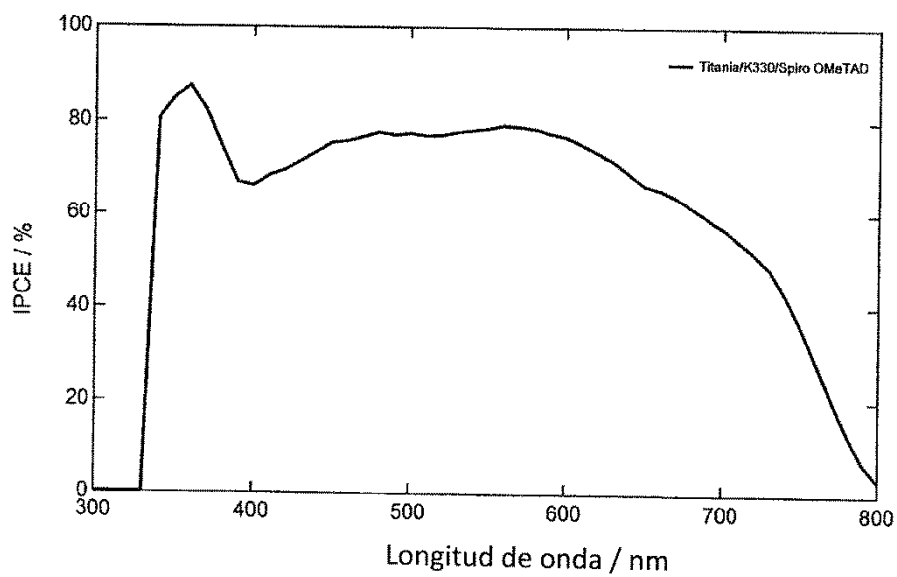


Figura 9

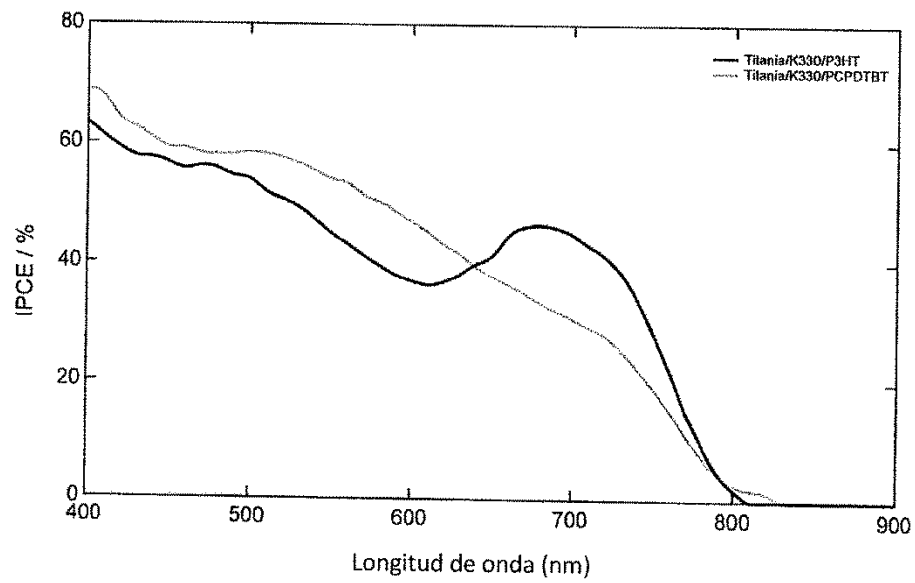


Figura 10

