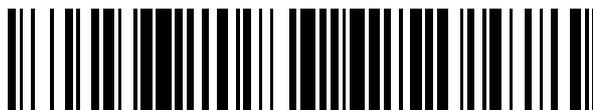


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 914**

51 Int. Cl.:

**H01L 51/46** (2006.01)

**H01L 51/42** (2006.01)

**H01G 9/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2013 E 13723945 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2850669**

54 Título: **Dispositivo fotovoltaico que comprende perovskitas**

30 Prioridad:

**18.05.2012 GB 201208785**

**13.06.2012 GB 201210487**

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

**18.04.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SNAITH, HENRY y  
LEE, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 566 914 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

Dispositivo fotovoltaico que comprende perovskitas

**Campo de la invención**

La invención se refiere a dispositivos fotovoltaicos.

**5 Antecedentes de la invención**

En los últimos años, el campo de los dispositivos fotovoltaicos se ha desarrollado rápidamente, generando dispositivos nuevos y mejorados que contribuyen en alguna medida a satisfacer la siempre creciente demanda global de bajas emisiones de carbono. No obstante, esta demanda no puede satisfacerse con los dispositivos disponibles en la actualidad. Los problemas con la tecnología disponible en la actualidad se ilustran a continuación, usando el área de los dispositivos fotovoltaicos.

Las tecnologías emergentes que nos ayudan a comprender el objetivo final de generación de energía solar de bajo coste son células fotovoltaicas sensibilizadas con colorantes y orgánicas. Las células solares sensibilizadas con colorante están compuestas de un fotoánodo de óxido metálico tipo n mesoporoso, sensibilizado con un colorante orgánico o de complejo metálico e infiltrados con un electrolito activo redox. [O'Regan, B. and M. Gratzel (1991). "A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based On Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films." Nature 353(6346): 737-740.] Estas han certificado eficiencias de conversión de energía de un 11,4% [Martin A. Green et al. Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011; 19:565-572] y las eficiencias más altas reportadas son de un 12,3% [Aswani Yella, et al. Science 334, 629 (2011)]. La presente realización de células solares orgánicas, es un material compuesto nanoestructurado de polímeros absorbentes de luz y transportadores de huecos mezclados con un derivado de fullereno que actúa como semiconductor tipo n y aceptor de electrones [Yu, G., J. Gao, et al. (1995) Science 270(5243): 1789-1791 and Halls, J. J. M., C. A. Walsh, et al. (1995) Nature 376(6540): 498-500]. Las células solares orgánicas más eficientes son ahora poco más del 10% [Green, M. A., K. Emery, et al. (2012). "Solar cell efficiency tables (version 39)." Progress in Photovoltaics 20(1): 12-20]. Más allá de los materiales orgánicos y colorantes, ha habido una creciente actividad en el desarrollo de semiconductores inorgánicos procesables en solución para células solares de película delgada. Se ha suscitado especial interés en puntos cuánticos coloidales, que han verificado ahora eficiencias superiores al 5%, [Tang, J. et al. Nature Materials 10, 765-771 (2011)] y en semiconductores de película delgada procesables de forma asequible que han crecido en soluciones tales como sulfuro selenuro de cobre cinc estaño (CZTSS) que ha generado gran expectación recientemente al superar la barrera del 10% de eficiencia en una ruta de fabricación de bajo coste. [Green, M. A., K. Emery, et al. (2012). "Solar cell efficiency tables (version 39)." Progress in Photovoltaics 20(1): 12-20] El principal problema en la actualidad con el sistema CZTSS es que se procesa con hidrazina, un agente reductor altamente explosivo [Teodor K. Todorov et al. Adv. Matter 2010, 22, E156-E159].

Para que una célula solar sea eficiente, el primer requerimiento es que absorba la mayor parte de la luz solar en la región visible al infrarrojo (300 a 900 nm) y convierta la luz de forma eficaz en carga. Sin embargo, más allá de esto, es necesario recoger la carga a una alta tensión con el fin de realizar un trabajo útil, y es la generación de una alta tensión con corriente adecuada la que constituye el aspecto más difícil para las tecnologías solares emergentes. Una medida sencilla del grado de eficacia de una célula solar en la generación de tensión a partir de la luz que absorbe, es la diferencia de energía entre la banda prohibida óptica del absorbente y la tensión del circuito abierto generada por la célula solar bajo una iluminación de 100mWcm<sup>-2</sup> según la norma AM1.5G [H J Snaith et al. Adv. Func. Matter 2009, 19, 1-7]. Por ejemplo, para las células solares de GaAs de unión simple más eficientes la tensión de circuito abierto es de 1,11 V y la banda prohibida es de 1,38 eV dando una "pérdida de potencial" de aproximadamente 270 meV [Martin A. Green et al. Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011; 19:565-572]. Para tecnologías solares sensibilizadas por colorante y orgánicas estas pérdidas son normalmente del orden de 0,65 a 0,8eV. La razón para las mayores pérdidas en las orgánicas se debe a una serie de factores. Los semiconductores orgánicos usados en células fotovoltaicas están impedidos generalmente por la formación de excitones fuertemente unidos debido a sus bajas constantes dieléctricas. Con el fin de obtener una separación de carga eficaz después de la fotoexcitación, el polímero semiconductor se mezcla con una molécula aceptoras de electrones, de forma típica, un derivado de fullereno, que permite la separación de carga. Sin embargo, al hacer esto, se requiere una pérdida significativa de energía para realizar el trabajo de separar el electrón y el hueco. [Dennler, G., M. C. Scharber, et al. (2009). "Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells." Advanced Materials 21(13): 1323-1338] Las células solares sensibilizadas por colorante tienen pérdidas, tanto debidas a transferencia de electrones del colorante (el absorbente) en el TiO<sub>2</sub> que requiere una cierta "fuerza impulsora" como debidas a la regeneración del colorante del electrolito que requiere un "sobrepotencial". Para células solares sensibilizadas por colorante, el desplazamiento de un par redox de yoduro/triyoduro multielectrónico a pares redox de un electrón de esfera externa, tales como complejos de cobalto o un conductor de huecos de estado sólido, mejora el problema pero todavía sigue habiendo grandes pérdidas [Oregon 91, Aswani Yella, et al. Science 334, 629 (2011), y Bach 98 and Gratzel solid-state JACS]. Existe un área emergente de células solares "con absorbente extremadamente delgado" que son una variación de la célula solar sensibilizada por colorante de estado sólido. [Y. Itzhaik, O. Niitsoo, M. Page, G. Hodes, J. Phys. Chem. C 113, 4254-4256 (2009)] Se reviste una capa de absorbente extremadamente delgado (ETA) (unos pocos nm de grosor) sobre la superficie interna de un electrodo de TiO<sub>2</sub> mesoporoso y, a continuación, se pone en contacto con un conductor de huecos de estado sólido o electrolito. Estos dispositivos han conseguido eficiencias de hasta un 7%

para dispositivos de estado sólido empleando  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  como absorbedor, [ J. A. Chang et al., Nano Lett. 12, 1863-1867 (2012)] y de hasta un 6,5% empleando una perovskita de haluro de plomo en una célula solar fotoelectroquímica. [A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 131, 6050-6051 (2009); J-H Im, C-R Lee, J-W Lee, S-W Park, N-G Park, Nanoscale 3,4088 - 4093 (2011)]. Sin embargo, el concepto ETA todavía adolece de tensiones de circuito abierto más bien bajas.

Existe por tanto una necesidad de un nuevo enfoque para desarrollar dispositivos optoelectrónicos. Se requieren nuevos sistemas que combinen propiedades favorables tales como alta eficiencia del dispositivo y conversión de energía, con estabilidad del dispositivo. Además, los dispositivos deberían consistir en materiales fácilmente asequibles adaptados para proporcionar las propiedades deseables y deberían poder ser fabricados a gran escala.

## 10 Compendio de la invención

Los autores de la presente invención han proporcionado dispositivos fotovoltaicos que presentan muchas propiedades favorables incluyendo alta eficiencia del dispositivo. Bajo radiación solar completa simulada en condiciones AM1.5 se han demostrado eficiencias de conversión de energía récord de hasta un 10,9%.

15 Otras características que se han observado en dispositivos según la invención son, por ejemplo, recogida de carga sorprendentemente eficiente y tensiones de circuito abierto extremadamente altas cercanas a 1,2 V. Estos dispositivos muestran menores pérdidas fundamentales que los dispositivos comparables actualmente en el mercado.

Estas ventajas se han conseguido usando dispositivos fotovoltaicos que comprenden un material poroso, material poroso que comprende un semiconductor que comprende una perovskita que comprende al menos un anión haluro. El semiconductor basado en perovskita puede ser él mismo poroso, o la porosidad puede deberse al soporte del semiconductor de perovskita en una estructura dieléctrica porosa que consiste en un material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV. Así, en algunas realizaciones, el material poroso en el dispositivo fotovoltaico consiste en un semiconductor poroso que es una perovskita porosa, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro. En otras realizaciones, el material poroso comprende una estructura dieléctrica porosa que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie del mismo, revestimiento que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro. También se emplea típicamente un material transportador de carga, que se infiltra en la estructura porosa del material poroso de modo que está en contacto con el semiconductor de perovskita. La perovskita actúa de forma típica como absorbedor de luz, material fotosensible, así como semiconductor transportador de carga. Por tanto, puede hacerse referencia al material que comprende la perovskita como el absorbedor. La nanoestructura porosa del material que comprende perovskita ayuda a retirar rápidamente portadores de carga minoritaria (bien huecos o electrones) del absorbedor de perovskita, de modo que estén presentes en el absorbedor portadores puramente mayoritarios (bien electrones o cargas, respectivamente). Esto supera el problema de cortas distancias de difusión que se producirían si se empleara el semiconductor que comprende perovskita en forma sólida de película delgada.

Los materiales usados en el dispositivo de la invención son asequibles, abundantes y fácilmente disponibles y sorprendentemente los componentes individuales de los dispositivos presentan estabilidad. Además, los procedimientos de producción del dispositivo son adecuados para la producción a gran escala.

Por ejemplo, en algunas realizaciones los autores de la invención han usado una perovskita de haluro organometálico estratificada como absorbedor. La perovskita de haluro organometálico está compuesta típicamente de elementos muy abundantes. Este material puede procesarse desde una solución precursora a través de revestimiento por centrifugación en condiciones ambientales. En una forma de película delgada sólida, este funciona moderadamente bien como una célula solar con una eficiencia máxima de un 2%. Sin embargo, con el fin de superar el problema de las cortas longitudes de difusión, los autores de la invención han creado los materiales compuestos porosos antes citados para eliminar los portadores de carga minoritarios (por ejemplo, huecos) de la capa absorbidora rápidamente, de modo que estén presentes en la capa absorbidora de perovskita los portadores puramente mayoritarios (por ejemplo, electrones). En algunas realizaciones el material poroso es una perovskita mesoporosa, mientras que en otras realizaciones el material poroso comprende una estructura de un material dieléctrico aislante mesoporoso, tal como óxido de aluminio, que seguidamente se reviste con una película de perovskita. En cualquier caso, se realiza un electrodo de perovskita mesoporosa. Esta puede infiltrarse entonces con un material transportador de carga que típicamente es un conductor de huecos tipo p pero podría ser un conductor de electrones tipo n, que actúe llevando los huecos o electrones fotoinducidos, respectivamente, fuera del dispositivo. Esta nueva arquitectura y sistema material tiene una banda prohibida de 1,55 eV y genera hasta 1,1 V de tensión de circuito abierto bajo una radiación solar de  $100\text{mWcm}^{-2}$  en condiciones AM1.5G. La diferencia, que representa las pérdidas fundamentales en la célula solar, es solo de 0,45eV, menor que cualquiera otra tecnología fotovoltaica emergente. La eficiencia de conversión de energía total de 10,9% también es una de las más altas informada, y representa el punto de partida para esta apasionante tecnología. Considerando la pérdida de potencial muy baja de la banda prohibida a la tensión de circuito abierto, este concepto tiene margen para llegar a convertirse en la tecnología solar de bajo coste dominante.

Por consiguiente, la invención proporciona un dispositivo fotovoltaico que comprende un material poroso, material poroso que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde el material poroso:

(a) consiste en un semiconductor poroso que es una perovskita porosa donde la perovskita comprende al menos un anión haluro; o

5 (b) comprende una estructura dieléctrica porosa que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie de dicho material de estructura dieléctrica porosa, revestimiento que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro.

10 De forma típica el material poroso consiste en un semiconductor poroso que es una perovskita porosa donde la perovskita comprende al menos un anión haluro.

Adicionalmente o alternativamente, el material poroso puede comprender una estructura dieléctrica porosa que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie de dicho material de estructura dieléctrica porosa, revestimiento que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro. Típicamente, en tales realizaciones, el semiconductor que comprende la perovskita está dispuesto sobre la superficie de dicho material de estructura dieléctrica porosa. Así, normalmente, el semiconductor que comprende la perovskita está dispuesto sobre las superficies de los poros en el interior de dicho material de estructura dieléctrica porosa.

20 En un modo de realización, el dispositivo fotovoltaico de la invención como se define anteriormente es un dispositivo fotovoltaico que comprende una capa fotoactiva, donde la capa fotoactiva comprende: (a) dicho material poroso; y (b) un material transportador de carga dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso. El material transportador de carga puede ser un conductor de huecos orgánico o inorgánico, un electrolito líquido, o un material transportador de electrones.

25 En otro aspecto, la invención proporciona una capa fotoactiva para un dispositivo fotovoltaico, capa fotoactiva que comprende un material poroso, material poroso que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde el material poroso:

(a) consiste en un semiconductor poroso que es una perovskita porosa donde la perovskita comprende al menos un anión haluro; o

30 (b) comprende una estructura dieléctrica porosa que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie de dicho material de estructura dieléctrica porosa, revestimiento que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro.

### Breve descripción de las figuras

35 La Figura 1a es un diagrama esquemático de una realización del dispositivo fotovoltaico de la invención en el que el material poroso es una perovskita porosa. En esta realización, el semiconductor de perovskita es en sí mismo poroso. En el diagrama mostrado, la perovskita porosa está infiltrada por un transportador de huecos orgánico molecular, Spiro-MeOTAD.

40 La Figura 1b es un diagrama esquemático del dispositivo fotovoltaico de la invención en el que el material poroso comprende un material de estructura dieléctrica porosa (alúmina) y un revestimiento dispuesto sobre la superficie del mismo, revestimiento que comprende un semiconductor de perovskita. En la realización mostrada, la porosidad se debe a la estructura de alúmina, no al semiconductor de perovskita. El material poroso está infiltrado por un transportador de huecos orgánico molecular, Spiro-MeOTAD.

45 La Figura 2 muestra los espectros de absorbancia UV-Vis para un dispositivo montado en una estructura sensibilizada por absorbedor con conductor de huecos: F:SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> compacto/óxido mesoporoso/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>2</sub>/Spiro-OMeTAD sellado usando surlyn y epoxi con luz empapando bajo iluminación simulada AM1.5G durante el tiempo mostrado en la leyenda en horas. En el gráfico la longitud de onda se representa en nm en el eje x y se representa la absorbancia en unidades arbitrarias en el eje y.

50 La Figura 3 muestra las características de corriente-tensión bajo iluminación simulada de 100mWcm<sup>-2</sup> en condiciones AM1.5G (curva superior) y en la oscuridad (curva inferior) de un dispositivo montado en estructura bicapa: F:SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Compacto/K330/Spiro OMeTAD/Ag. En el gráfico la tensión se representa en voltios en el eje x y se representa la densidad de corriente en mAcm<sup>-2</sup> en el eje y.

La Figura 4 muestra las características de corriente-tensión bajo iluminación simulada en condiciones AM1.5G de un dispositivo montado en una estructura de absorbedor mesoporoso con conductor de huecos. F:SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Compacto/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporoso/K330/Spiro OMeTAD/Ag. En el gráfico la tensión se representa en voltios en el eje x y se representa la densidad de corriente en mAcm<sup>-2</sup> en el eje y.

La Figura 5 muestra los espectros de acción de Eficiencia de Conversión de Fotones Incidentes-a-Electrones (IPCE) de un dispositivo montado en una estructura de absorbedor mesoporoso con estructura de dispositivo: F:SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Compacto/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporoso/K330/Spiro OMeTAD/Ag. En el gráfico la longitud de onda se representa en nm en el eje x y se representa la IPCE en el eje y.

- 5 La Figura 6 es un gráfico de la banda prohibida óptica en el eje x frente a la tensión de circuito abierto en el eje y para las “mejores” células solares para la mayoría de tecnologías solares actuales. Todos los datos para células solares de GaAs, Si, CIGS, CdTe, Si nanocristalino (ncSi), Si amorfo (aSi), fotovoltaicas orgánicas de CZTS (OPV) y sensibilizadas con colorante (DSC) se tomaron de Green, M. A., K. Emery, et al. (2012). “Solar cell efficiency tables version 39.” *Progress in Photovoltaics* 20(1): 12-20. La banda prohibida óptica se ha estimado tomando el inicio de la eficiencia de conversión de fotón incidente a electrón, como se describe en [Barkhouse DAR, Gunawan O, Gokmen T, Todorov TK, Mitzi DB. Device characteristics of a 10.1% hydrazineprocessed Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se,S)<sub>4</sub> solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2012; publicado en línea DOI: 10.1002/pip.1160.]

La Figura 7 muestra los espectros de Difracción de rayos X (XRD) de K330 a 35% en volumen en vidrio. Los grados 2-θ están representados en el eje x y el número de recuentos en unidades arbitrarias está representado en el eje y.

- 15 La Figura 8 muestra una imagen SEM en sección transversal de una capa fotoactiva completa; Vidrio-FTO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporoso-K330-espiro-OMeTAD.

La Figura 9(a) muestra los espectros de absorción UV-vis de la gama de perovskitas FOPbI<sub>3y</sub>Br<sub>3(1-y)</sub> y la Figura 9(b) muestra los espectros de fotoluminiscencia en estado estacionario de las mismas muestras.