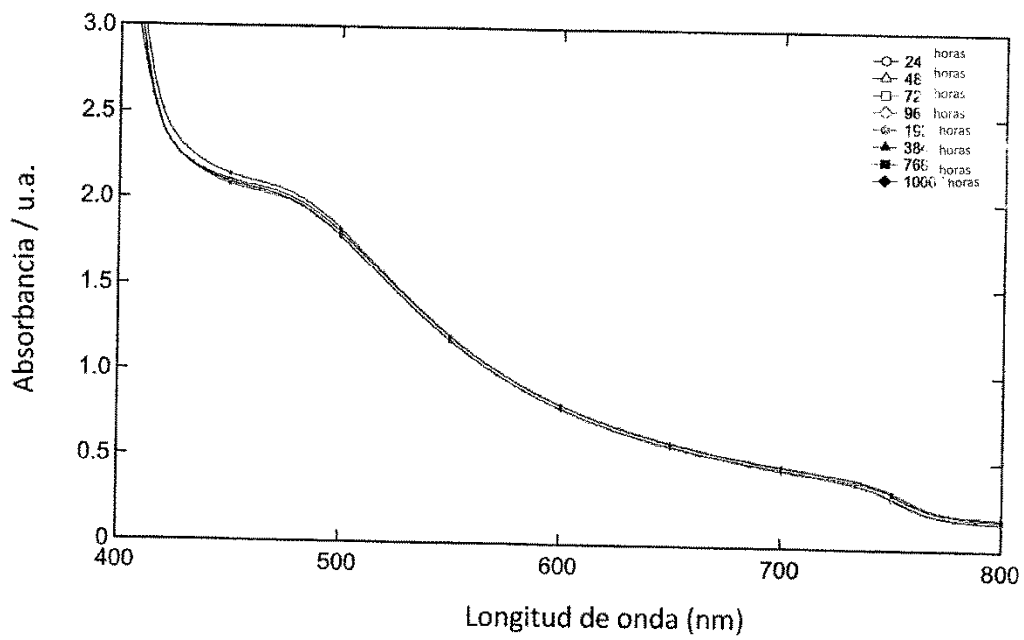


Figura 11

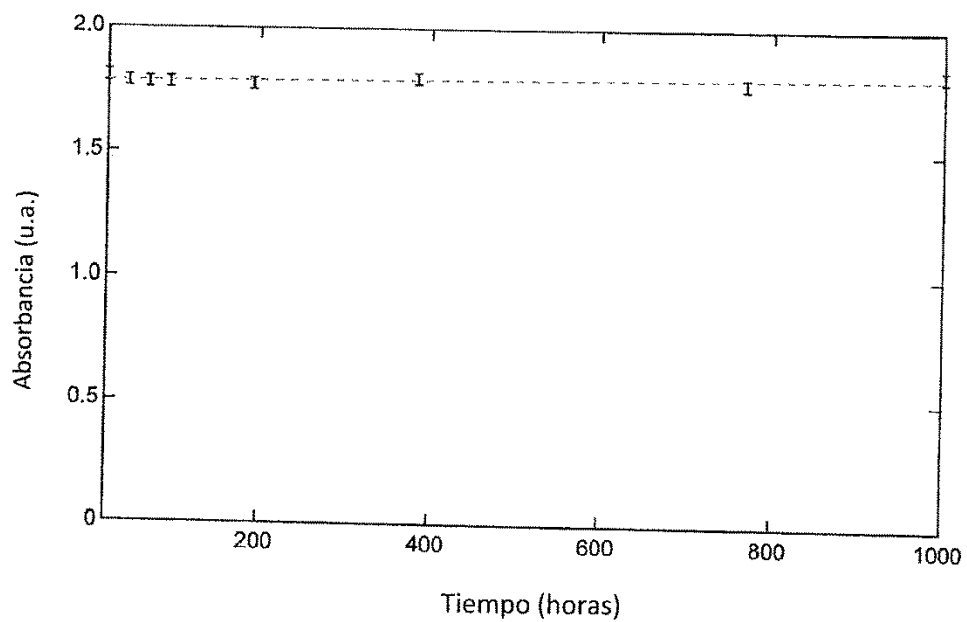


Figura 12

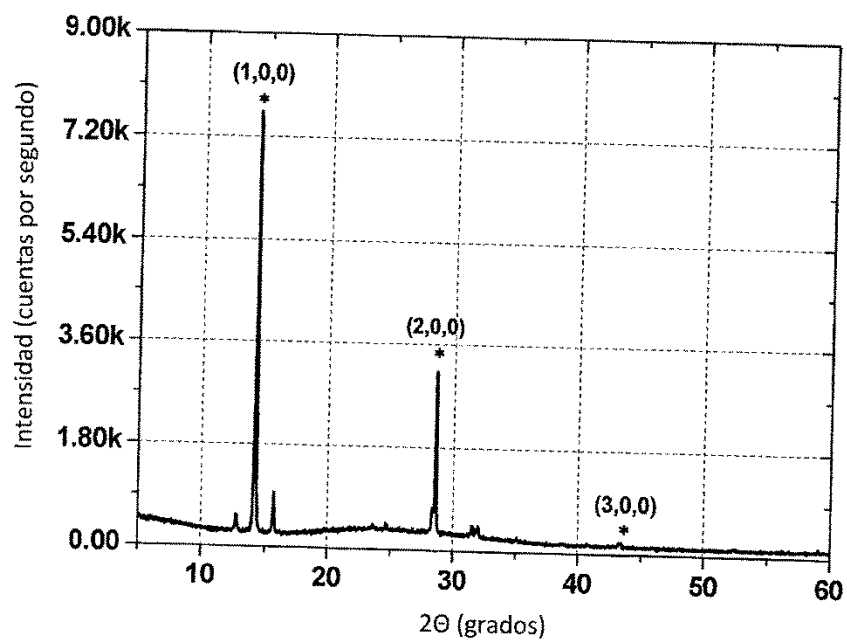