- 20 La Figura 10(a-c) proporciona diagramas esquemáticos de: (a) la celda unidad ABX<sub>3</sub> de perovskita general; (b) la estructura reticular de perovskita cúbica (la celda unidad se muestra como un cuadrado superpuesto); y (c) la estructura reticular de perovskita tetragonal derivada de la distorsión del octaedro BX<sub>6</sub> (la celda unidad se muestra como el cuadrado superpuesto mayor, y la celda unidad pseudocúbica por la que puede describirse se muestra como el cuadrado superpuesto menor).

- 25 La Figura 10(d) muestra los datos de difracción de rayos X para las perovskitas FOPbI<sub>3y</sub>Br<sub>3(1-y)</sub> para diversos valores de y que varían de 0 a 1. La Figura 10(e) muestra un aumento de la transición entre el pico cúbico (100) y el pico tetragonal (110), que corresponde al pico pseudocúbico (100), cuando el sistema se desplaza de bromuro a yoduro. La Figura 10(f) muestra una representación de la banda prohibida frente al parámetro reticular pseudocúbico calculado.

- 30 La Figura 11(a) muestra las características de corriente-tensión media para un lote de células solares que comprenden óxido de titanio mesoporoso sensibilizado con perovskitas FOPbI<sub>3y</sub>Br<sub>3(1-y)</sub>, con spiro-OMeTAD como el transportador de huecos, medido bajo radiación solar simulada en condiciones AM1.5. La Figura 11(b) muestra una eficiencia cuántica externa normalizada para células representativas, y la Figura 11(c) muestra una representación de los parámetros destacados del dispositivo para el lote, como función de la fracción de yodo, y, en la perovskita FOPbI<sub>3y</sub>Br<sub>3(1-y)</sub>.

### 35 Descripción detallada de la invención

La invención proporciona un dispositivo fotovoltaico que comprende un material poroso, material poroso que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde el material poroso:

- (a) consiste en un semiconductor poroso que es una perovskita porosa donde la perovskita comprende al menos un anión haluro; o
- 40 (b) comprende una estructura dieléctrica porosa que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie de dicho material de estructura dieléctrica porosa, revestimiento que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro.

- 45 En (a), el semiconductor de perovskita es en sí mismo poroso, mientras que en (b) la porosidad es debida al soporte del semiconductor de perovskita en un material de estructura dieléctrica porosa. Realizaciones de estas disposiciones diferentes se muestran esquemáticamente en las Figuras 1a y 1b, respectivamente.

En algunas realizaciones, el material poroso en el dispositivo fotovoltaico (a) consiste en un semiconductor poroso que es una perovskita porosa, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro.

- 50 En otras realizaciones, el material poroso (b) comprende una estructura dieléctrica porosa que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie del material de estructura dieléctrica porosa, revestimiento que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro.

Tal como se usa en el presente documento, el término “poroso” se refiere a un material en el que están dispuestos poros. En un “material de estructura dieléctrica porosa” los poros son volúmenes en la estructura dieléctrica en los

que no hay material de estructura dieléctrica. De igual modo, en un “semiconductor poroso que es una perovskita porosa” los poros son volúmenes en la perovskita en los que no hay material de perovskita. Los poros individuales pueden ser del mismo tamaño o de tamaños diferentes. El tamaño de los poros se define como el “tamaño de poro”. Para 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, siendo el volumen de dicha esfera igual al volumen del poro no esférico.

El término “material dieléctrico”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a material que es un aislante eléctrico o un muy mal conductor de la corriente eléctrica. El término dieléctrico excluye por tanto materiales semiconductores tales como óxido de titanio. El término dieléctrico, tal como se usa en el presente documento, se refiere típicamente a materiales que tienen una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV. (La banda prohibida del óxido de titanio es aproximadamente 3,2 eV).

El experto en la técnica puede medir fácilmente la banda prohibida de un semiconductor, usando procedimientos bien conocidos que no requieren experimentación innecesaria. Por ejemplo, la banda prohibida del semiconductor puede estimarse construyendo un diodo fotovoltaico o célula solar del semiconductor y determinando el espectro de acción fotovoltaica. La energía de fotones monocromáticos a la cual comienza a generarse la fotocorriente por el diodo puede tomarse como la banda prohibida del semiconductor; dicho procedimiento se usó por Barkhouse et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 2012; 20:6-11. Las referencias en el presente documento a la banda prohibida del semiconductor se refieren a la banda prohibida tal como se mide por este procedimiento, es decir, la banda prohibida que se determina registrando el espectro de acción fotovoltaica de un diodo fotovoltaico o célula solar construida a partir del semiconductor y observando la energía de fotones monocromáticos a la cual comienza a generarse fotocorriente.

El término “material de estructura dieléctrica porosa”, tal como se usa en el presente documento, se refiere por tanto a un material dieléctrico que en sí mismo es poroso, y que puede actuar como soporte para otro material tal como dicho revestimiento que comprende dicha perovskita.

En algunas realizaciones de la invención el semiconductor basado en perovskita es en sí mismo poroso. Así, en algunas realizaciones, el material poroso en el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende (a) un semiconductor poroso que es una perovskita porosa. En estas realizaciones de la invención, (a), la porosidad se debe a la propia perovskita que es porosa, no por ejemplo, a la perovskita que está soportada en otro material poroso. Las realizaciones (a) no abarcan por tanto dispositivos en los que no esté presente perovskita porosa, sino únicamente una perovskita no porosa depositada en un material poroso, tal como por ejemplo, óxido de titanio poroso.

Típicamente, en estas realizaciones de la invención, el material poroso consiste en una perovskita, es decir, el material poroso consiste en una perovskita porosa.

El material poroso en el dispositivo fotovoltaico de la invención puede ser mesoporoso. Así, en algunas realizaciones, el material poroso en el dispositivo fotovoltaico de la invención es una perovskita mesoporosa, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro.

El término “meroporoso”, tal como se usa en el presente documento significa que los poros en la estructura porosa son microscópicos y tienen un tamaño que normalmente se mide en nanómetros (nm). El tamaño medio de poro de los poros en una estructura “mesoporosa” puede, por ejemplo, ser cualquiera en el intervalo de 1 nm a 100 nm, o por ejemplo, de 2 nm a 50 nm. Poros individuales pueden ser de diferentes tamaños y pueden ser de diferente forma.

La porosidad de dicho material poroso en el dispositivo fotovoltaico de la invención es típicamente igual o mayor que 50%. La porosidad puede ser, por ejemplo, igual o mayor que 60%, o por ejemplo, igual o mayor que 70%.

Así, en algunas realizaciones, el material poroso en el dispositivo fotovoltaico de la invención consiste en una perovskita porosa, que tiene una porosidad igual o mayor que 50%, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro. La porosidad de la perovskita porosa puede ser, por ejemplo, igual o mayor que 60%, o por ejemplo, igual o mayor que 70%.

Tal como se define anteriormente, un material poroso es un material en el que hay dispuestos poros. El volumen total del material poroso es el volumen del material más el volumen de los poros. El término “porosidad”, tal como se usa en el presente documento, es el porcentaje del volumen total del material que está ocupado por los poros. Así si, por ejemplo, el volumen total del material poroso era de 100 nm<sup>3</sup> y el volumen de los poros era de 70 nm<sup>3</sup>, la porosidad del material sería igual al 70%.

En otras realizaciones, la porosidad se debe al uso de un material de estructura dieléctrica porosa revestido con un semiconductor que comprende una perovskita. En tales realizaciones, el material poroso comprende una estructura dieléctrica porosa que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie de dicho material de estructura dieléctrica porosa, revestimiento que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro. En estas realizaciones, la perovskita puede ser no porosa (puesto que la porosidad está proporcionada de

5 todos modos por el material de estructura dieléctrica porosa). Alternativamente, la perovskita puede tener en sí misma un grado de porosidad. El revestimiento que comprende la perovskita está dispuesto típicamente sobre la superficie del material de estructura dieléctrica porosa. Por consiguiente, como apreciará el experto en la técnica, esto significa que el semiconductor que comprende la perovskita está revestido normalmente sobre las superficies internas de los poros dentro del material de estructura dieléctrica porosa, así como sobre las superficies externas del material de estructura. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 1a. Los poros del material de estructura dieléctrica porosa normalmente no están totalmente llenos por el semiconductor que comprende la perovskita. En vez de esto, el semiconductor está típicamente presente como un revestimiento sobre la superficie interna de los poros. Así, normalmente, el semiconductor que comprende la perovskita está dispuesto sobre las superficies de los poros en el interior del material de estructura dieléctrica porosa.

10 El término "semiconductor" tal como se usa en el presente documento, se refiere a un material con conductividad eléctrica intermedia en magnitud entre la de un conductor y la de un dieléctrico. Las perovskitas usadas en la presente invención son semiconductores. Típicamente, la perovskita usada en la presente invención también es un material fotosensibilizador, es decir, un material que puede llevar a cabo fotogeneración y transporte de carga (electrones o huecos).

15 Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención el semiconductor que comprende la perovskita está dispuesto sobre la superficie de un material de estructura dieléctrica porosa. Así, típicamente, el material poroso comprende una estructura dieléctrica porosa que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie de dicho material de estructura dieléctrica porosa, revestimiento que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro. Típicamente, el revestimiento está dispuesto sobre las superficies de los poros en el interior de dicho material de estructura dieléctrica porosa. Como apreciará el experto en la técnica, el revestimiento puede estar dispuesto sobre las superficies de algunos o de todos los poros del interior de dicho material de estructura dieléctrica. El revestimiento puede consistir en dicho semiconductor que comprende una perovskita. Típicamente, el revestimiento consiste en dicho semiconductor que es una perovskita, es decir, el revestimiento normalmente consiste en dicha perovskita.

El material de estructura dieléctrica tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV.

30 Normalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el material de estructura dieléctrica comprende un óxido de aluminio, circonio, silicio, itrio o iterbio. Por ejemplo, el material de estructura dieléctrica puede comprender óxido de circonio, sílice, alúmina, óxido de iterbio u óxido de itrio; o silicato de alúmina. Con frecuencia, el material de estructura dieléctrica comprende sílice o alúmina. Más típicamente, el material de estructura dieléctrica comprende alúmina porosa.

35 Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el material de estructura dieléctrica es mesoporoso. Así, típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el material de estructura dieléctrica comprende alúmina mesoporosa.

La porosidad de dicho material de estructura dieléctrica normalmente es igual o mayor que 50%. Por ejemplo, la porosidad puede ser aproximadamente 70%. En una realización, la porosidad es igual o mayor que 60%, por ejemplo, igual o mayor que 70%.

40 Normalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el semiconductor que comprende la perovskita es un material fotosensibilizador, es decir, puede llevar a cabo fotogeneración así como transporte de carga (electrones o huecos). Así, típicamente, la perovskita empleada es una que es un material fotosensibilizador. Las perovskitas descritas en el presente documento son materiales fotosensibilizadores así como semiconductores.

45 El término "perovskita", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un material con una estructura cristalina tridimensional relacionada con la de  $\text{CaTiO}_3$  o un material que comprende una capa de material, donde la capa tiene una estructura relacionada con la de  $\text{CaTiO}_3$ . La estructura de  $\text{CaTiO}_3$  puede representarse por la fórmula  $\text{ABX}_3$ , donde A y B son cationes de diferentes tamaños y X es un anión. En la celda 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). El catión A normalmente es mayor que el catión B. El experto en la técnica apreciará que cuando A, B y X se varían, los diferentes tamaños de ion pueden causar que la estructura del material de perovskita se distorsione de la estructura adoptada por  $\text{CaTiO}_3$  a una estructura distorsionada de menor simetría. La simetría también será menor si el material comprende una capa que tiene una estructura relacionada con la de  $\text{CaTiO}_3$ . Son bien conocidos materiales que comprenden una capa de material de perovskita. Por ejemplo, la estructura de materiales que adoptan la estructura tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  comprende una capa de material de perovskita. El experto en la técnica apreciará que un material de perovskita puede estar representado por la fórmula  $[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3$ , en la que [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 A pueden distribuirse sobre los sitios de A de una forma ordenada o desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un catión B, los diferentes cationes B pueden distribuirse sobre los sitios de B de una forma ordenada o desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un anión X, los diferentes aniones X pueden distribuirse sobre los sitios de X de una forma ordenada o desordenada. La simetría de una perovskita que comprende más de un catión A, más de un catión

B o más de un anión X, será menor que la de  $\text{CaTiO}_3$ .

La perovskita empleada en el dispositivo fotovoltaico de la invención típicamente tiene una banda prohibida igual o menor que 2,8 eV. En algunas realizaciones, la banda prohibida de la perovskita es menor o igual que 2,5 eV. La banda puede ser, por ejemplo, menor o igual que 2,3 eV, o por ejemplo, menor o igual que 2,0 eV.

- 5 Normalmente, la banda es al menos 0,5 eV. Así, la banda prohibida de la perovskita puede variar de 0,5 eV a 2,8 eV. En algunas realizaciones, varía de 0,5 eV a 2,5 eV, o por ejemplo, de 0,5 eV a 2,3 eV. La banda prohibida de la perovskita puede variar, por ejemplo, de 0,5 eV a 2,0 eV. En algunas realizaciones, la banda prohibida de la perovskita varía de 1,0 eV a 3,0 eV, o por ejemplo, de 1,0 eV a 2,8 eV. En algunas realizaciones, varía de 1,0 eV a 2,5 eV, o por ejemplo, de 1,0 eV a 2,3 eV. La banda prohibida del semiconductor de perovskita puede variar, por ejemplo, de 1,0 eV a 2,0 eV.

La banda prohibida de la perovskita varía más típicamente de 1,2 eV a 1,8 eV. Las bandas prohibidas de semiconductores de perovskita de haluro organometálico, por ejemplo, están típicamente en este intervalo y pueden, por ejemplo, ser de aproximadamente 1,5 eV o aproximadamente 1,6 eV. Así, en una realización, la banda prohibida de la perovskita varía de 1,3 eV a 1,7 eV.

- 15 Como apreciará un experto en la técnica, la perovskita puede ser una perovskita que actúe como un semiconductor transportador de electrones, tipo n cuando es fotodopada. Alternativamente, puede ser una perovskita que actúe como un semiconductor transportador de huecos tipo p cuando es fotodopada. Así, la perovskita puede ser tipo n o tipo p, o puede ser un semiconductor intrínseco. Típicamente, la perovskita empleada es una que actúe como un semiconductor transportador de electrones tipo n cuando es fotodopada.

- 20 El dispositivo fotovoltaico de la invención comprende además un material transportador de carga dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso. El material transportador de carga puede ser un material transportador de huecos o un material transportador de electrones. Como apreciará un experto en la técnica, cuando la perovskita es un semiconductor intrínseco el material transportador de carga puede ser un material transportador de huecos o un material transportador de electrones. No obstante, cuando la perovskita es un semiconductor tipo n, el material transportador de carga es típicamente un material transportador de huecos. Además, cuando la perovskita es un semiconductor tipo p, el material transportador de carga es típicamente un material transportador de electrones.

En el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita comprende al menos un anión haluro.

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, un anión cloruro, un anión bromuro, un anión yoduro o un anión astaturo.

- 30 El término "anión calcogenuro" tal como se usa en el presente 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, un anión sulfuro, un anión selenuro o un anión telururo.

En el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita comprende con frecuencia un primer catión, un segundo catión y dicho al menos un anión haluro.

- 35 Como apreciará un experto en la técnica, la perovskita puede comprender otros cationes u otros aniones. Por ejemplo, la perovskita puede comprender dos, tres o cuatro primeros cationes diferentes; dos, tres o cuatro segundos cationes diferentes; o dos, tres o cuatro aniones diferentes.

Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el segundo catión en la perovskita es un catión metálico. Más típicamente, el segundo catión es un catión metálico divalente. Por ejemplo, el segundo catión puede seleccionarse de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$ . Normalmente, el segundo catión está seleccionado de  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ .

- 40 En el dispositivo fotovoltaico de la invención, el primer catión en la perovskita es normalmente un catión orgánico.

El término "catión orgánico" se refiere a un catión que comprende carbono. El catión puede comprender otros elementos, por ejemplo, el catión puede comprender hidrógeno, nitrógeno u oxígeno.

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

$\text{R}_1$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido, arilo no sustituido o sustituido;

$\text{R}_2$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;

$\text{R}_3$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; y

- 50  $\text{R}_4$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido.

Tal como se usa en el presente documento, un grupo alquilo puede ser un radical saturado de cadena lineal o ramificada sustituido o no sustituido, con frecuencia un radical saturado de cadena lineal sustituido o no sustituido, más frecuentemente un radical saturado de cadena lineal no sustituido. Un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> es un radical hidrocarbonado saturado de cadena lineal o ramificada no sustituido o sustituido. Típicamente, es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, t-butilo, s-butilo o n-butilo.

Cuando un grupo alquilo está sustituido, típicamente tiene uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido, o arilo sustituido o no sustituido (como se define en el presente documento), ciano, amino, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, dialquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, acilamido, hidroxilo, oxo, halo, carboxi, éster, acilo, aciloxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, ariloxi, haloalquilo, ácido sulfónico, sulfhidrilo (es decir, tiol, -SH), alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, ariltio, sulfonilo, ácido fosfórico, éster fosfato, ácido fosfónico y éster fosfonato. Ejemplos de grupos alquilo incluyen grupos haloalquilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, alcoxialquilo y alcarilo. El término alcarilo, tal como se usa en el presente documento, pertenece a un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> en el que al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado con un grupo arilo. Ejemplos de tales grupos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, bencilo (fenilmetilo, PhCH<sub>2</sub>-), benzhidrilo (Ph<sub>2</sub>CH-), tritilo (trifenilmetilo, Ph<sub>3</sub>C-), fenetilo (feniletilo, Ph-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), estirilo (Ph-CH=CH-), cinnamilo (Ph-CH=CH-CH<sub>2</sub>-).

Típicamente, un grupo alquilo sustituido tiene 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, preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono en la porción de anillo. Ejemplos incluyen grupos fenilo, naftilo, indenilo e indanilo. Un grupo arilo está no sustituido o sustituido. Cuando un grupo arilo como se ha definido antes está sustituido, este típicamente tiene uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que no está sustituido (para formar un grupo aralquilo), arilo que no está sustituido, ciano, amino, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, dialquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, acilamido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, acilo, aciloxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, ariloxi, haloalquilo, sulfhidrilo (es decir, tiol, -SH), alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, ariltio, ácido sulfónico, ácido fosfórico, éster fosfato, ácido fosfónico y éster fosfonato y sulfonilo. Típicamente este tiene 0, 1, 2 o 3 sustituyentes. Un grupo arilo sustituido puede estar sustituido en dos posiciones con un único grupo alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o con un grupo bidentado representado por la fórmula -X-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), o -X-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-X-, donde X está seleccionado de O, S y NR, y donde R es H, arilo o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Así, un grupo arilo sustituido puede ser un grupo arilo condensado con un grupo cicloalquilo o con un grupo heterocíclico. Los átomos de anillo de un grupo arilo pueden incluir uno o más heteroátomos (como en el grupo heteroarilo). Dicho 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 porción de anillo que incluye uno o más heteroátomos. En general es un anillo de 5 o 6 miembros, que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de O, S, N, P, Se y Si. Este puede contener, por ejemplo, 1, 2 o 3 heteroátomos. Ejemplos de grupos heteroarilo incluyen piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, furanilo, tienilo, pirazolidinilo, pirrolilo, oxazolilo, oxadiazolilo, isoxazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, quinolilo e isoquinolilo. Un grupo heteroarilo puede ser no sustituido o sustituido, por ejemplo, como se especifica antes para arilo. Típicamente, este tiene 0, 1, 2 o 3 sustituyentes.

Principalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, R<sub>1</sub> en el catión orgánico es hidrógeno, metilo o etilo, R<sub>2</sub> es hidrógeno, metilo o etilo, R<sub>3</sub> es hidrógeno, metilo o etilo, y R<sub>4</sub> es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo R<sub>1</sub> puede ser hidrógeno o metilo, R<sub>2</sub> puede ser hidrógeno o metilo, R<sub>3</sub> puede ser hidrógeno o metilo, y R<sub>4</sub> puede ser hidrógeno o metilo.

Alternativamente, el catión orgánico puede tener la fórmula (R<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, en la que: R<sub>5</sub> es hidrógeno, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido. Por ejemplo, R<sub>5</sub> puede ser metilo o etilo. Típicamente, R<sub>5</sub> es metilo.

En algunas realizaciones, el catión orgánico tiene la fórmula (R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>N=CH-NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>)<sup>+</sup>, en la que: R<sub>5</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; R<sub>6</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; R<sub>7</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; y R<sub>8</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido.

Típicamente, R<sub>5</sub> en el catión orgánico es hidrógeno, metilo o etilo, R<sub>6</sub> es hidrógeno, metilo o etilo, R<sub>7</sub> es hidrógeno, metilo o etilo, y R<sub>8</sub> es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo, R<sub>5</sub> puede ser hidrógeno o metilo, R<sub>6</sub> puede ser hidrógeno o metilo, R<sub>7</sub> puede ser hidrógeno o metilo, y R<sub>8</sub> puede ser hidrógeno o metilo.

El catión orgánico puede tener, por ejemplo, la fórmula (H<sub>2</sub>N=CH-NH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>.

En una realización, la perovskita es una perovskita de anión mixto que comprende un primer catión, un segundo catión y dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro, con la condición de que al menos uno de los aniones sea un anión haluro. Por ejemplo, la perovskita de anión mixto puede comprender dos aniones diferentes y, por ejemplo, los aniones pueden ser un anión haluro y un anión calcogenuro, o dos aniones haluro diferentes. Los cationes primero y segundo pueden ser como se define con más detalle antes en el presente documento. Así, el primer catión puede ser un catión orgánico, que puede ser como se define con más

detalle en el presente documento. Por ejemplo, puede ser un catión de fórmula  $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ , o fórmula  $(R_5NH_3)^+$ , como se define anteriormente. Alternativamente, el catión orgánico puede ser un catión de fórmula  $[R_5R_6N=CH-NR_7R_8]^+$  como se define anteriormente. El segundo catión puede ser un catión metálico divalente. Por ejemplo, el segundo catión puede seleccionarse de  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$ , y  $Eu^{2+}$ . Normalmente, el segundo catión está seleccionado de  $Sn^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ .

En el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita normalmente es una perovskita de haluro mixto, en la que dichos dos o más aniones diferentes son dos o más aniones haluro diferentes. Típicamente, hay dos o tres aniones haluro, más típicamente, dos aniones haluro diferentes. Normalmente, los aniones haluro están seleccionados de fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, por ejemplo, cloruro, bromuro y yoduro.

Con frecuencia, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita es un compuesto de perovskita de la fórmula (I):



en la que:

[A] es al menos un catión orgánico;

[B] es al menos un catión metálico; y

[X] es dicho al menos un anión,

con la condición de que el compuesto de perovskita comprenda al menos un anión haluro.

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

Los cationes orgánico y metálico pueden ser como se define con más detalle antes en el presente documento. Así, los cationes orgánicos pueden seleccionarse de cationes de fórmula  $(R_1R_2R_3R_4N)^+$  y cationes de fórmula  $(R_5NH_3)^+$ , como se define anteriormente. Los cationes metálicos pueden seleccionarse de cationes metálicos divalentes. Por ejemplo, los cationes metálicos pueden seleccionarse de  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$  y  $Eu^{2+}$ . Normalmente, el catión metálico es  $Sn^{2+}$  o  $Pb^{2+}$ .

El catión orgánico puede seleccionarse, por ejemplo, de cationes de fórmula  $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ , y cationes de fórmula  $(H_2N=CH-NH_2)^+$ , como se define anteriormente. Los cationes metálicos pueden seleccionarse de cationes metálicos divalentes. Por ejemplo, los cationes metálicos pueden seleccionarse de  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$  y  $Eu^{2+}$ . Normalmente, el catión metálico es  $Sn^{2+}$  o  $Pb^{2+}$ .

Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, [X] en la fórmula (I) es dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro, con la condición de que el compuesto de perovskita comprenda al menos un anión haluro. Más típicamente, [X] es dos o más aniones haluro diferentes.

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



en la que:

A es un catión orgánico;

B es un catión metálico; y

[X] es al menos un anión,

con la condición de que el compuesto de perovskita comprenda al menos un anión haluro.

Con frecuencia, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, [X] en la fórmula (IA) es dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro, con la condición de que el compuesto de perovskita comprenda al menos un anión haluro. Normalmente, [X] es dos o más aniones haluro diferentes. Preferiblemente, [X] es dos o tres aniones haluro diferentes. Más preferiblemente, [X] es dos aniones haluro diferentes. En otra realización, [X] es tres aniones haluro diferentes.

Los cationes orgánico y metálico pueden ser como se define con más detalle antes en el presente documento. Así, el catión orgánico puede seleccionarse de cationes de fórmula  $(R_1R_2R_3R_4N)^+$  y cationes de fórmula  $(R_5NH_3)^+$ , como se define anteriormente. El catión metálico puede ser un catión metálico divalente. Por ejemplo, el catión metálico

puede seleccionarse de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$ . Normalmente, el catión metálico es  $\text{Sn}^{2+}$  o  $\text{Pb}^{2+}$ .

5 El catión orgánico puede seleccionarse, por ejemplo, de cationes de fórmula  $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ , y cationes de fórmula  $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$ , como se define anteriormente. El catión metálico puede ser un catión metálico divalente. Por ejemplo, el catión metálico puede seleccionarse de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ , y  $\text{Eu}^{2+}$ . Normalmente, el catión metálico es  $\text{Sn}^{2+}$  o  $\text{Pb}^{2+}$ .

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



10 en la que:

A es un catión orgánico;

B es un catión metálico;

X es un primer anión haluro;

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

15 y varía de 0,05 a 2,95.

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

De nuevo, cationes orgánico y metálico pueden ser como se define con más detalle antes en el presente documento. Así, el catión orgánico puede seleccionarse de cationes de fórmula  $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$  o, más típicamente, un catión de fórmula  $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$ , como se define anteriormente. El catión metálico puede ser un catión metálico divalente. Por ejemplo, el catión metálico puede seleccionarse de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ , y  $\text{Eu}^{2+}$ . Normalmente, el catión metálico es  $\text{Sn}^{2+}$  o  $\text{Pb}^{2+}$ .

En algunas realizaciones, la perovskita es un compuesto de perovskita de la fórmula (IIa):



en la que:

25 A es un catión orgánico de la fórmula  $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ , en la que:  $\text{R}_5$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido;  $\text{R}_6$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido;  $\text{R}_7$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; y  $\text{R}_8$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido;

B es un catión metálico;

30 X es un primer anión haluro;

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

z es mayor que 0 y menor que 1.

Normalmente, z varía de 0,05 a 0,95.

35 Normalmente, 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 z puede ser un intervalo de uno cualquiera de estos valores (por ejemplo, de 0,2 a 0,7, o de 0,1 a 0,8).

Típicamente, X es un anión haluro y X' es un anión calcogenuro, o X y X' son dos aniones haluro diferentes. Normalmente, 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.

40 Normalmente, B es un catión metálico divalente. Por ejemplo, B puede ser un catión metálico divalente seleccionado de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$ . Normalmente, B es un catión metálico divalente seleccionado de  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . Por ejemplo, B puede ser  $\text{Pb}^{2+}$ .

El catión orgánico puede ser, por ejemplo  $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ , donde:  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  y  $\text{R}_8$  están seleccionados independientemente de hidrógeno y alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  no sustituido o sustituido. Por ejemplo, el catión orgánico puede ser  $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$ .

45 Con frecuencia, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, las perovskitas están seleccionadas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrI<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbIBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbICl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCIBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Cl, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBrI<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBrCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Br, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnIBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnICl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>I, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnCIBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>2</sub>Cl y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Cl. Por ejemplo, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, las perovskitas están seleccionadas de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrI<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbIBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbICl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCIBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Cl, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBrI<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBrCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Br, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnIBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnICl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>I, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnCIBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>2</sub>Cl y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Cl. Típicamente, la perovskita está seleccionada de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrI<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbIBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbICl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCIBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Cl, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Br, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnICl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>I, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>2</sub>Cl y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Cl. Más típicamente, la perovskita está seleccionada de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrI<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbIBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbICl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCIBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Cl, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Br, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>I y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Cl. Normalmente, la perovskita está seleccionada de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrI<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbIBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbICl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Br y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Cl.

En algunas realizaciones, la perovskita puede ser una perovskita de fórmula (H<sub>2</sub>N=CH-NH<sub>2</sub>)PbI<sub>3z</sub>Br<sub>3(1-z)</sub>, en la que z es un número entero mayor que 0 o menor que 1. z puede ser como se ha definido antes con más detalle en el presente documento.

El dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender dicha perovskita y una perovskita de anión simple, por ejemplo en una mezcla, en la que dicha perovskita de anión simple comprende un primer catión, un segundo catión y un anión seleccionado de aniones haluro y aniones calcogenuro; donde los cationes primero y segundo son como se define en el presente documento para dicha perovskita de anión mixto. Por ejemplo, el dispositivo fotovoltaico puede comprender: CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbICl<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbICl<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrCl<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>; o CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrCl<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>.

El dispositivo fotovoltaico puede comprender una perovskita de fórmula (H<sub>2</sub>N=CH-NH<sub>2</sub>)PbI<sub>3z</sub>Br<sub>3(1-z)</sub>, en la que z es como se define en el presente documento, y una perovskita de anión simple tal como (H<sub>2</sub>N=CH-NH<sub>2</sub>)PbI<sub>3</sub> o (H<sub>2</sub>N=CH-NH<sub>2</sub>)PbBr<sub>3</sub>.

Alternativamente, el dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender más de una perovskita, donde cada perovskita es una perovskita de anión mixto, y donde dicha perovskita de anión mixto es como se define en el presente documento. Por ejemplo, el dispositivo fotovoltaico puede comprender dos o tres de tales perovskitas. El dispositivo fotovoltaico de la invención puede, por ejemplo, comprender dos perovskitas donde ambas perovskitas son perovskita de anión mixto. Por ejemplo, el dispositivo fotovoltaico puede comprender: CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbICl<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbIBr<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbICl<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrI<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrCl<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbIBr<sub>2</sub>; o CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrCl<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbIBr<sub>2</sub>.

El dispositivo fotovoltaico puede comprender dos perovskitas diferentes, donde cada perovskita es una perovskita de fórmula (H<sub>2</sub>N=CH-NH<sub>2</sub>)PbI<sub>3z</sub>Br<sub>3(1-z)</sub>, en la que z es como se define en el presente documento.

En algunas realizaciones del dispositivo fotovoltaico de la invención, cuando [B] es un catión metálico simple que es Pb<sup>2+</sup>, uno de dichos dos o más aniones haluro diferentes es yoduro o fluoruro; y cuando [B] es un catión metálico simple que es Sn<sup>2+</sup> uno de dichos dos o más aniones haluro diferentes es fluoruro. Normalmente, en algunas realizaciones del dispositivo fotovoltaico de la invención, uno de dichos dos o más aniones haluro diferentes es yoduro o fluoruro. Típicamente, en algunas realizaciones del dispositivo fotovoltaico de la invención, uno de dichos dos o más aniones haluro diferentes es yoduro y otro de dichos dos o más aniones haluro diferentes es 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, 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 (b) uno de dichos dos o más aniones diferentes es yoduro y otro de dichos dos o más aniones diferentes es fluoruro o cloruro. Típicamente, [X] es dos aniones haluro diferentes X y X'. Con frecuencia, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, dicho catión metálico divalente es Sn<sup>2+</sup>. Alternativamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, dicho catión metálico divalente es Pb<sup>2+</sup>.

Normalmente, el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende un material transportador de carga dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso, donde el material transportador de carga es un material transportador de electrones o un material transportador de huecos.

Como apreciará un experto en la técnica, cuando la perovskita es un semiconductor intrínseco el material transportador de carga puede ser un material transportador de huecos o un material transportador de electrones. No obstante, cuando la perovskita es un semiconductor tipo n, el material transportador de carga es típicamente un material transportador de huecos. Además, cuando la perovskita es un semiconductor tipo p, el material transportador de carga es típicamente un material transportador de electrones. Pueden emplearse cualquier material transportador de huecos o material transportador de electrones adecuados. El material transportador de carga puede ser un electrolito líquido.

Típicamente, el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende además un material transportador de huecos. El material transportador de huecos puede comprender un material transportador de huecos orgánico. Por ejemplo, el material transportador de huecos puede ser un transportador huecos polimérico o molecular.

El material transportador de huecos en el dispositivo fotovoltaico de la invención puede ser cualquier material semiconductor tipo p o transportador de huecos adecuado. El material transportador de huecos normalmente es un material transportador de estado sólido o un electrolito líquido. Con frecuencia, el material transportador de huecos puede comprender spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetraquis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-spirobifluoreno)), 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-TF-SI (1-hexil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida), Li-TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio) o tBP (terc-butilpiridina). Por ejemplo, el material transportador de huecos puede ser HTM-TFSI o spiro-OMeTAD. Preferiblemente, el material transportador de huecos es spiro-OMeTAD. Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el material transportador de huecos es un conductor de huecos molecular. Normalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el material transportador de huecos está seleccionado de spiro-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT y PVK. Más típicamente, el material transportador de huecos es spiro-OMeTAD.

Alternativamente, el material transportador de huecos puede ser un transportador de huecos inorgánico, por ejemplo, el material transportador de huecos seleccionado de CuI, CuBr, CuSCN, Cu<sub>2</sub>O, CuO o selenuro de cobre e indio (CIS).

El material transportador de carga en el dispositivo fotovoltaico de la invención puede ser un material transportador de electrones. Puede emplearse cualquier material transportador de electrones adecuado. Por ejemplo, el material transportador de electrones puede comprender un material transportador de electrones orgánico. El material transportador de electrones puede comprender, por ejemplo, un fullereno o perileno, o P(NDI20D-T2). P(NDI20D-T2) se describe en Yan et al., Nature, Vol 457, 5, Febrero de 2009, páginas 679-687.

En algunas realizaciones, la perovskita del material poroso es una primera perovskita, y el material transportador de carga comprende una segunda perovskita, donde las perovskitas primera y segunda son iguales o distintas.

Como se ha descrito antes, la primera perovskita puede tener una banda prohibida igual o menor que 2,8 eV. El experto en la técnica apreciará que, cuando la primera perovskita tiene una banda prohibida igual o menor que 2,8 eV, la segunda perovskita no es necesariamente una perovskita que tenga una banda prohibida igual o menor que 2,8 eV. Así, la segunda perovskita puede tener una banda prohibida igual o menor que 2,8 eV o, en algunas realizaciones, la segunda perovskita puede tener una banda prohibida mayor que 2,8 eV.

El experto en la técnica apreciará también que, normalmente, o bien (i) la primera perovskita es un material tipo n y la segunda perovskita es un material tipo p, o (ii) la primera perovskita es un material tipo p y la segunda perovskita es un material tipo n. El experto en la técnica apreciará también que puede usarse la adición de un agente dopante a una perovskita para controlar las propiedades de transferencia de carga de dicha perovskita. Así, por ejemplo, una perovskita que es un material intrínseco puede estar dopada para formar un material tipo n o tipo p. Por consiguiente, la primera perovskita y/o segunda perovskita puede comprender uno o más agentes dopantes. Típicamente, el agente dopante es un elemento dopante.

La adición de diferentes agentes dopantes a diferentes muestras del mismo material puede dar lugar a diferentes muestras que tienen diferentes propiedades de transferencia de carga. Por ejemplo, la adición de un agente dopante a una primera muestra de material de perovskita puede dar lugar a que la primera muestra se convierta en un material tipo n, mientras que la adición de un agente dopante diferente a una segunda muestra del mismo material de perovskita puede dar lugar a que la segunda muestra se convierta en un material tipo p.

En algunas realizaciones del dispositivo fotovoltaico de la invención, las perovskitas primera y segunda pueden ser la misma.