Figura 13

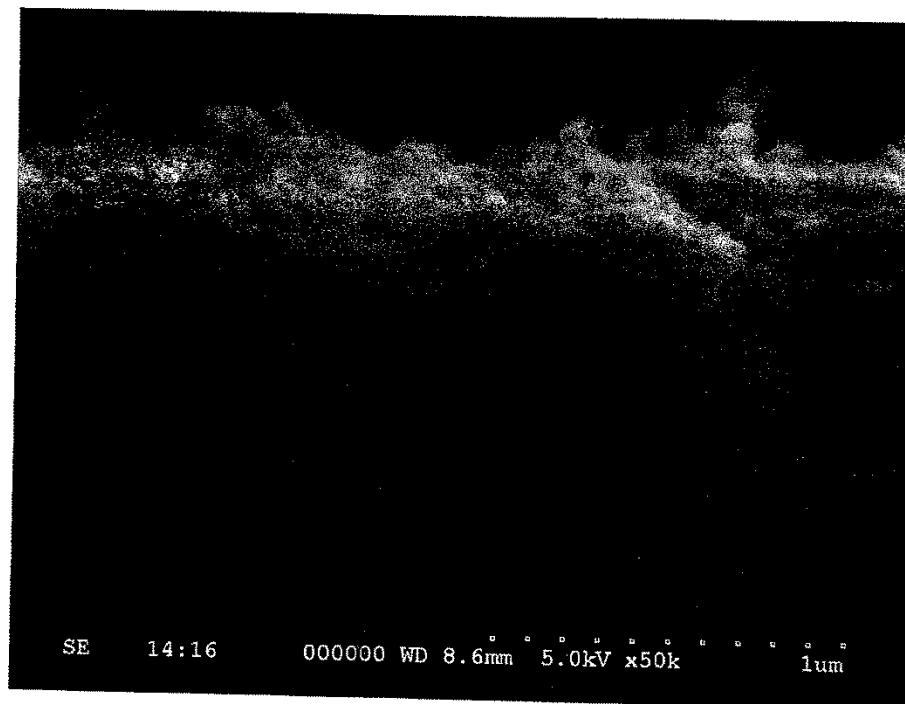


Figura 14

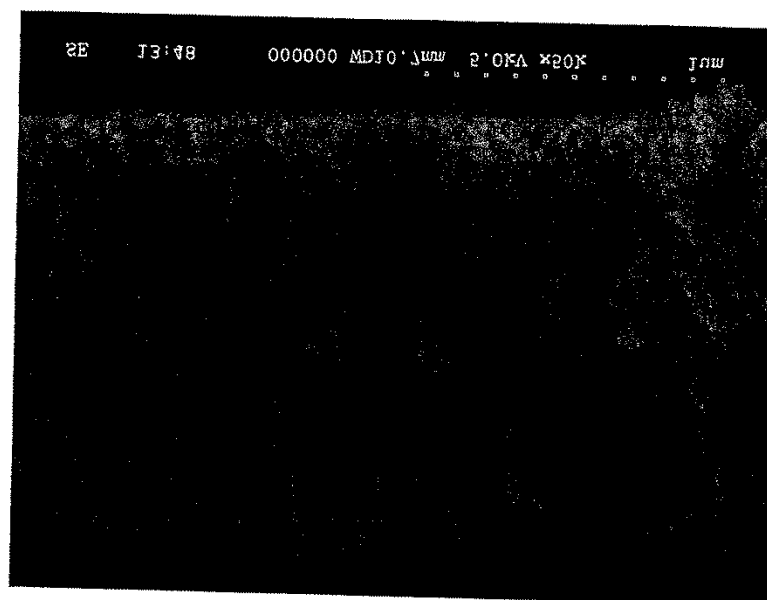