Alternativamente, las perovskitas primera y segunda pueden ser diferentes. Cuando las perovskitas primera y segunda son diferentes, al menos una de las perovskitas primera y segunda puede comprender un agente dopante. La primera perovskita puede comprender, por ejemplo, un agente dopante que no esté presente en la segunda perovskita. Adicionalmente o alternativamente, la segunda perovskita puede comprender, por ejemplo, un agente dopante que no esté presente en la primera perovskita. Así, la diferencia entre las perovskitas primera y segunda puede ser la presencia o ausencia de un agente dopante, o puede ser el uso de un agente dopante diferente en cada perovskita. Alternativamente, las perovskitas primera y segunda pueden comprender el mismo agente dopante. Así, la diferencia entre las perovskitas primera y segunda puede no radicar en el agente dopante sino que la diferencia puede radicar en la estructura global de las perovskitas primera y segunda. En otras palabras, las perovskitas primera y segunda pueden ser compuestos de perovskita diferentes.

En una realización, cuando el material transportador de carga es un material transportador de huecos, la perovskita del material poroso es una primera perovskita, y el material transportador de huecos comprende una segunda perovskita, donde las perovskitas primera y segunda son iguales o distintas.

Igualmente, cuando el material transportador de carga es un material transportador de electrones, la perovskita del material poroso es una primera perovskita, y el material transportador de electrones comprende una segunda perovskita, donde las perovskitas primera y segunda son iguales o distintas.

Normalmente, la primera perovskita es una perovskita como se define antes en el presente documento.

Típicamente, las perovskitas primera y segunda son diferentes.

Normalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la segunda perovskita es una perovskita que comprende con frecuencia un primer catión, un segundo catión y dicho al menos un anión.

- 5 En algunas realizaciones, la segunda perovskita es un compuesto de perovskita de la fórmula (IB):



en la que:

[A] es al menos un catión orgánico o al menos un catión metálico del grupo I;

[B] es al menos un catión metálico; y

- 10 [X] es al menos un anión.

Como apreciará el experto, [A] puede comprender Cs<sup>+</sup>.

Normalmente, [B] comprende Pb<sup>2+</sup> o Sn<sup>2+</sup>. Más típicamente, [B] comprende Pb<sup>2+</sup>.

Típicamente, [X] comprende un anión haluro o una pluralidad de aniones haluro diferentes.

Normalmente, [X] comprende I<sup>-</sup>.

- 15 En algunas realizaciones, [X] es dos o más aniones diferentes, por ejemplo, dos o más aniones haluro diferentes. Por ejemplo, [X] puede comprender I<sup>-</sup> y F<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> y Br<sup>-</sup> o I<sup>-</sup> y Cr<sup>-</sup>.

Normalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el compuesto de perovskita de fórmula IB es CsPbI<sub>3</sub> o CsSnI<sub>3</sub>. Por ejemplo, el compuesto de perovskita de fórmula (IB) puede ser CsPbI<sub>3</sub>.

- 20 Alternativamente, el compuesto de perovskita de fórmula (IB) puede ser CsPbI<sub>2</sub>Cl, CsPbICl<sub>2</sub>, CsPbI<sub>2</sub>F, CsPbIF<sub>2</sub>, CsPbI<sub>2</sub>Br, CsPbIBr<sub>2</sub>, CsSnI<sub>2</sub>Cl, CsSnICl<sub>2</sub>, CsSnI<sub>2</sub>F, CsSnIF<sub>2</sub>, CsSnI<sub>2</sub>Br o CsSnIBr<sub>2</sub>. Por ejemplo, el compuesto de perovskita de fórmula (IB) puede ser CsPbI<sub>2</sub>Cl o CsPbICl<sub>2</sub>. Típicamente, el compuesto de perovskita de fórmula (IB) es CsPbICl<sub>2</sub>.

- 25 En el compuesto de perovskita de fórmula (IB): [X] puede ser uno, dos o más aniones diferentes como se define en el presente documento, por ejemplo, dos o más aniones diferentes como se define en el presente documento para la primera perovskita; [A] normalmente comprende un catión orgánico como se define en el presente documento, como antes para la primera perovskita; y [B] comprende típicamente un catión metálico como se define en el presente documento. El catión metálico puede estar definido como antes en el presente documento para la primera perovskita.

- 30 En algunas realizaciones, la segunda perovskita es una perovskita como se define para la primera perovskita antes en el presente documento. De nuevo, la segunda perovskita puede ser la misma que o diferente de la primera perovskita, típicamente es diferente.

- 35 Típicamente, el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende una capa que comprende dicho material poroso. Típicamente, el material transportador de carga, cuando está presente, está dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso. Así, cuando el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende una capa que comprende dicho material poroso, la capa normalmente comprende además dicho material transportador de huecos, en el interior de poros del material poroso.

Típicamente, el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende una capa fotoactiva, donde la capa fotoactiva comprende: dicho material poroso. Normalmente, la capa fotoactiva comprende: dicho material poroso; y un material transportador de carga dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso.

- 40 El material transportador de carga en la capa fotoactiva puede ser como se define con más detalle antes en el presente documento.

El término "capa fotoactiva", tal como se usa en el presente documento, se refiere a una capa en el dispositivo fotovoltaico que comprende un material que (i) absorbe luz, que puede generar entonces portadores de carga libre: o (ii) acepta carga, tanto electrones como huecos, que puede recombinarse seguidamente y emitir luz.

- 45 Normalmente, la capa fotoactiva comprende una capa que comprende dicho material poroso, donde dicho material transportador de carga está dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso.

Más típicamente, la capa fotoactiva comprende una capa que comprende dicho material transportador de carga

dispuesto en una capa que comprende dicho material poroso, y dicho material transportador de carga también está dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso.

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

un primer electrodo;

- 5 un segundo electrodo; y dispuesta entre los electrodos primero y segundo;  
dicha capa fotoactiva.

Los electrodos primero y segundo son un ánodo y un cátodo, y normalmente uno o ambos del ánodo y el cátodo es transparente para permitir la entrada de luz. La elección de los electrodos primero y segundo de los dispositivos fotovoltaicos de la presente invención puede depender del tipo de estructura. Típicamente, la primera capa del dispositivo está depositada sobre el primer electrodo que comprende óxido de estaño, más típicamente sobre un ánodo de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), que normalmente es un material transparente o semitransparente. Así, el primer electrodo es normalmente transparente y típicamente comprende óxido de estaño, más típicamente, óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Normalmente, el grosor del primer electrodo varía de 200 nm a 600 nm, más típicamente de 300 a 500 nm. Por ejemplo, el grosor puede ser 400 nm. Típicamente, se reviste FTO sobre una hoja de vidrio. Normalmente, el segundo electrodo comprende un metal con alta función de trabajo, por ejemplo, oro, plata, níquel, paladio o platino, y típicamente plata. Normalmente, el grosor del segundo electrodo varía de 50 nm a 250 nm, más típicamente de 100 a 200 nm. Por ejemplo, el grosor del segundo electrodo puede ser 150 nm.

20 Tal como se usa en el presente documento, el término "grosor" se refiere al grosor medio de un componente de un dispositivo fotovoltaico.

Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el grosor de la capa fotoactiva varía de 100 nm a 3000 nm, por ejemplo, de 200 nm a 1000 nm, o por ejemplo, el grosor puede variar de 400 nm a 800 nm. Con frecuencia, el grosor de la capa fotoactiva varía de 400 nm a 600 nm. Normalmente, el grosor es de aproximadamente 500 nm.

Normalmente, el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende:

- 25 un primer electrodo;

un segundo electrodo; y dispuesta entre los electrodos primero y segundo;

(a) dicha capa fotoactiva; y

(b) una capa compacta que comprende un óxido metálico.

30 Como apreciará el experto en la técnica, cuando el semiconductor de perovskita es de tipo n (por ejemplo, una perovskita tipo n, o una perovskita que actúe como material transportador de electrones tipo n cuando esté fotodopado), se usará también una capa compacta tipo n. Por otro lado, cuando el semiconductor es perovskita tipo p (por ejemplo, una perovskita tipo p, o una perovskita que actúe como material transportador de huecos tipo p cuando esté fotodopado), la capa compacta será tipo p. Ejemplos de semiconductores tipo n que pueden usarse en la capa compacta incluyen óxidos de titanio, estaño, cinc, galio, niobio, tántalo, neodimio, paladio y cadmio y sulfuros de cinc o cadmio. Ejemplos de semiconductores tipo p que pueden usarse en la capa compacta incluyen óxidos de níquel, vanadio o cobre. Ejemplos de materiales que podrían usarse como una capa compacta cuando el semiconductor de perovskita es tipo p, son óxidos de molibdeno y tungsteno.

40 Normalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la capa compacta es una capa compacta de un semiconductor tipo n. Normalmente, la capa compacta comprende un óxido de titanio, estaño, cinc, galio, niobio, tántalo, tungsteno, indio, neodimio, paladio o cadmio, o un sulfuro de cinc o cadmio. Más típicamente, la capa compacta comprende  $TiO_2$ . Normalmente, la capa compacta tiene un grosor de 50 nm a 200 nm, típicamente un grosor de aproximadamente 100 nm.

45 El dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender además una capa adicional, dispuesta entre la capa compacta y la capa fotoactiva, capa adicional que comprende un óxido metálico o un calcogenuro metálico que es el mismo o distinto del óxido metálico o calcogenuro metálico empleado en la capa compacta. La capa adicional puede comprender, por ejemplo, alúmina, óxido de magnesio, sulfuro de cadmio, óxido de itrio o dióxido de silicio.

50 Normalmente, el dispositivo fotovoltaico de la invención está seleccionado de un dispositivo fotovoltaico; un fotodiodo; un fototransmisor; un fotomultiplicador; un fotoresistor; un detector sensible a la luz; un triodo de estado sólido; un electrodo de batería; un dispositivo emisor de luz; un diodo emisor de luz; una célula solar; un láser; y un láser de inyección de diodo.

En una realización preferente, el dispositivo fotovoltaico de la invención es una célula solar.

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

un primer electrodo;

un segundo electrodo; y dispuesta entre los electrodos primero y segundo;

una capa fotoactiva;

- 5 donde la capa fotoactiva comprende un material transportador de carga y una capa de un semiconductor poroso que es una perovskita porosa, donde la perovskita porosa es un material fotosensibilizador, y donde el material transportador de carga está dispuesto en el interior de poros de dicha perovskita porosa.

donde la perovskita es un compuesto de perovskita de la fórmula (I):



- 10 en la que:

[A] es al menos un catión orgánico;

[B] es al menos un catión metálico; y

[X] es al menos un anión haluro.

- 15 Los cationes orgánico y metálico pueden ser como se define con más detalle antes en el presente documento. Así, los cationes orgánicos pueden seleccionarse de cationes de fórmula  $(R_1R_2R_3R_4N)^+$  y cationes de fórmula  $(R_5NH_3)^+$ , como se define anteriormente. Los cationes metálicos pueden seleccionarse de cationes metálicos divalentes. Por ejemplo, los cationes metálicos pueden seleccionarse de  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$  y  $Eu^{2+}$ . El catión metálico en algunas realizaciones comprende un catión de estaño, un catión de plomo o un catión de cobre, o más preferiblemente un catión de estaño o un catión de plomo. Normalmente, el catión metálico es  $Sn^{2+}$  o  $Pb^{2+}$ .
- 20

- El catión orgánico puede seleccionarse, por ejemplo, de cationes de fórmula  $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ , y cationes de fórmula  $(H_2N=CH-NH_2)^+$ , como se define anteriormente. Los cationes metálicos pueden seleccionarse de cationes metálicos divalentes. Por ejemplo, los cationes metálicos pueden seleccionarse de  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$  y  $Eu^{2+}$ . El catión metálico en algunas realizaciones comprende un catión de estaño, un catión de plomo o un catión de cobre, o más preferiblemente un catión de estaño o un catión de plomo. Normalmente, el catión metálico es  $Sn^{2+}$  o  $Pb^{2+}$ .
- 25

[X] puede ser también como se define con más detalle en el presente documento. Normalmente, [X] es dos o más aniones haluro diferentes.

El material transportador de carga puede ser también como se define con más detalle en el presente documento.

- 30 En una otra realización el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende:

un primer electrodo;

un segundo electrodo; y dispuesta entre los electrodos primero y segundo;

una capa fotoactiva;

- 35 en la que la capa fotoactiva comprende un material transportador de carga y una capa de un material poroso, material poroso que comprende una estructura dieléctrica porosa que consiste en un material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie de dicho material de estructura dieléctrica porosa, donde dicho revestimiento está dispuesto sobre las superficies en el interior de poros de dicho material de estructura dieléctrica porosa,

- 40 revestimiento que comprende un semiconductor que es una perovskita, donde la perovskita es un material fotosensibilizador,

donde el material transportador de carga está dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso; y

donde la perovskita es un compuesto de perovskita de la fórmula (I):



en la que:

- 45 [A] es al menos un catión orgánico;

[B] es al menos un catión metálico; y

[X] es al menos un anión haluro.

Los cationes orgánico y metálico pueden ser como se define con más detalle antes en el presente documento. Así, los cationes orgánicos pueden seleccionarse de cationes de fórmula  $(R_1R_2R_3R_4N)^+$  y cationes de fórmula  $(R_5NH_3)^+$ , como se define anteriormente. Los cationes metálicos pueden seleccionarse de cationes metálicos divalentes. Por ejemplo, los cationes metálicos pueden seleccionarse de  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$  y  $Eu^{2+}$ . El catión metálico en algunas realizaciones comprende un catión de estaño, un catión de plomo o un catión de cobre, o más preferiblemente un catión de estaño o un catión de plomo. Normalmente, el catión metálico es  $Sn^{2+}$  o  $Pb^{2+}$ .

Los cationes orgánicos pueden seleccionarse, por ejemplo, de cationes de fórmula  $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ , y cationes de fórmula  $(H_2N=CH-NH_2)^+$ , como se define anteriormente. Los cationes metálicos pueden seleccionarse de cationes metálicos divalentes. Por ejemplo, los cationes metálicos pueden seleccionarse de  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$  y  $Eu^{2+}$ . El catión metálico en algunas realizaciones comprende un catión de estaño, un catión de plomo o un catión de cobre, o más preferiblemente un catión de estaño o un catión de plomo. Normalmente, el catión metálico es  $Sn^{2+}$  o  $Pb^{2+}$ .

[X] puede ser también como se define con más detalle en el presente documento. Normalmente, [X] es dos o más aniones haluro diferentes.

El material de estructura dieléctrica porosa y el material transportador de huecos pueden ser también como se definen en el presente documento con más detalle.

Las pérdidas fundamentales en una célula solar pueden cuantificarse como la diferencia en energía entre la tensión de circuito abierto y la banda prohibida del absorbedor, que puede considerarse la pérdida en potencial. La tensión máxima teórica de circuito abierto puede estimarse como una función de la banda prohibida después de tratamiento de Schokley-Quasar, y para un material con una banda prohibida de 1,55 eV la tensión máxima posible de circuito abierto bajo radiación iluminación solar completa es 1,3 eV, dando una pérdida mínima en el potencial de 0,25 eV.

Con frecuencia, en el dispositivo fotovoltaico de la invención,  $x$  es menor o igual que 0,5 eV, donde:

$x$  es igual a  $A-B$ ,

donde:

$A$  es la banda prohibida óptica de dicho semiconductor de película delgada; y

$B$  es la tensión de circuito abierto generada por el dispositivo fotovoltaico bajo una iluminación solar de  $100 \text{ mWcm}^{-2}$  en condiciones AM1.5G.

Normalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención,  $x$  es menor o igual que 0,45 eV, donde:

La invención también proporciona una capa fotoactiva para un dispositivo fotovoltaico, capa fotoactiva que comprende un material poroso, material poroso que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde el material poroso:

(a) consiste en un semiconductor poroso que es una perovskita porosa; o

(b) comprende una estructura dieléctrica porosa que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie de dicho material de estructura dieléctrica porosa, revestimiento que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro. Típicamente, la capa comprende además un material transportador de carga. El material transportador de carga, cuando está presente, típicamente está dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso.

El material poroso y/o el dispositivo fotovoltaico pueden ser como se define con más detalle en el presente documento. El material transportador de carga, cuando está presente, puede ser también como se define con más detalle en el presente documento.

La capa fotoactiva de la invención, o la capa fotoactiva presente en el dispositivo fotovoltaico de la invención, puede comprender además nanopartículas metálicas encapsuladas.

El material de estructura dieléctrica porosa usado en los dispositivos de la invención pueden producirse por un procedimiento que comprende: (i) lavar una primera dispersión de un material dieléctrico; y (ii) mezclar la dispersión lavada con una solución que comprende un agente formador de poros que es un combustible o un compuesto orgánico soluble. El agente formador de poros se recupera posteriormente en el procedimiento eliminando el agente por calcinación o disolviendo selectivamente el mismo usando un disolvente apropiado. Se puede usar cualquier

agente formador de poros adecuado. El agente formador de poros puede ser un carbohidrato, por ejemplo, un polisacárido, o un derivado del mismo. Típicamente, se usa etilcelulosa como agente formador de poros.

El término "carbohidrato" se refiere a un compuesto orgánico que consiste en carbono, oxígeno e hidrógeno. La razón de átomos de hidrógeno a oxígeno es normalmente 2:1. Se sobreentiende que el término carbohidrato abarca monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos. Los derivados de carbohidratos son típicamente carbohidratos que comprenden otros sustituyentes. Normalmente, los sustituyentes son distintos de grupos hidroxilo. Cuando un carbohidrato está sustituido este típicamente tiene uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, ciano, amino, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, dialquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, acilamido, oxo, halo, carboxi, éster, acilo, aciloxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, ariloxi, haloalquilo, ácido sulfónico, sulfhidrilo (es decir, tiol, -SH), alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, ariltio, sulfonilo, ácido fosfórico, éster fosfato, ácido fosfónico y éster fosfonato. Ejemplos de grupos alquilo sustituido incluyen grupos haloalquilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, alcoxialquilo y alcarilo. El término alcarilo, tal como se usa en el presente documento, pertenece a un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> en el que al menos un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por un grupo arilo. Ejemplos de tales grupos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, bencilo, (fenilmetilo, PhCH<sub>2</sub>-), benzhidrilo (Ph<sub>2</sub>CH-), tritilo (trifenilmetilo, Ph<sub>3</sub>C-), fenetilo (feniletilo, Ph-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), estirilo (Ph-CH=CH-), cinamilo (Ph-CH=CH-CH<sub>2</sub>-). En un derivado de carbohidrato, el sustituyente en el carbohidrato puede ser, por ejemplo, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, donde un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> es como se define anteriormente en el presente documento. Con frecuencia, los sustituyentes son sustituyentes en el grupo hidroxilo del carbohidrato. Típicamente, el agente formador de poros usado en la etapa de mezcla de la dispersión con una solución es un carbohidrato o un derivado del mismo, más típicamente un derivado de carbohidrato. Así, por ejemplo, el carbohidrato o u derivado del mismo es etilcelulosa.