Figura 15

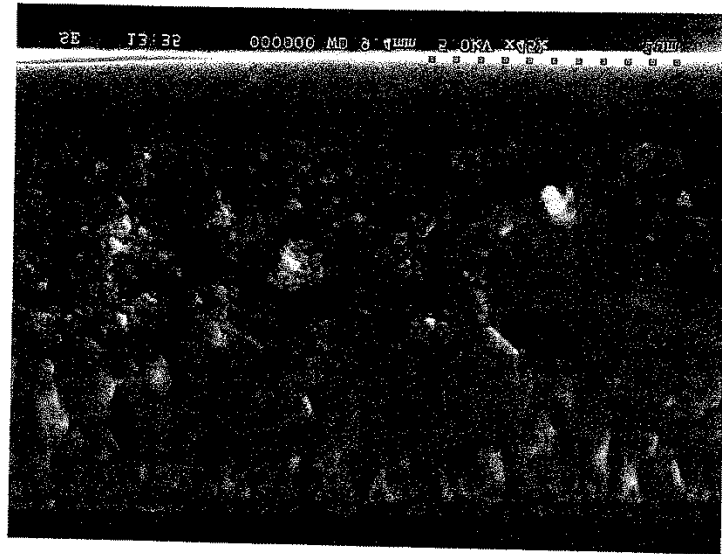


Figura 16

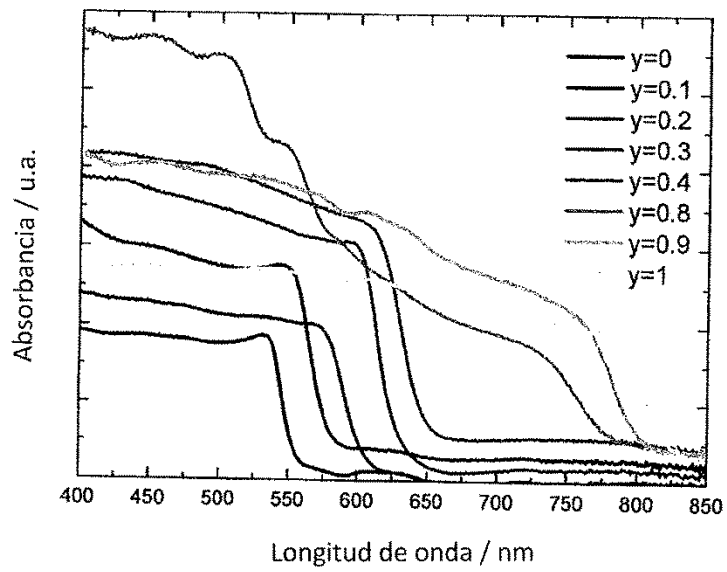


Figura 17(a)