Normalmente, la primera dispersión usada en el procedimiento para producir el material de estructura dieléctrica porosa es una solución que comprende un electrolito en agua. Típicamente, la primera dispersión es aproximadamente 10% peso del electrolito en agua. Para algunos dieléctricos, por ejemplo, sílice, el procedimiento comprende además una etapa de formar el electrolito a partir de un material precursor. Por ejemplo, cuando el dieléctrico es sílice, el procedimiento puede comprender además una etapa de formar el electrolito a partir de un silicato, tal como ortosilicato de tetraetilo. Normalmente, el material precursor se añade a agua. Típicamente, la primera dispersión se produce mezclando un alcohol, tal como etanol, con agua, añadiendo a continuación una base, tal como hidróxido de amonio, en agua y el material precursor. Cuando el dieléctrico es sílice, normalmente se añaden de 2 a 3 ml de agua desionizada a de 55 a 65 ml de etanol absoluto. Típicamente, se añaden aproximadamente 2,52 ml de agua desionizada a aproximadamente 59,2 ml de etanol absoluto.

Esta mezcla normalmente se agita vigorosamente. Típicamente, a continuación se añaden de 0,4 a 0,6 ml de la base en agua junto con de 5 a 10 ml del precursor. Más típicamente, se añaden aproximadamente 0,47 ml de hidróxido de amonio al 28% en agua junto con aproximadamente 7,81 ml del precursor.

En la etapa de lavado de la primera dispersión de un material dieléctrico con frecuencia la primera dispersión se centrifuga a 6500 a 8500 rpm, normalmente a aproximadamente 7500 rpm. Normalmente, la primera dispersión se centrifuga durante 2 a 10 horas, típicamente durante aproximadamente 6 horas. La dispersión centrifugada se vuelve a dispersar a continuación en un alcohol, tal como etanol absoluto. Con frecuencia, la dispersión centrifugada se vuelve a dispersar en un alcohol con una sonda de ultrasonidos. La sonda de ultrasonidos normalmente opera durante un tiempo total de ultrasonidos de 3 minutos a 7 minutos, con frecuencia aproximadamente 5 minutos. Típicamente, el tratamiento con ultrasonidos se lleva a cabo en ciclos. Normalmente, el tratamiento con ultrasonidos se lleva a cabo en ciclos de aproximadamente 2 segundos encendido y aproximadamente 2 segundos apagado. La etapa de lavado de la primera dispersión se repite con frecuencia dos, tres o cuatro veces, típicamente tres veces.

Normalmente, en la etapa de mezcla de la dispersión lavada con una solución que comprende un agente formador de poros, tal como un carbohidrato o un derivado del mismo, la solución comprende un disolvente para el agente formador de poros. Por ejemplo, cuando el agente formador de poros es etilcelulosa, el disolvente puede ser  $\alpha$ -terpineol.

Típicamente, la cantidad del producto de la etapa de lavado de la primera dispersión usada en la etapa de mezcla de la dispersión lavada con la solución es equivalente al uso de 0,5 a 1,5 g del dieléctrico, por ejemplo, aproximadamente 1 g del dieléctrico. Cuando el agente formador de poros es etilcelulosa, normalmente, se usa una mezcla de diferentes calidades de etilcelulosa. Normalmente, se usa una razón de aproximadamente 50:50 de 10 cP:46 cP de etilcelulosa. Normalmente, se usan de 4 a 6 g del carbohidrato o derivado. Más normalmente, se usan aproximadamente 5 g del carbohidrato o derivado. Típicamente, la cantidad de disolvente usada varía de 3 a 3,5 g, por ejemplo, 3,33 g.

Típicamente, en la etapa de mezcla de la dispersión lavada con una solución que comprende un agente formador de poros (por ejemplo, un carbohidrato o un derivado del mismo) cada componente se añade sucesivamente. Normalmente, después de que se añade cada componente, la mezcla se agita durante 1 a 3 minutos, por ejemplo, durante 2 minutos. Con frecuencia, después de agitar la mezcla, esta se somete a ultrasonidos con una sonda ultrasónica durante un tiempo total de ultrasonidos de 30 a 90 segundos, con frecuencia aproximadamente 1 minuto. Típicamente, el tratamiento con ultrasonidos se lleva a cabo en ciclos. Normalmente, el tratamiento con ultrasonidos se lleva a cabo en ciclos de aproximadamente 2 segundos encendido y aproximadamente 2 segundos apagado.

Normalmente, en la etapa de mezcla de la dispersión lavada con una solución que comprende un agente formador de poros (por ejemplo, un carbohidrato o un derivado del mismo) después de haber mezclado los componentes, la mezcla resultante se introduce en un evaporador rotatorio. El evaporador rotatorio se usa típicamente para eliminar todo exceso de alcohol, tal como etanol, y/o conseguir un grosor de solución apropiado para el revestimiento por centrifugación, revestimiento con cuchilla o serigrafía del material.

La perovskita usada en los dispositivos de la invención, que comprende al menos un anión haluro, puede, por ejemplo, producirse por un procedimiento 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 la que:

los cationes primero y segundo son como se define con en el presente documento; y

los aniones primero y segundo pueden ser aniones iguales o distintos seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro, con la condición de que al menos uno de los aniones sea un anión haluro. Típicamente, los aniones primero y segundo son aniones diferentes. Más típicamente, los aniones primero y segundo son aniones diferentes seleccionados de aniones haluro.

La perovskita producida por el procedimiento puede comprender otros cationes u otros aniones. Por ejemplo, la perovskita puede comprender dos, tres o cuatro cationes diferentes, o dos, tres o cuatro aniones diferentes. El procedimiento de producción de la perovskita puede comprender por tanto mezclar otros compuestos que comprenden otro catión u otro anión. Adicionalmente o alternativamente, el procedimiento de producción de la perovskita 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, el segundo catión en la perovskita de anión mixto es un catión metálico. Más típicamente, el segundo catión es un catión metálico divalente. Por ejemplo, el primer catión puede seleccionarse de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$ . Normalmente, el segundo catión está seleccionado de  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ .

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

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

$\text{R}_1$  es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;

$\text{R}_2$  es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;

$\text{R}_3$  es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; y

$\text{R}_4$  es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido.

Principalmente, en el catión orgánico,  $\text{R}_1$  es hidrógeno, metilo o etilo,  $\text{R}_2$  es hidrógeno, metilo o etilo,  $\text{R}_3$  es hidrógeno, metilo o etilo, y  $\text{R}_4$  es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo,  $\text{R}_1$  puede ser hidrógeno o metilo,  $\text{R}_2$  puede ser hidrógeno o metilo,  $\text{R}_3$  puede ser hidrógeno o metilo, y  $\text{R}_4$  puede ser hidrógeno o metilo.

Alternativamente, el catión orgánico puede tener la fórmula  $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$ , en la que:  $\text{R}_5$  es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido. Por ejemplo,  $\text{R}_5$  puede ser metilo o etilo. Típicamente,  $\text{R}_5$  es metilo.

En algunas realizaciones, el catión orgánico tiene la fórmula  $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH-NR}_7\text{R}_8)^+$ , en la que:  $\text{R}_5$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido;  $\text{R}_6$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido;  $\text{R}_7$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; y  $\text{R}_8$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido. El catión orgánico puede ser, por ejemplo  $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH-NR}_7\text{R}_8)^+$ , donde:  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  y  $\text{R}_8$  están seleccionados independientemente de hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido, y arilo no sustituido o sustituido. Por ejemplo, el catión orgánico puede ser  $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH-NH}_2)^+$ .

En el procedimiento de producción de la perovskita, la perovskita normalmente es una perovskita de haluro mixto, en la que dichos dos o más aniones diferentes son dos o más aniones haluro diferentes.

Típicamente, en el procedimiento de producción de la perovskita, la perovskita es un compuesto de perovskita de la fórmula (I):



en la que:

[A] es al menos un catión orgánico;

[B] es al menos un catión metálico; y

[X] es dichos dos o más aniones diferentes; y

5 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;

en la que:

10 los aniones primero y segundo son aniones distintos seleccionados de aniones haluro o aniones calcogenuro, con la condición de que al menos uno de los aniones sea un anión haluro.

Alternativamente, el procedimiento 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, donde: los cationes primero y segundo son como se definen en el presente documento; y el primer anión está seleccionado de aniones haluro y aniones calcogenuro; y (2) tratar (a) un primer compuesto que comprende (i) un primer anión 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, donde: los cationes primero y segundo son como se definen en el presente documento; y el segundo anión está seleccionado de aniones haluro y aniones calcogenuro. Los aniones primero y segundo son aniones distintos seleccionados de aniones haluro o aniones calcogenuro, con la condición de que al menos uno de los aniones sea un anión haluro. Típicamente, los aniones primero y segundo son aniones diferentes seleccionados de aniones haluro. El procedimiento comprende normalmente 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 distintas.

La perovskita de fórmula (I) puede, por ejemplo, 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 perovskita de la fórmula (I) puede, por ejemplo, comprender uno, dos, tres o cuatro aniones diferentes, típicamente dos o tres aniones diferentes. El procedimiento puede comprender, por tanto, mezclar otros compuestos que comprenden un catión y un anión.

30 Típicamente, [X] es dos o más aniones haluro diferentes. Los aniones primero y segundo son típicamente así aniones haluro. Alternativamente, [X] puede ser tres iones haluro diferentes. Así, el procedimiento puede comprender mezclar un tercer compuesto con el primer y el segundo compuesto, donde el tercer compuesto comprende (i) un catión y (ii) un tercer anión haluro, donde el tercer anión es un anión haluro diferente de los aniones haluro primero y segundo.

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



en la que:

A es un catión orgánico;

B es un catión metálico; y

40 [X] es dichos dos o más aniones diferentes;

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;

en la que:

45 los aniones haluro primero y segundo son aniones haluro diferentes.

Normalmente, [X] es dos o más aniones haluro diferentes. Preferiblemente, [X] es dos o tres aniones haluro diferentes. Más preferiblemente, [X] es dos aniones haluro diferentes. En otra realización, [X] es tres aniones haluro

diferentes.

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



5 en la que:

A es un catión orgánico;

B es un catión metálico;

X es un primer anión haluro;

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

10 y varía 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 la razón de X a X' en la mezcla es igual a (3-y):y.

15 Con el fin de conseguir dicha razón de X a X' igual a (3-y):y, el procedimiento puede comprender mezclar otro compuesto con los compuestos primero y segundo. Por ejemplo, el procedimiento puede comprender mezclar un tercer compuesto con los compuestos primero y segundo, donde el tercer compuesto comprende (i) el catión metálico y (ii) X'. Alternativamente, el procedimiento puede comprender mezclar un tercer compuesto con los compuestos primero y segundo, donde el tercer compuesto comprende (i) el catión metálico y (ii) X'.

20 Normalmente, y varía 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, el primer compuesto es  $BX_2$  y el segundo compuesto es  $AX'$ .

25 Con frecuencia, el segundo compuesto se produce haciendo reaccionar un compuesto de fórmula  $(R_5NH_2)$ , en la que:  $R_5$  es hidrógeno o alquilo  $C_1-C_{20}$  no sustituido o sustituido, con un compuesto de fórmula  $HX'$ . Típicamente,  $R_5$  puede ser metilo o etilo, con frecuencia  $R_5$  es metilo.

30 Normalmente, el compuesto de fórmula  $(R_5NH_2)$  y el compuesto de fórmula  $HX'$  se hacen reaccionar en una razón molar 1:1. Con frecuencia, la reacción tiene lugar bajo atmósfera de nitrógeno y normalmente en etanol anhidro. Típicamente, el etanol anhidro es aproximadamente 200 proof. Más típicamente, se hacen reaccionar de 15 a 30 ml del compuesto de fórmula  $(R_5NH_2)$  con aproximadamente 15 a 15 ml de  $HX'$ , normalmente bajo atmósfera de nitrógeno en de 50 a 150 ml de etanol anhidro. El procedimiento puede comprender también una etapa de recuperar dicha perovskita de anión mixto. Con frecuencia, para extraer  $AX'$  cristalino se usa un evaporador rotatorio.

35 Normalmente, la etapa de mezclar los compuestos primero y segundo es una etapa de disolución de los compuestos primero y segundo en un disolvente. Los compuestos primero y segundo pueden disolverse en una razón de 1:20 a 20:1, típicamente una razón de 1:1. Típicamente, el disolvente es dimetilformamida (DMF) o agua. Cuando el catión metálico es  $Pb^{2+}$  el disolvente es normalmente dimetilformamida. Cuando el catión metálico es  $Sn^{2+}$  el disolvente es normalmente agua. El uso de DMF o agua como disolvente es ventajoso puesto que estos disolventes no son muy volátiles.

40 Con frecuencia, en el procedimiento de producción de la perovskita, la perovskita producida es una perovskita seleccionada de  $CH_3NH_3PbI_3$ ,  $CH_3NH_3PbBr_3$ ,  $CH_3NH_3PbCl_3$ ,  $CH_3NH_3PbF_3$ ,  $CH_3NH_3PbBrI_2$ ,  $CH_3NH_3PbBrCl_2$ ,  $CH_3NH_3PbIBr_2$ ,  $CH_3NH_3PbICl_2$ ,  $CH_3NH_3PbClBr_2$ ,  $CH_3NH_3PbI_2Cl$ ,  $CH_3NH_3SnBrI_2$ ,  $CH_3NH_3SnBrCl_2$ ,  $CH_3NH_3SnF_2Br$ ,  $CH_3NH_3SnIBr_2$ ,  $CH_3NH_3SnICl_2$ ,  $CH_3NH_3SnF_2I$ ,  $CH_3NH_3SnClBr_2$ ,  $CH_3NH_3SnI_2Cl$  y  $CH_3NH_3SnF_2Cl$ . Más frecuentemente, la perovskita es una perovskita seleccionada de  $CH_3NH_3PbBrI_2$ ,  $CH_3NH_3PbBrCl_2$ ,  $CH_3NH_3PbIBr_2$ ,  $CH_3NH_3PbICl_2$ ,  $CH_3NH_3PbClBr_2$ ,  $CH_3NH_3PbI_2Cl$ ,  $CH_3NH_3SnBrI_2$ ,  $CH_3NH_3SnBrCl_2$ ,  $CH_3NH_3SnF_2Br$ ,  $CH_3NH_3SnIBr_2$ ,  $CH_3NH_3SnICl_2$ ,  $CH_3NH_3SnF_2I$ ,  $CH_3NH_3SnClBr_2$ ,  $CH_3NH_3SnI_2Cl$  y  $CH_3NH_3SnF_2Cl$ . Típicamente, la perovskita está seleccionada de  $CH_3NH_3PbBrI_2$ ,  $CH_3NH_3PbBrCl_2$ ,  $CH_3NH_3PbIBr_2$ ,  $CH_3NH_3PbICl_2$ ,  $CH_3NH_3PbClBr_2$ ,  $CH_3NH_3PbI_2Cl$ ,  $CH_3NH_3SnF_2Br$ ,  $CH_3NH_3SnF_2I$  y  $CH_3NH_3SnF_2Cl$ . Normalmente, la perovskita está seleccionada de  $CH_3NH_3PbBrI_2$ ,  $CH_3NH_3PbBrCl_2$ ,  $CH_3NH_3PbIBr_2$ ,  $CH_3NH_3PbICl_2$ ,  $CH_3NH_3PbClBr_2$ ,  $CH_3NH_3PbI_2Cl$ ,  $CH_3NH_3SnF_2Br$ ,  $CH_3NH_3SnF_2I$  y  $CH_3NH_3SnF_2Cl$ .

50 En algunas realizaciones, en el procedimiento de producción de la perovskita, la perovskita es un compuesto de

perovskita de la fórmula (IIa):



en la que:

- 5 A es un catión orgánico de la fórmula  $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ , en la que: (i)  $R_5$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{20}$  no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; (ii)  $R_6$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{20}$  no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; (iii)  $R_7$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{20}$  no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; y (iv)  $R_8$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{20}$  no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido.

B es un catión metálico seleccionado de  $Sn^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ ;

X es un primer anión haluro;

- 10 X' es un segundo anión haluro que es diferente del primer anión haluro; y

z es mayor que 0 y menor que 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;
- 15 (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, donde las cantidades primera y segunda pueden ser iguales o distintas.

Normalmente, z varía de 0,05 a 0,95.

- 20 En el procedimiento de producción de la perovskita para producir una perovskita de anión mixto, la perovskita puede, por ejemplo, tener la fórmula  $(H_2N=CH-NH_2)Pb_{3z}Br_{3(1-z)}$  en la que z es como se define antes en el presente documento.

El procedimiento de producción de un dispositivo fotovoltaico normalmente es un procedimiento de producción de una célula solar.

- 25 El procedimiento de producción de un dispositivo fotovoltaico de la invención, en el que el dispositivo fotovoltaico comprende:

un primer electrodo;

un segundo electrodo; y dispuesta entre los electrodos primero y segundo;

(a) dicha capa fotoactiva; y

- 30 (b) una capa compacta que comprende un óxido metálico,

es normalmente un procedimiento que comprende:

(i) disponer un primer electrodo;

(ii) depositar dicha capa fotoactiva;

(iii) depositar dicha capa compacta; y

- 35 (iv) disponer un segundo electrodo.