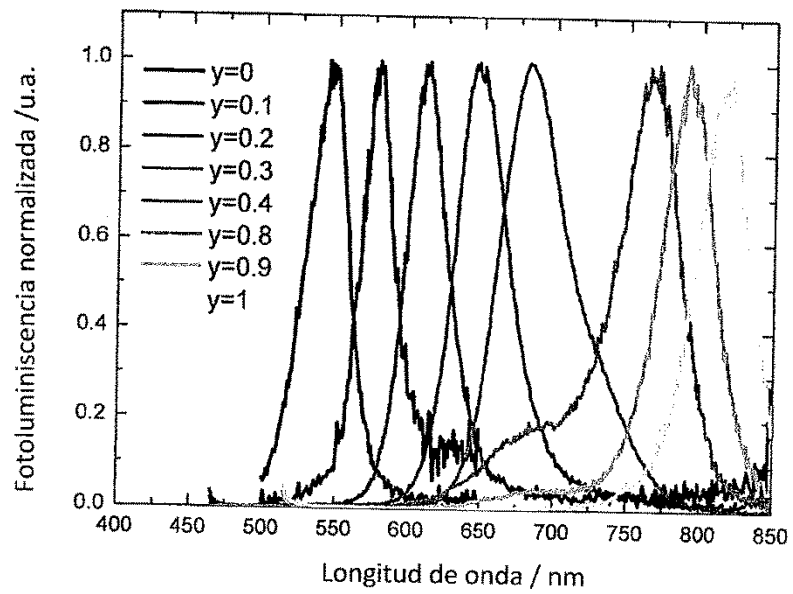


Figura 17(b)

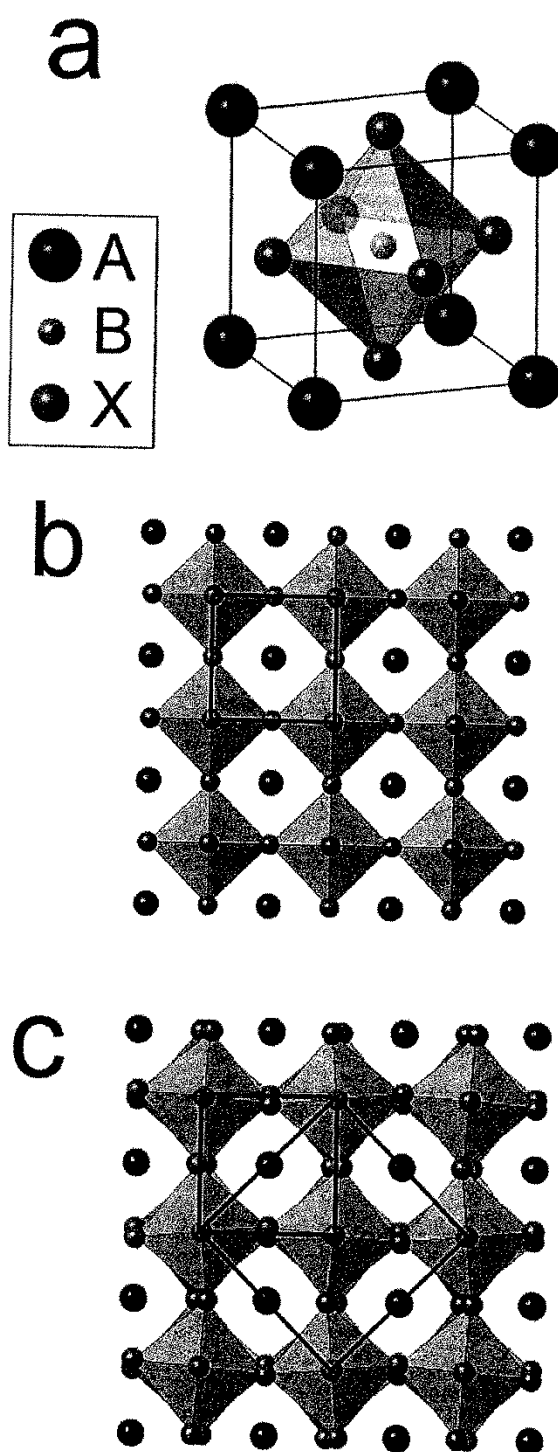


Figura 18 (a-c)

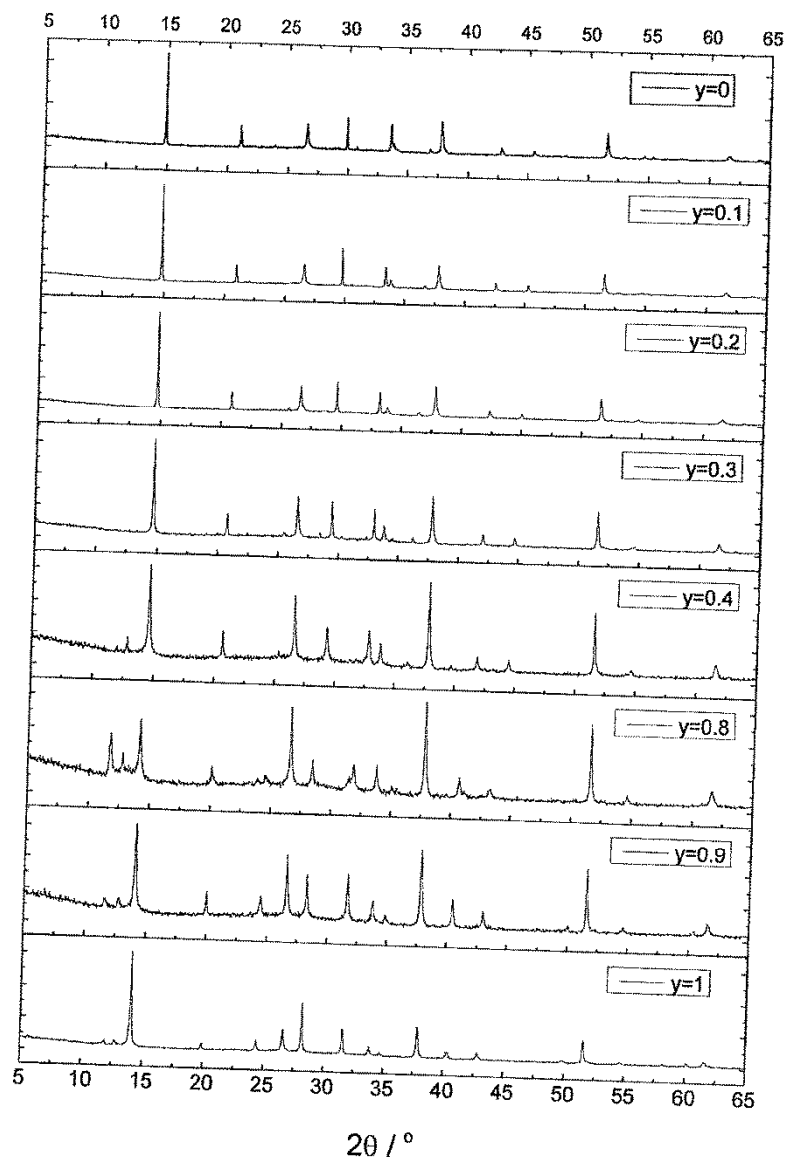


Figura 18(d)

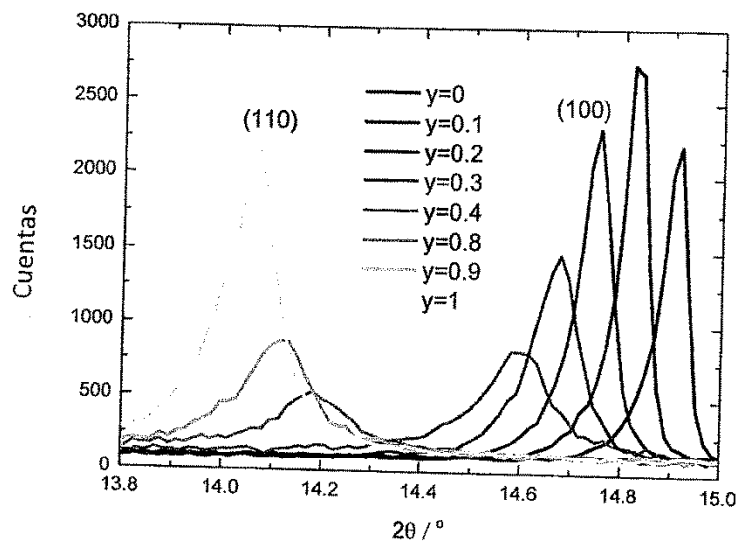


Figura 18(e)