- Los electrodos primero y segundo son un ánodo y un cátodo, uno o ambos de los cuales es transparente para permitir la entrada de luz. La elección de los electrodos primero y segundo de los dispositivos fotovoltaicos de la presente invención puede depender del tipo de estructura. Típicamente, la capa compacta está depositada sobre un ánodo de óxido de estaño, más típicamente sobre un ánodo de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), que normalmente es un material transparente o semitransparente. Así, el primer electrodo es normalmente transparente y típicamente comprende FTO. Normalmente, el grosor del primer electrodo varía de 200 nm a 600 nm, más normalmente de 300 a 500 nm. Por ejemplo, el grosor puede ser 400 nm. Típicamente, se reviste FTO sobre una hoja de vidrio. Con frecuencia, las hojas de vidrio revestido de FTO se atacan con polvo de cinc y un ácido para producir el patrón del electrodo requerido. Normalmente, el ácido es HCl. Con frecuencia, la concentración de HCl es aproximadamente 2 molar. Típicamente, las hojas se limpian y luego se tratan normalmente bajo plasma de oxígeno
- 40
- 45

para eliminar cualquier residuo orgánico. Normalmente, el tratamiento bajo plasma de oxígeno es durante menos de, o igual a 1 hora, típicamente aproximadamente 5 minutos.

5 Normalmente, el segundo electrodo comprende un metal con alta función de trabajo, por ejemplo, oro, plata, níquel, paladio o platino, y típicamente plata. Normalmente, el grosor del segundo electrodo varía de 50 nm a 250 nm, más típicamente de 100 a 200 nm. Por ejemplo, el grosor del segundo electrodo puede ser 150 nm.

Normalmente, la capa compacta de un semiconductor comprende un óxido metálico o un sulfuro metálico como se define antes en el presente documento. Con frecuencia, la capa compacta está depositada sobre el primer electrodo. El procedimiento de producción del dispositivo fotovoltaico comprende así normalmente una etapa de depositar una capa compacta de semiconductor que comprende un óxido metálico o un sulfuro metálico.

10 La etapa de depositar una capa compacta que comprende un semiconductor de óxido metálico o un sulfuro metálico puede, por ejemplo, comprender depositar la capa compacta mediante deposición pirolítica por pulverización de aerosol. En el caso de óxido de titanio, la deposición pirolítica por pulverización de aerosol comprende deposición de una solución que comprende diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio, normalmente a una temperatura de 200 a 300 °C, con frecuencia a una temperatura de aproximadamente 250 °C. Normalmente, la solución comprende diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio y etanol, típicamente en una razón de 1:5 a 1:20, más típicamente en una razón de aproximadamente 1:10.

Con frecuencia, la etapa de depositar una capa compacta comprende depositar una capa compacta de dicho semiconductor de óxido metálico o sulfuro metálico hasta un grosor de 50 nm a 200 nm, típicamente un grosor de aproximadamente 100 nm.

20 La capa fotoactiva normalmente comprende: (a) dicho material poroso; y (b) dicho material transportador de carga.

25 Cuando el material poroso comprende una estructura dieléctrica porosa que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie de dicho material de estructura dieléctrica porosa, revestimiento que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro, la etapa de depositar la capa fotoactiva comprende típicamente: (i) depositar el material de estructura dieléctrica porosa; (ii) depositar el semiconductor que comprende dicha perovskita; y (iii) depositar el material transportador de carga. Más típicamente, la etapa de depositar la capa fotoactiva comprende: (i) depositar el material de estructura dieléctrica porosa; luego (ii) depositar el semiconductor que comprende dicha perovskita; y luego (iii) depositar el material transportador de carga.

30 El material de estructura dieléctrica porosa es depositado típicamente sobre una capa compacta que comprende un óxido metálico o sulfuro metálico, como se define antes en el presente documento. Normalmente, el material de estructura dieléctrica porosa es depositado sobre la capa compacta que comprende un óxido metálico usando un procedimiento seleccionado de impresión por serigrafía, revestimiento con cuchilla y revestimiento por centrifugación. Como apreciará el experto en la técnica: (i) el procedimiento de serigrafía normalmente requiere que la deposición se produzca a través de una malla adecuada; (ii) si se usa el revestimiento con cuchilla, normalmente se requiere una altura de cuchilla adecuada; y (iii) cuando se usa revestimiento por centrifugación, se necesita una velocidad de centrifugación adecuada.

El material de estructura dieléctrica porosa se deposita con frecuencia con un grosor de 100 a 1000 nm, típicamente de 200 a 500 nm, y más típicamente de aproximadamente 300 nm.

40 Después de haberse depositado el material de estructura dieléctrica porosa, el material se calienta normalmente a desde 400 a 500 °C, típicamente a aproximadamente 450 °C. Con frecuencia, el material se mantiene a esta temperatura durante 15 a 45 minutos, normalmente durante aproximadamente 30 minutos. Este tiempo de permanencia se usa normalmente con el fin de degradar y eliminar el material formador de poros del interior de los poros del material de estructura. Por ejemplo, la etapa de permanencia puede usarse para eliminar la etilcelulosa de los poros.

45 En la etapa de depositar la perovskita, dicha perovskita es una perovskita como se describe en el presente documento. La etapa de depositar la perovskita normalmente comprende depositar la perovskita sobre el material de estructura dieléctrica porosa. Con frecuencia, la etapa de depositar la perovskita comprende revestimiento por centrifugación de dicha perovskita. El revestimiento por centrifugación normalmente se produce en aire, típicamente a una velocidad 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. La perovskita normalmente se coloca en un disolvente antes del revestimiento por centrifugación. Normalmente el disolvente es DMF (dimetilformamida) y típicamente el volumen de solución usado varía de 1 a 200  $\mu$ l, más típicamente de 20 a 100  $\mu$ l. La concentración de la solución con frecuencia varía de 1 a 50% en volumen de perovskita, normalmente de 5 a 40% en volumen. La solución puede, por ejemplo, dispensarse sobre el material de estructura dieléctrica porosa antes de dicho revestimiento por centrifugación y dejarse durante un período de aproximadamente 5 a 50 segundos, típicamente durante aproximadamente 20 segundos. Después del revestimiento por centrifugación, la perovskita se coloca típicamente a una temperatura de 75 a 125 °C, más típicamente a una temperatura de aproximadamente 100 °C. La perovskita se deja entonces normalmente a esta temperatura durante

un período de al menos 30 minutos, más normalmente un período de 30 a 60 minutos. Con frecuencia, la perovskita se deja a esta temperatura durante un período de aproximadamente 45 minutos. Típicamente, la perovskita cambiará de color, por ejemplo de amarillo claro a marrón oscuro. El cambio de color puede usarse para indicar la formación de la capa de perovskita. Normalmente, al menos parte de la perovskita, una vez depositada, quedará en los poros del material de estructura dieléctrica porosa.

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

Con frecuencia, la etapa de depositar la perovskita puede comprender depositar dicha perovskita y una perovskita de anión simple, en la que dicha perovskita de anión simple comprende un primer catión, un segundo catión y un anión seleccionado de aniones haluro y aniones calcogenuro; donde los cationes primero y segundo son como se define en el presente documento para dicha perovskita de anión mixto. Por ejemplo, la capa fotoactiva puede comprender:  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ;  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$  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  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ .

Alternativamente, la etapa de depositar la perovskita, puede comprender depositar más de una perovskita, donde cada perovskita es una perovskita de anión mixto, y donde dicha perovskita de anión mixto es como se define en el presente documento. Por ejemplo, la capa fotoactiva puede comprender dos o tres de tales perovskitas. La capa fotoactiva puede comprender dos perovskitas, donde ambas perovskitas son perovskitas de anión mixto. Por ejemplo, la capa fotoactiva puede comprender:  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}_2$ ;  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ ;  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$ ; o  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$ .

Como una alternativa adicional, 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  $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$ , en la que z es como se define en el presente documento.

Cuando el material poroso consiste en una perovskita que en sí misma es porosa, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro, la etapa de depositar la capa fotoactiva comprende típicamente: (i) depositar un semiconductor poroso que es una perovskita que comprende al menos un anión haluro; y (ii) depositar el material transportador de carga. Más típicamente, la etapa de depositar la capa fotoactiva comprende: (i) depositar el semiconductor poroso que es una perovskita que comprende al menos un anión haluro; y a continuación (ii) depositar el material transportador de carga.

La etapa de depositar un semiconductor poroso que es una perovskita que comprende al menos un anión haluro normalmente comprende depositar una solución de la perovskita y un agente formador de poros, formar la perovskita que contiene un agente formador de poros, y seguidamente eliminar el agente formador de poros para formar la perovskita porosa. Se puede usar cualquier agente formador de poros adecuado. El agente formador de poros puede ser un carbohidrato, por ejemplo, un polisacárido, o un derivado del mismo. Típicamente, se usa etilcelulosa como agente formador de poros. La solución puede comprender, por ejemplo, una razón másica de 3:1 de la perovskita respecto del agente formador de poros. Típicamente, la perovskita porosa se deposita sobre la capa compacta que comprende un óxido metálico. Con frecuencia, la etapa de depositar la perovskita porosa comprende revestimiento por centrifugación. El revestimiento por centrifugación normalmente se produce en aire, típicamente a una velocidad 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. Después del revestimiento por centrifugación, la perovskita se coloca típicamente a una temperatura de 75 a 125 °C, más típicamente a una temperatura de aproximadamente 100 °C. La perovskita se deja entonces normalmente a esta temperatura durante un período de al menos 30 minutos, más normalmente un período de 30 a 60 minutos, para secar la película y formar la perovskita. Con frecuencia, la perovskita se deja a esta temperatura durante un período de aproximadamente 45 minutos. A continuación, la película se aclara en un disolvente que elimina por lavado selectivamente el agente formador de poros, para dejar una película de perovskita porosa. Se puede usar cualquier disolvente adecuado. Por ejemplo, cuando el agente formador de poros es etilcelulosa, un disolvente adecuado para disolver selectivamente la etilcelulosa es tolueno. La película se vuelve a calentar a continuación típicamente para eliminar por secado el disolvente residual, y luego se enfría. Cuando el disolvente es tolueno, típicamente la película se vuelve a calentar a aproximadamente 100 °C durante un período de tiempo adecuado, por ejemplo, durante aproximadamente 10 minutos.

La etapa de depositar un material transportador de carga normalmente comprende depositar un material transportador de carga que es un material transportador de huecos (tipo p) en estado sólido o un electrolito líquido. Alternativamente, la etapa de depositar un material transportador de carga puede comprender depositar un material transportador de electrones (tipo n). El material transportador de carga en el dispositivo fotovoltaico de la invención puede ser cualquier material semiconductor transportador de huecos tipo p adecuado o cualquier material semiconductor transportador de electrones tipo n adecuado. El material transportador de huecos puede comprender spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetraquis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-spirobifluoreno)), 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-TF-SI (1-hexil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida), Li-TFSI

(bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio) o tBP (terc-butilpiridina). Por ejemplo, el material transportador de huecos puede ser HTM-TFSI o spiro-OMeTAD. Preferiblemente, el material transportador de huecos es spiro-OMeTAD. Alternativamente, el material transportador de huecos puede ser un transportador de huecos inorgánico, por ejemplo, el material transportador de huecos seleccionado de CuI, CuBr, CuSCN, Cu<sub>2</sub>O, CuO y CIS. El material transportador de electrones comprende, por ejemplo, un fullereno o perileno, o P(NDI20D-T2).

Antes de la etapa de depositar un material transportador de carga, el material transportador de carga se disuelve frecuentemente en un disolvente. Por ejemplo, spiro-OMeTAD se disuelve de forma útil en clorobenceno. Normalmente, la concentración de clorobenceno varía de 150 a 225 mg/ml, más normalmente la concentración es de aproximadamente 180 mg/ml. Típicamente, en este caso, el material transportador de carga se disuelve en el disolvente a una temperatura de 75 a 125 °C, más típicamente a una temperatura de aproximadamente 100 °C. Normalmente, se disuelve durante un período de 25 a 60 minutos, más normalmente un período de aproximadamente 30 minutos. Al material transportador de carga puede añadirse un aditivo. El aditivo puede ser, por ejemplo, tBP, Li-TFWi, un líquido iónico o un líquido iónico con haluro(s) mixto(s).

El material transportador de carga puede ser un material transportador de huecos, por ejemplo, spiro-OMeTAD. Con frecuencia, también se añade tBP al material transportador de huecos antes de la etapa de depositar un material transportador de huecos. Por ejemplo, puede añadirse tBP en una razón de volumen a masa de 1:20 a 1:30  $\mu\text{l}/\text{mg}$  de tBP:spiro-OMeTAD. Típicamente, puede añadirse tBP en una razón de volumen a masa de aproximadamente 1:26  $\mu\text{l}/\text{mg}$  de tBP:spiro-OMeTAD. Adicionalmente o alternativamente, puede añadirse Li-TFSi al material transportador de huecos antes de la etapa de depositar un material transportador de huecos. Por ejemplo, puede añadirse Li-TFSi en una razón de volumen a masa de 1:5 a 1:20  $\mu\text{l}/\text{mg}$  de Li-TFSi:spiro-OMeTAD. Normalmente, puede añadirse Li-TFSi en una razón de volumen a masa de 1:12  $\mu\text{l}/\text{mg}$  de Li-TFSi:spiro-OMeTAD.

La etapa de depositar un material transportador de carga comprende con frecuencia revestir por centrifugación una solución que comprende el material transportador de carga sobre el sensibilizador que comprende dicha perovskita. Normalmente, antes del revestimiento por centrifugación, se deposita sobre el sensibilizador que comprende dicha perovskita una pequeña cantidad de la solución que comprende el material transportador de carga. La pequeña cantidad puede variar por ejemplo de 5 a 100  $\mu\text{l}$ , más normalmente de 20 a 70  $\mu\text{l}$ . La solución que comprende el material transportador 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 centrifugación. Por ejemplo, la solución que comprende el material transportador de carga se deja durante un período de aproximadamente 20 segundos antes del revestimiento por centrifugación. El revestimiento por centrifugación del material transportador de carga se lleva a cabo normalmente a 500 a 3000 rpm, típicamente a aproximadamente 1500 rpm. El revestimiento por centrifugación se lleva a cabo con frecuencia durante 10 a 40 segundos en aire, más frecuentemente durante aproximadamente 25 segundos.

La etapa de producir un segundo electrodo comprende normalmente una etapa de depositar el segundo electrodo sobre el material transportador 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 transportador de carga en un evaporador térmico. Normalmente, la etapa de producir un segundo electrodo comprende depositar el segundo electrodo a través de una máscara de sombra bajo alto vacío. Típicamente, el vacío es aproximadamente  $10^{-4}$  Pa ( $10^{-6}$  mBar). El segundo electrodo puede ser, por ejemplo, un electrodo de un grosor de 100 a 200 nm. Típicamente, el segundo electrodo es un electrodo de un grosor de 150 nm.

Típicamente, la distancia entre el segundo electrodo y el material de estructura dieléctrica porosa varía de 50 nm a 400 nm, más típicamente de 150 nm a 250 nm. Con frecuencia, la distancia entre el segundo electrodo y el material de estructura dieléctrica porosa es aproximadamente 200 nm.

Con frecuencia, el procedimiento de producción del dispositivo fotovoltaico de la invención es un procedimiento para producir un dispositivo fotovoltaico, por ejemplo, una célula solar, en el que la eficiencia de conversión de energía en condiciones AM1.5G a  $100\text{mWcm}^{-2}$  del dispositivo fotovoltaico es igual o mayor que 7,3%. Típicamente, la eficiencia de conversión de energía en condiciones AM1.5G a  $100\text{mWcm}^{-2}$  es igual o mayor que 10,9%.

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

La invención se describe con más detalle en los siguientes Ejemplos

## Ejemplos

Descripción experimental:

1. Síntesis de perovskitas de haluro organometálico:

1.1. Preparación de precursor de yoduro de metilamonio

- 5 Se hizo reaccionar solución de metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) al 33% en peso en etanol absoluto (Sigma-Aldrich) con ácido yodhídrico al 57% en peso en agua (Sigma-Aldrich) a una razón molar 1:1 bajo atmósfera de nitrógeno en etanol anhidro 200 proof (Sigma-Aldrich). Cantidades típicas fueron 24 ml de metilamina, 10 ml de ácido yodhídrico y 100 ml de etanol. La cristalización de yoduro de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) se consiguió usando un evaporador rotatorio, se formó un precipitado de color blanco que indica una cristalización satisfactoria.

La metilamina puede sustituirse por otras aminas, tales como etilamina, n-butilamina, terc-butilamina, octilamina, etc., con el fin de alterar las propiedades de la perovskita subsiguiente. Además, el ácido yodhídrico puede sustituirse por otros ácidos para formar diferentes perovskitas, tales como ácido clorhídrico.

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

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

Para preparar diferente perovskitas, diferentes precursores, tales como diferentes haluros de plomo (II) o de hecho diferentes haluros metálicos juntos, tales como yoduro de Sn.

1.3. Generalización de la estructura de perovskita de haluro organometálico.

- 15 La estructura de perovskita se define como  $\text{ABX}_3$ , 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 siguiente indica posibles perovskitas de anión mixto.

Fijación: [A]=Metilamonio, [B] = Pb, variando [X] = cualquier halógeno

Perovskita	Metilamonio-[X]	Haluro de plomo ( $\text{Pb}[X]_2$ )
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	$\text{PbBr}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	$\text{PbI}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	$\text{PbCl}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	$\text{PbBr}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	$\text{PbI}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	$\text{PbCl}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	$\text{PbBr}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	$\text{PbI}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	$\text{PbCl}_2$

Fijación: [A]=Metilamonio, [B] = Sn, variando [X] = cualquier halógeno

Perovskita	Metilamonio-[X]	Haluro de estaño ( $\text{Sn}[X]_2$ )
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	$\text{SnBr}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	$\text{SnI}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	$\text{SnCl}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	$\text{SnF}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	$\text{SnBr}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	$\text{SnI}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	$\text{SnCl}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	$\text{SnF}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	$\text{SnBr}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	$\text{SnI}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	$\text{SnCl}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	$\text{SnF}_2$

[A] puede variar usando diferentes elementos orgánicos, por ejemplo como en Liang et al., patente de Estados Unidos 5,882,548, (1999) y Mitzi et al., patente de Estados Unidos 6,429,318, (2002).