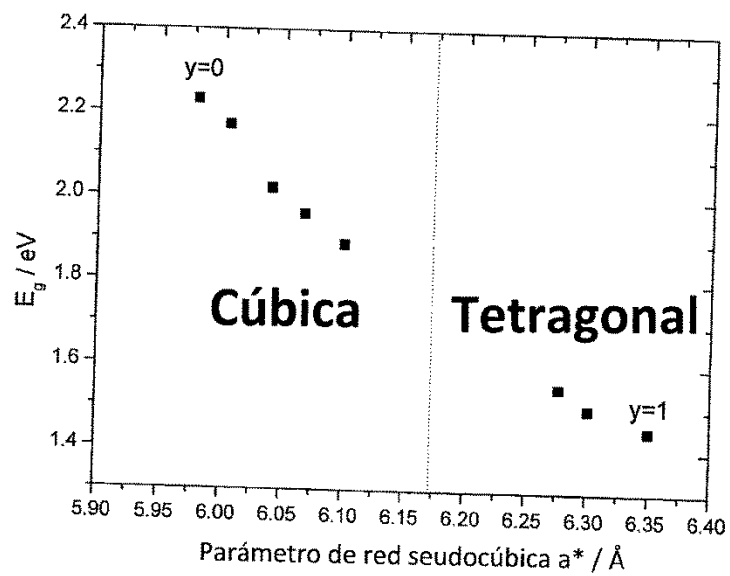


Figura 18(f)

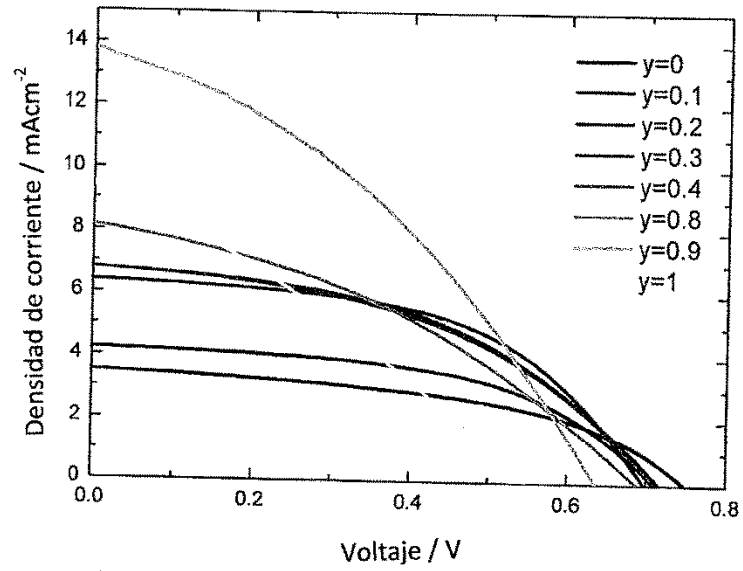


Figura 19(a)

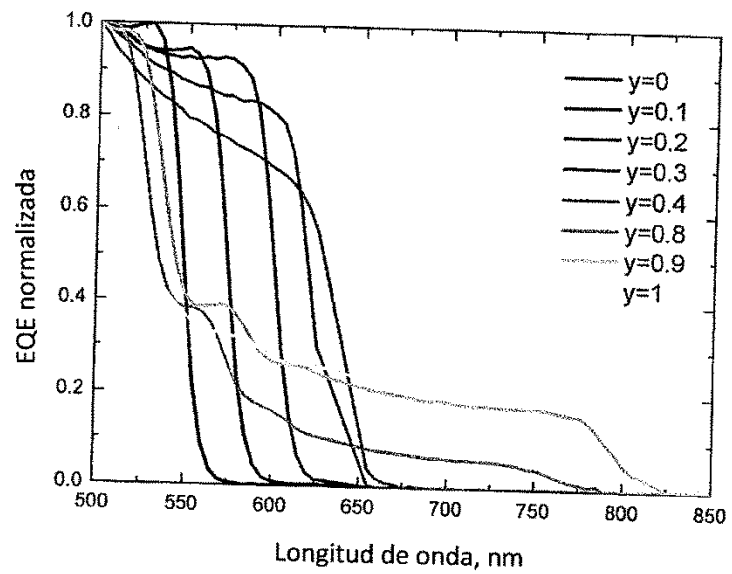


Figura 19(b)