#### 1.4 Perovskitas mezcladas

Perovskita 1	Perovskita 2	Resultado
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$	Rojo
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$	Amarillo
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Marrón oscuro
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICb}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	Amarillo

Perovskita 1	Perovskita 2	Resultado
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$	Amarillo
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$	Amarillo
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Marrón
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	Amarillo

#### 5 1.5 Estabilidad de perovskitas de haluro mixto frente a perovskitas de haluro simple

Los autores de la invención han encontrado que dispositivos fotovoltaicos que comprenden una perovskita de haluro mixto absorben luz y funcionan como células solares. Cuando se fabrican películas a partir de las perovskitas de haluro simple en condiciones ambientales. Se forman perovskitas, aunque rápidamente sufren blanqueamiento en el color. Este blanqueamiento se debe probablemente a la adsorción de agua sobre la superficie de la perovskita, lo cual es conocido por blanquear los materiales. Cuando las células solares completas se construyen en condiciones ambientales usando estas perovskitas de haluro simple, estas se comportan muy mal con eficiencias de conversión de energía de la luz solar completa menores del 1%. Por el contrario, las perovskitas de haluro mixto pueden procesarse en aire, y muestran un blanqueamiento despreciable durante el procedimiento de fabricación del dispositivo. La célula solar completa que incorpora las perovskitas de haluro mixto se comportan excepcionalmente bien en condiciones ambientales, con eficiencias de conversión de energía de la luz solar completa mayores del 10%.

#### 1.6 Preparación de perovskitas que comprenden un catión formamidinio

Se sintetizaron yoduro de formamidinio (FOI) y bromuro de bromamidinio (FOBr) haciendo reaccionar una solución 0,5M de acetato de formamidinio en etanol con un exceso molar de 3x de ácido yodhídrico (para FOI) o ácido bromhídrico (para FOBr). El ácido se añadió gota a gota mientras se agitaba a temperatura ambiente, luego se dejó agitar durante otros 10 minutos. Tras secar a 100 °C, se forma un polvo blanco-amarillo, que se seca a continuación durante la noche en un horno de vacío antes de usar. Para formar soluciones precursoras de  $\text{FOPbI}_3$  y  $\text{FOPbBr}_3$  se disolvieron FOI y  $\text{PbI}_2$  o FOBr y  $\text{PbBr}_2$  en N,N-dimetilformamida anhidra en una razón molar 1:1, 0,88 milimoles de cada uno por ml, para dar soluciones de perovskita 0,88M. Para formar los precursores de perovskita de  $\text{FOPbI}_{3-z}\text{Br}_z$ , se prepararon mezclas de las soluciones 0,88M de  $\text{FOPbI}_3$  y  $\text{FOPbBr}_3$  en las razones requeridas, donde z varía de 0 a 1.

Las películas para caracterización o fabricación de dispositivo se revistieron por centrifugación en una campana de manipulación con guantes a 170 °C durante 25 minutos en atmósfera de nitrógeno.

#### 2. Pasta mesoporosa aislante:

##### 30 2.1 Pasta de $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

Se adquirió dispersión de óxido de aluminio de Sigma-Aldrich (10% en peso en agua) y se lavó de la forma siguiente: se centrifugó a 7500 rpm durante 6 horas, y se volvió a dispersar en etanol absoluto (Fisher Chemicals) con una sonda de ultrasonidos; que se hizo funcionar durante un tiempo total de ultrasonidos de 5 minutos, con ciclos de 2 segundos encendida y 2 segundos apagada. Este procedimiento se repitió 3 veces.

35 Para cada 10 g de la dispersión original (1 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  total) se añadió lo siguiente: 3,33 g de  $\alpha$ -terpineol y 5 g de una mezcla 50:50 de etilcelulosa 10 cP y 46 cP adquirida de Sigma Aldrich en etanol, 10% en peso. Después de la adición de cada componente, se agitó la mezcla durante 2 minutos y se trató con ultrasonidos con la sonda de ultrasonidos durante 1 minuto de ultrasonidos, usando un ciclo de 2 segundos encendida y 2 segundos apagada. Finalmente, la mezcla resultante se introdujo en un Rotavapor para eliminar el exceso de etanol y conseguir el grosor deseado cuando se realiza el revestimiento por cuchilla, por centrifugación o por serigrafía.

## 2.2 Pasta de SiO<sub>2</sub>:

Se sintetizaron partículas de SiO<sub>2</sub> utilizando el siguiente procedimiento (véase G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988, 104, 95.):

5 se añadieron 2,52 ml de agua desionizada a 59,2 ml de etanol absoluto (Fisher Chemicals). Esta mezcla se agitó seguidamente de forma intensa durante la adición secuencial de los siguientes reactivos: 0,47 ml de hidróxido de amonio al 28% en agua (Sigma Aldrich) y 7,81 ml de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) al 98% (Sigma Aldrich). La mezcla se agitó entonces durante 18 horas para dejar que se completara la reacción.

La dispersión de sílice se lavó entonces después del mismo procedimiento de lavado que se ha descrito antes para la pasta de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ejemplo 2.1).

10 La cantidad de sílice se calculó entonces suponiendo que reacciona todo el TEOS. En nuestro caso, el resultado del cálculo fue 2,1 g de SiO<sub>2</sub>. Por cada 1 g de SiO<sub>2</sub> calculado se añadieron: 5,38 g de  $\alpha$ -terpineol (Sigma Aldrich) y 8 g de una mezcla 50:50 de etilcelulosa 5-15 mPa·s y 30-70 mPa·s adquirida de Sigma Aldrich en etanol, 10% en peso. Después de la adición de cada componente, se agitó la mezcla durante 2 minutos y se trató con ultrasonidos con la sonda de ultrasonidos durante 1 minuto de ultrasonidos, usando un ciclo de 2 segundos encendida y 2 segundos apagada.

## 3. Limpieza y ataque ácido de los electrodos:

20 Las células solares de perovskita usadas y presentadas en estos ejemplos se fabricaron como sigue: Se atacaron láminas de vidrio revestido de óxido de estaño dopado (F:SnO<sub>2</sub>/FTO) (TEC 15, 15 $\Omega$ /cuadrado, Pilkington USA) con polvo de cinc y HCl (2 M) para dar el patrón de electrodo requerido. Seguidamente, las láminas se limpiaron con jabón (Hellemanex al 2% en agua), agua destilada, acetona, etanol y finalmente se trataron con plasma de oxígeno durante 5 minutos para eliminar cualquier residuo orgánico.

## 4. Deposición de la capa compacta de TiO<sub>2</sub>:

25 Las láminas de FTO con el patrón se revistieron con una capa compacta de TiO<sub>2</sub> (100 nm) mediante deposición pirolítica por pulverización de aerosol de una solución en etanol de diisopropóxido de titanio bis(acetilacetato) (razón molar 1:10 de diisopropóxido de titanio bis(acetilacetato) a etanol, en volumen) a 250 °C usando aire como gas portador (véase Kavan, L. and Gratzel, M., *Highly efficient semiconducting TiO<sub>2</sub> photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis*, *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*. *Adv. Mater.* 18, 1910 (2006)).

## 5. Deposición de la estructura de óxido metálico aislante mesoporosa

30 La pasta de óxido metálico aislante (por ejemplo, la pasta de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se aplicó sobre la parte superior de la capa compacta de óxido metálico (típicamente TiO<sub>2</sub> compacto), mediante revestimiento por serigrafía, revestimiento con cuchilla o revestimiento por centrifugación para crear una película con un grosor promedio de 100 a 1000 nm, preferiblemente de 200 a 500 nm y, lo más preferiblemente 300 nm. Las películas se calentaron a continuación hasta 450 grados Celsius y se mantuvieron durante 30 minutos con el fin de degradar y eliminar la celulosa, y luego se enfrían listas para la posterior deposición de solución de perovskita.

## 6. Deposición de la solución precursora de perovskita y formación del electrodo semiconductor de perovskita mesoporoso

40 Se dispensó sobre cada una de las películas de electrodo mesoporoso previamente preparadas un pequeño volumen, entre 20 y 100  $\mu$ l de la solución de precursor de perovskita en DMF (yoduro de metilamonio cloruro de plomo(II) (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>2</sub>I)) a una concentración en volumen de entre 5 y 40% en volumen y se dejó durante 20 segundos antes del revestimiento por centrifugación a 1500 rpm durante 30 s en aire. Las películas revestidas se colocaron entonces en una placa caliente a 100 grados Celsius y se dejaron 45 minutos a esta temperatura en aire, antes de enfriar. Durante el procedimiento de secado a 100 grados, el electrodo revestido cambió de color desde amarillo claro a marrón oscuro, indicando la formación de la película de perovskita deseada con las propiedades semiconductoras.

## 7. Creación de películas de película mesoporosa

50 A la solución de perovskita, por cada 3 g del material de perovskita calculado, se añade 1 g de mezcla 50:50 de etilcelulosa 5-15 mPa·s y 30-70 mPa·s adquirida de Sigma Aldrich y se agita hasta que se disuelve totalmente. A continuación se depositan 50  $\mu$ l de esta solución de mezcla de perovskitas y etilcelulosa sobre los sustratos y se reviste por centrifugación a 1500 rpm durante 30 segundos en aire. Los sustratos usados son vidrio FTO revestido de TiO<sub>2</sub> compacto para dispositivos y portaobjetos de microscopio para caracterización. Después de revestir, las películas se calientan en una placa caliente a 100 grados durante 45 minutos para secar las películas y formar las perovskitas. A continuación, las películas se aclaran en tolueno que elimina por lavado selectivamente la celulosa dejando una película de perovskita mesoporosa. Las películas se vuelven a calentar hasta 100 grados durante 10

minutos para eliminar por secado todo disolvente residual y luego se enfría antes de revestir con el transportador de poros.

#### 8. Deposición del transportador de poros y montaje del dispositivo

5 El material transportador de poros usado fue spiro-OMeTAD (Lumtec, Taiwán), que se disolvió en clorobenceno a una concentración típica de 180 mg/ml. Después de disolver totalmente el spiro-OMeTAD a 100 °C durante 30 minutos se enfrió la solución y se añadió terc-butil piridina (tBP) directamente a la solución con una razón de volumen a masa de 1:26  $\mu\text{l}/\text{mg}$  tBP:spiro-MeOTAD. Se predisolvió dopante iónico de sal bis(trifluorometilsulfonil)amina de litio (Li-TFSI) en acetonitrilo a 170 mg/ml, luego se añadió a la solución de transportador de huecos a 1:12  $\mu\text{l}/\text{mg}$  de solución de Li-TFSI:spiro-MeOTAD. Se dispensó una pequeña cantidad (20 a 70  $\mu\text{l}$ ) de la solución de spiro-OMeTAD sobre cada película mesoporosa revestida de perovskita y se dejó 20 s antes del revestimiento por centrifugación a 1500 rpm durante 30 s en aire. Las películas se colocaron seguidamente en un evaporador térmico en el que se depositaron electrodos de plata de 200 nm de grosor a través de una máscara de sombra bajo vacío ( $10^{-6}$  mBar).

#### 9. Fabricación de dispositivos que comprenden FOPbI<sub>3z</sub>Br<sub>3(1-z)</sub>

15 Los dispositivos se fabricaron sobre sustrato de vidrio revestidos con óxido de estaño dopado con flúor. Estos se limpiaron secuencialmente en hallmanex, acetona, propan-2-ol y plasma de oxígeno. Se depositó una capa compacta de TiO<sub>2</sub> por revestimiento por centrifugación de una solución medianamente ácida de isopropóxido de titanio en etanol. Esta se secó a 150 °C durante 10 minutos. La capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> se depositó por revestimiento por centrifugación a 2000 rpm a una dilución 1:7 en peso de pasta Dyesol 18NR-T en etanol, formando una capa de ~150nm. Las capas se sinterizaron seguidamente en aire a 500 °C durante 30 minutos. Tras enfriar, se revistieron por centrifugación precursores de perovskita a 2000 rpm en una campana de manipulación con guantes llena de nitrógeno, seguido de templado a 170 °C durante 25 minutos en atmósfera de nitrógeno. La capa transportadora de huecos se depositó por revestimiento por centrifugación de 2,2',7,7'-tetraquis-(N,N-dimetoxifenilamina)9,9'-spirobifluoreno (spiro-OMeTAD) al 8% en peso en solución de clorobenceno con adición de terc-butilpiridina (tBP) y bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (Li-TFSI). Los dispositivos se completaron por evaporación de contactos de Au de 60 nm.

#### Resultados experimentales

La motivación de los autores de la presente invención ha sido realizar una célula solar procesable en solución que supere los problemas intrínsecos con absorbedores orgánicos y óxidos metálicos desordenados. Ellos han seguido un enfoque similar a las células solares de ETA, aprovechando así en el absorbedor inorgánico, pero eliminando totalmente el óxido metálico tipo n mesoporoso. Ellos han empleado alúmina mesoporosa como "estructura aislante" tras lo cual se reviste una perovskita de haluro organometálico como el absorbedor y componente tipo n. Esta se pone en contacto con el conductor de huecos molecular, (2,2'(7,7'-tetraquis-(N,N-dimetoxifenilamina)9,9'-spirobifluoreno) (spiro-OMeTAD) (U. Bach et al., Nature 395, 583-585 (1998)) que completa la capa fotoactiva. La capa fotoactiva está interpuesta entre un óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y el electrodo metálico para completar el dispositivo. En la Figura 1 se muestra una ilustración esquemática de una sección transversal de un dispositivo. Tras la fotoexcitación, se absorbe luz en la capa de perovskita, generando portadores de carga. Los huecos son transferidos al transportador de huecos y sacados de la célula solar, mientras que los electrones se filtran a través de la película de perovskita y son recogidos en el electrodo FTO. El desplazamiento de los huecos al transportador de huecos, elimina el portador "minoritario" del absorbedor y es clave para permitir una operación eficiente. Se demuestra un registro de eficiencias de conversión de energía de 10,9% bajo radiación solar completa simulada en condiciones AM1.5, que representa la célula solar híbrida de estado sólido más eficiente descrita hasta la fecha. En la Figura 4 se muestra una curva de corriente tensión para dicha célula solar.

#### Caracterización de absorbedor y película delgada

45 La estructura de perovskita proporciona un marco para realizar componentes orgánicos e inorgánicos en un material compuesto molecular puro, aquí hay posibilidades de manipular propiedades del material gobernadas por los orbitales atómicos de los elementos constituyentes. Experimentando con la interrelación entre elementos orgánicos-inorgánicos a escala molecular y controlando la célula estructural cristalina ajustable en tamaño es posible crear nuevos e interesantes materiales usando rudimentarios procedimientos químicos por vía húmeda. De hecho, el trabajo fundamental de Era y Mitzi apoya la perovskita estratificada basada en haluros organometálicos como rivales valiosos frente a materiales más establecidos, demostrando un comportamiento excelente como diodos emisores de luz (H.D. Megaw, Nature 155, 484-485 (1945), M. Era, T. Tsutsui, S. Saito, Appl. Phys. Lett. 67, 2436-2438 (1995)) y transistores con movilidades competitivas comparables a silicio amorfo (C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, Science 286, 945-947 (1999)).

55 La perovskita específica que introducen aquí los autores de la invención es de la forma haluro mixto: yoduro de metilamonio cloruro de plomo (II), (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>2</sub>I) que se procesa a partir de una solución precursora en N,N-dimetilformamida como disolvente mediante revestimiento por centrifugación en condiciones ambientales. A diferencia de los absorbedores de perovskita de plomo de haluro simple descritos previamente en células solares (A.

Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050-6051 (2009), J-H Im, C-R Lee, J-W Lee, S-W Park, N-G Park, *Nanoscale* 3, 4088 - 4093 (2011)), esta perovskita de haluro mixto de yoduro-cloruro es notablemente estable y fácilmente procesable en aire. En la Figura 2, los espectros de absorción UV-Vis-NIR de la perovskita de haluro mixto en el material compuesto de la célula solar demuestran buenas capacidades de captación de luz respecto al espectro visible a infrarrojo cercano. También se muestra la absorción de luz de la capa activa de una célula solar completa sellada en atmósfera de nitrógeno, durante 1000 horas de iluminación continua bajo luz solar completa. Esto ilustra la buena estabilidad básica del absorbedor de perovskita.

#### Fabricación de célula solar

Para construir células solares se reviste óxido de estaño dopado con flúor (FTO) con una capa compacta de TiO<sub>2</sub> mediante pulverización - pirólisis (L. Kavan, M. Grätzel, *Electrochim. Acta* 40, 643-652 (1995)), que garantiza una recogida selectiva de electrones en el ánodo. La película se reviste a continuación con una pasta de alúmina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanopartículas y celulosa mediante serigrafía, que se sinteriza a continuación a 500 °C para descomponer y eliminar la celulosa, dejando una película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporosa con una porosidad de aproximadamente 70%. La solución precursora de perovskita se reviste en la película de alúmina porosa mediante revestimiento por centrifugación. Para elaborar tras este procedimiento de revestimiento, ha habido un extenso trabajo previo investigando cómo materiales moldeados en solución se infiltran en óxidos mesoporosos (H. J. Snaith et al., *Nanotechnology* 19, 424003 - 424015 (2008), T. Leijtens 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 solución es suficientemente baja, y la solubilidad del material moldeado suficientemente alta, el material penetrará totalmente en los poros cuando se evapore el disolvente. El resultado normal es que el material forma una capa "humectante" sobre la superficie interna de la película mesoporosa, y de modo uniforme, pero no completa, llena los poros en todo el espesor del electrodo. (H. J. Snaith et al., *Nanotechnology* 19, 424003 - 424015 (2008), T. Leijtens 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)) El grado de "llenado de poros" se controla modificando la concentración de la solución (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 solución de moldeo es alta, se formará una "capa de remate" sobre la parte superior del óxido mesoporoso además de un alto grado de llenado de poros. En las películas creadas aquí, no hay apariencia de una capa de remate de perovskita cuando las películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporosa están revestidas con la perovskita, indicando que la perovskita está localizada fundamentalmente en el interior de la película porosa, produciendo una película de perovskita porosa. Para completar la capa fotoactiva, el transportador de huecos, spiro-OMeTAD, se reviste por centrifugación sobre la parte superior del electrodo revestido de perovskita. El spiro-OMeTAD llena fundamentalmente los poros y forma una capa de remate sobre la parte superior de toda la película. La película está rematada con un electrodo de plata para completar el dispositivo. En la Figura 1b se muestra una ilustración esquemática de la estructura del dispositivo. Denominamos este tipo de célula solar, en la que la capa fotoactiva está montada sobre una estructura aislante porosa como una célula solar meso-superestructurada (MSSCs).