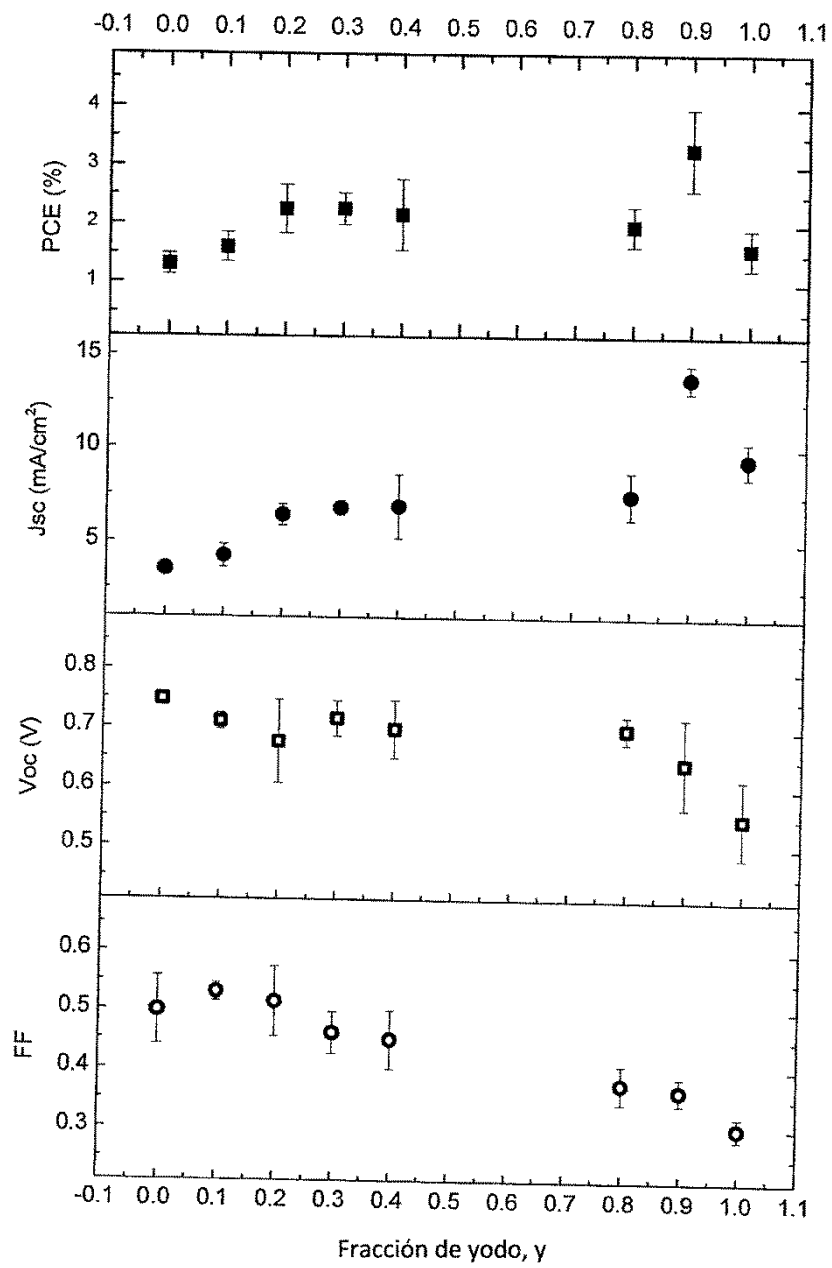


Figura 19(c)