#### Caracterización de célula solar

Con el fin de valorar la eficiencia básica del material absorbedor, se han construido primero una célula solar bicapa de unión plana compuesta de películas de perovskita y spiro-OMeTAD interpuesto entre el TiO<sub>2</sub> compacto y electrodos de Ag. Para una célula solar de película delgada imprimible, esta opera razonablemente bien generando más de 4 mAcm<sup>-2</sup> de fotocorriente de cortocircuito, y que presenta una eficiencia de conversión de energía cercana a 2%, como se muestra en la Figura 3. Esto indica que se generan cargas libres de forma relativamente sencilla en el interior de la capa absorbidora de perovskita. Para garantizar una eficiente recogida de carga en una configuración de célula solar de película delgada, la longitud de difusión de electrones y huecos debe ser similar a, o mayor que el grosor de la capa absorbidora, sin niveles dopantes muy cuidadosamente controlados y movilidades de portador de carga altas esto es extremadamente complejo. En la Figura 4, se muestra la curva de corriente-tensión para una célula solar compuesta de FTO-TiO<sub>2</sub> compacto-AlO<sub>3</sub>-perovskita mesoporosa de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>2</sub>-spiro-OMeTAD-Ag medida bajo iluminación solar completa simulada. La fotocorriente de cortocircuito es 17 mAcm<sup>-2</sup> y la tensión de circuito abierto es cercana a 1 V dando una eficiencia de conversión de energía total de 10,9%. Para la mayoría de dispositivos eficientes, la tensión de circuito abierto es de 1 a 1,1 V. En la Figura 5, se muestra el espectro de acción fotovoltaica para la célula solar, que da una eficiencia de conversión de fotón a electrón incidente máxima superior a 80% y abarca la región fotovoltaica de 450 a 800 nm.

#### Comparación con la tecnología existente

La eficiencia de conversión de potencia para este sistema está al nivel más alto para tecnologías solares nuevas y emergentes (M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 19, 565-572 (2011)), pero más apasionante que la eficiencia es la tensión de circuito abierto enormemente alta generada. GaAs es la única opción de tecnología fotovoltaica que absorbe sobre la región visible a IR cercano y genera dicha alta tensión de circuito abierto. La "pérdida de energía fundamental" en una célula solar puede cuantificarse como la diferencia en energía entre la tensión de circuito abierto generada bajo luz solar completa y la banda prohibida del absorbedor (H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.* 20, 13-19 (2010)). La tensión máxima teórica de circuito abierto puede

estimarse como una función de la banda prohibida después de tratamiento de Schokley-Queisser, y para un material con una banda prohibida de 1,55 eV la tensión máxima posible de circuito abierto bajo radiación solar completa es 1,3 eV, dando una "pérdida en el potencial" mínima de 0,25 eV. En la Figura 6, se representa la tensión de circuito abierto frente a la banda prohibida óptica del absorbedor, para "las mejores" tecnologías solares mejores establecidas y emergentes. Para la célula solar de perovskita meso-superestructurada la banda prohibida óptica se toma como 1,55 eV y la tensión de circuito abierto como 1,1 V. Con la pérdida de potencial como única métrica, la nueva tecnología está muy bien posicionada en cuarto lugar entre todas las tecnologías solares detrás de GaAs, silicio cristalino y (di)selenuro de cobre indio y galio. Sorprendentemente, las células solares de perovskita tienen pérdidas fundamentales que son menores que CdTe, que es la tecnología de elección para la mayor compañía solar mundial (A. Abrusci et al., Energy Environ. Sci. 4, 3051-3058 (2011)).

#### Estructura cristalina de la perovskita

El patrón de difracción de rayos X, mostrado en la Figura 7 se extrajo a temperatura ambiente en película delgada de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$  revestida sobre un soporte de vidrio usando Difractómetro de rayos X X'pert Pro.

La Figura 7 muestra el patrón de difracción de rayos X típico de película de (dicloromonoyodo plumbato(II) de metilamonio;  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$  sobre sustrato de vidrio. El patrón de difracción de rayos X confirma el tipo  $\text{ABX}_3$  de estructura de perovskita cúbica ( $a=b=c=90$ ) (Pm3m).  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$  dio picos de difracción a 14,20, 28,58 y 43,27°, asignados como planos (100), (200) y (300), respectivamente, de una estructura de perovskita cúbica con parámetro reticular a) 8,835 Å, b) 8,835 y c) 11,24Å. Unos picos de difracción definidos a (h 0 0; donde h =1-3) sugieren que las películas fabricadas sobre sustrato de vidrio fueron principalmente de una única fase y estaban altamente orientadas con el automontaje en el eje a ["Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells" Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai and Tsutomu Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050].

El catión  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  no puede asignarse en los rayos X dada su orientación dinámica,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  es incompatible con la simetría molecular, y por ello el catión todavía está desordenado en esta fase a temperatura ambiente. Y así, la contribución efectiva de los átomos de C y N a la intensidad difractada total es muy pequeña respecto a las contribuciones de Pb y X (Cl y I) ["Alkylammonium lead halides. Part 2.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = Cl, Br, I) perovskites: cuboctahedral halide cages with isotropic cation reorientation", Oswaldkn OP and Rodericke Wasylishenm et al. Can. J. Chem. 1990, 68, 412.].

Las posiciones de picos para  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$  sintetizada mixta a (h,0,0) se observó que cambiaban hacia menores  $2\theta$  y se posicionaron entre trihalógeno plumbato de metilamonio, es decir,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  ["Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy", A. Poglitsch and D. Weber, J. Chem. Phys. 1987, 87, 6373.] respectivamente, y también el parámetro reticular aumentado ( $a = 8,835$  Å) de la película de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$  al comparar con perovskita basada en "Cl" puro, es decir  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  ( $a = 5,67$ Å) con la adición de contenido de "I" aporta una evidencia de la formación de perovskita de haluro mixto ["Optical properties of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = halogen) and their mixed-halide crystals", N. Kitazawa, Y. Watanabe and Y Nakamura, J. Mat Sci. 2002,37,3585.].

El patrón de difracción del producto contenía unos pocos picos no identificados, que pueden atribuirse a los diversos factores que incluyen la presencia de alguna impureza (por ejemplo,  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ; X = Cl y/o I, o compuestos relacionados que pueden generarse durante la síntesis incluso si se usa un ligero exceso de reaccionantes, y también a la naturaleza higroscópica del compuesto que puede formar por consiguiente impurezas no deseadas ["Alkylammonium lead halides. Part 2.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = Cl, Br, I) perovskites: cuboctahedral halide cages with isotropic cation reorientation", Oswaldkn OP and Rodericke Wasylishenm et al. Can. J. Chem. 1990, 68, 412.] Adicionalmente el ion "I" presente en la red puede dividir alguno de los picos a temperatura ambiente dado el hecho de que la perovskita basada en "I" pura ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) forma estructura tetragonal ["Alkylammonium lead halides. Part 1. Isolated ~ b 1 6 ions in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " Beverlyr Vincent K, Robertson, Stanlecy merona, N Dosvaldk, Can. J. Chem. 1987, 65, 1042.; "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells" Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai and Tsutomu Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050].

Las Figuras 8 a 11 se refieren a perovskitas que comprenden un catión formamidinio y dispositivos que comprenden  $\text{FOPbI}_3\text{Br}_{3(1-y)}$ . En general, se considera ventajoso retener la estructura cristalina 3D en la perovskita, al contrario que crear perovskitas estratificadas que inevitablemente tendrán mayores energía de unión de excitón (Journal of Luminescence 60&61 (1994) 269 274). También resulta ventajoso poder ajustar la banda prohibida de la perovskita. La banda prohibida puede cambiarse modificando los cationes o haluros metálicos, que influyen directamente tanto en los orbitales electrónicos como en la estructura cristalina. Alternativamente, cambiando el catión orgánico (por ejemplo, de un catión metilamonio a un catión formamidinio) puede alterarse la estructura cristalina. Sin embargo, con el fin de ajustarse al cristal de perovskita, debe cumplirse la siguiente condición geométrica:

$(R_A + R_X) = t\sqrt{2} (R_B + R_X)$ , donde  $R_{A,B,X}$  son los radios iónicos de los iones ABX. El autor de la invención ha encontrado de forma inesperada que el catión formamidinio (FO) forma de hecho la estructura de perovskita en una estructura cúbica en una perovskita  $\text{FOPbBr}_3$  o  $\text{FOPbI}_3$  y perovskitas de haluro mixto de los mismos.

El trabajo que condujo a la presente invención ha recibido financiación del Consejo de Investigación Europeo en el ámbito del Séptimo Programa Marco de la Unión Europea (*FP7/2007-2013/ ERC acuerdo de concesión n.º 279881*).

**REIVINDICACIONES**

1. Un dispositivo fotovoltaico que comprende un material poroso, material poroso que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, caracterizado por que el material poroso:
- 5 (a) consiste en un semiconductor poroso que es una perovskita porosa donde la perovskita comprende al menos un anión haluro; o
- (b) comprende una estructura dieléctrica porosa que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie de dicho material de estructura dieléctrica porosa, revestimiento que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro.
- 10 2. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 1 que comprende además un material transportador de carga dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso, en el que el material transportador de carga es un material transportador de huecos o un material transportador de electrones.
3. Un dispositivo fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que:
- (i) el material poroso es mesoporoso; y/o
- 15 (ii) la porosidad de dicho material poroso es igual o mayor que 50%.
4. Un dispositivo fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el material poroso comprende (b) dicha estructura dieléctrica porosa que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y dicho revestimiento dispuesto sobre la superficie del mismo, revestimiento que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro, donde el
- 20 revestimiento está dispuesto sobre las superficies de poros en el interior de dicho material de estructura dieléctrica porosa, y preferiblemente donde el revestimiento consiste en dicha perovskita.
5. Un dispositivo fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el material de estructura dieléctrica porosa comprende un óxido de aluminio, circonio, silicio, itrio o iterbio; o silicato de alúmina, y preferiblemente donde el material de estructura dieléctrica porosa comprende alúmina porosa, y más preferiblemente
- 25 donde el material de estructura dieléctrica porosa comprende alúmina mesoporosa.
6. Un dispositivo fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la perovskita es un material fotosensibilizador.
7. Un dispositivo fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la perovskita es un semiconductor intrínseco, un semiconductor tipo n, o un semiconductor tipo p, y el dispositivo fotovoltaico comprende
- 30 además un material transportador de carga dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso, donde el material transportador de carga es un material transportador de electrones o un material transportador de huecos; y
- cuando la perovskita es un semiconductor intrínseco, el material transportador de carga es un material transportador de huecos o un material transportador de electrones, cuando la perovskita es un semiconductor tipo n, el material transportador de carga es un material transportador de huecos y cuando la perovskita es un semiconductor tipo p, el
- 35 material transportador de carga es un material transportador de electrones.
8. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 2 o la reivindicación 7 en el que el material transportador de carga es un material transportador de huecos, y opcionalmente el material transportador de huecos comprende un material transportador de huecos orgánico, un transportador de huecos polimérico o molecular, o un transportador de huecos inorgánico.
- 40 9. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 2 o la reivindicación 7 en el que el material transportador de carga es un material transportador de electrones, y opcionalmente el material transportador de electrones es un material transportador de electrones orgánico.
10. Un dispositivo fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la perovskita comprende un primer catión, un segundo catión, y dicho al menos un anión haluro; y opcionalmente en el que el
- 45 segundo catión es un catión metálico, y preferiblemente en el que el catión metálico está seleccionado de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{CO}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$ , más preferiblemente en el que el catión metálico está seleccionado de  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , y aun más preferiblemente en el que el catión metálico está seleccionado de  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ ;
- opcionalmente en el que el primer catión es un catión orgánico, y preferiblemente el catión orgánico es cualquiera
- 50 de:
- un catión orgánico que tiene la fórmula  $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ , en la que  $\text{R}_1$  es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;  $\text{R}_2$  es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido o arilo no

sustituido o sustituido; R<sub>3</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; y R<sub>4</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; y

un catión orgánico que tiene la fórmula (R<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, en la que R<sub>5</sub> es hidrógeno, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido.

5 11. Un dispositivo fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la perovskita es una perovskita de anión mixto que comprende dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro, con la condición de que al menos uno de los aniones sea un anión haluro, y preferiblemente dichos dos o más aniones diferentes son dos o más aniones haluro diferentes.

10 12. Un dispositivo fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la perovskita es un compuesto de perovskita de fórmula (I):



en la que:

[A] es al menos un catión orgánico;

[B] es al menos un catión metálico; y

15 [X] es dicho al menos un anión;

con la condición de que el compuesto de perovskita comprenda al menos un anión haluro;

opcionalmente en el que [X] es dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro, con la condición de que el compuesto de perovskita comprenda al menos un anión haluro, y preferiblemente en el que [X] es dos o más aniones haluro diferentes, y más preferiblemente en el que la perovskita está seleccionada de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrI<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbClBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Cl, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBrI<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBrCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Br, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>I, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnClBr<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>2</sub>Cl y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Cl.

25 13. Un dispositivo fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones 2, 7 y 8, en el que dicha perovskita es una primera perovskita, y en el que el material transportador de carga comprende una segunda perovskita, donde las perovskitas primera y segunda son iguales o diferentes; y

opcionalmente dicha primera perovskita es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12; y

opcionalmente la segunda perovskita es una perovskita que comprende un primer catión, un segundo catión y al menos un anión.

30 14. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 13, en el que la segunda perovskita es un compuesto de perovskita de fórmula (IB):



en la que:

[A] es al menos un catión orgánico o al menos un catión metálico del Grupo I;

[B] es al menos un catión metálico; y

35 [X] es al menos un anión,

donde opcionalmente [A] comprende Cs<sup>+</sup>; y opcionalmente [B] comprende Pb<sup>2+</sup> o Sn<sup>2+</sup>.

40 15. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 14, en el que [X] comprende un anión haluro o una pluralidad de aniones haluro diferentes, y preferiblemente en el que [X] comprende I<sup>-</sup>, y más preferiblemente en el que el compuesto de perovskita de fórmula IB es CsPbI<sub>3</sub>, CsSnI<sub>3</sub>, CsPbI<sub>2</sub>Cl, CsPbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CsPbI<sub>2</sub>F, CsPbI<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CsPbI<sub>2</sub>Br, CsPbI<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CsSnI<sub>2</sub>Cl, CsSnI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CsSnI<sub>2</sub>F, CsSnI<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CsSnI<sub>2</sub>Br o CsSnI<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.

16. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 13, en el que la segunda perovskita es una perovskita como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.

17. Un dispositivo fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende una capa fotoactiva, capa fotoactiva que comprende:

45 dicho material poroso; y

opcionalmente un material transportador de carga dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso, y preferiblemente en el que el material transportador de carga es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 y 13 a 16.

5 18. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 17, en el que la capa fotoactiva comprende una capa que comprende dicho material transportador de carga dispuesto en una capa que comprende dicho material poroso, y en el que el material transportador de carga también está dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso.

19. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 17 o la reivindicación 18, que comprende:

un primer electrodo;

un segundo electrodo; y dispuesta entre los electrodos primero y segundo;

10 dicha capa fotoactiva; y opcionalmente una capa compacta que comprende un óxido metálico o un calcogenuro metálico.

20. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 19, en el que la capa compacta comprende un óxido metálico o un sulfuro metálico, y preferiblemente la capa compacta comprende:

15 un óxido de titanio, estaño, cinc, galio, niobio, tántalo, zirconio, neodimio, paladio o cadmio, o un sulfuro de cinc o cadmio.

un semiconductor tipo p que comprende un óxido de níquel, vanadio o cobre; o

un óxido de tungsteno o molibdeno.

21. Un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 19 o la reivindicación 20 que comprende además una capa adicional, dispuesta entre la capa compacta y la capa fotoactiva, capa adicional que comprende un óxido metálico o un calcogenuro metálico que es el mismo o distinto del óxido metálico o un calcogenuro metálico empleado en la capa compacta, y preferiblemente en el que la capa adicional comprende alúmina, óxido de magnesio, sulfuro de cadmio, dióxido de silicio u óxido de itrio.

22. Un dispositivo fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el dispositivo fotovoltaico comprende:

25 un primer electrodo;

un segundo electrodo; y dispuesta entre los electrodos primero y segundo;

una capa fotoactiva;

30 donde la capa fotoactiva comprende un material transportador de carga y una capa de un semiconductor poroso que es una perovskita porosa, donde la perovskita porosa es un material fotosensibilizador, y donde el material transportador de carga está dispuesto en el interior de poros de dicha perovskita porosa;

donde la perovskita es un compuesto de perovskita de la fórmula (I):



en la que:

[A] es al menos un catión orgánico;

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

[X] es al menos un anión haluro.

23. Un dispositivo fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que el dispositivo fotovoltaico comprende:

un primer electrodo;

40 un segundo electrodo; y dispuesta entre los electrodos primero y segundo;

una capa fotoactiva;

45 en la que la capa fotoactiva comprende un material transportador de carga y una capa de un material poroso, material poroso que comprende una estructura dieléctrica porosa que consiste en un material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie de dicho material de estructura dieléctrica porosa, donde dicho revestimiento está dispuesto sobre las superficies en el interior de poros de dicho

material de estructura dieléctrica porosa,

revestimiento que comprende un semiconductor que es una perovskita, donde la perovskita es un material fotosensibilizador,

donde el material transportador de carga está dispuesto en el interior de poros de dicho material poroso; y

5 donde la perovskita es un compuesto de perovskita de la fórmula (I):



en la que:

[A] es al menos un catión orgánico;

[B] es al menos un catión metálico; y

10 [X] es al menos un anión haluro.

24. Una capa fotoactiva para un dispositivo fotovoltaico, capa fotoactiva que comprende un material poroso, material poroso que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, caracterizado por que el material poroso:

(a) consiste en un semiconductor poroso que es una perovskita porosa donde la perovskita comprende al menos un anión haluro; o

15 (b) comprende una estructura dieléctrica porosa que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un revestimiento dispuesto sobre la superficie de dicho material de estructura dieléctrica porosa, revestimiento que comprende un semiconductor que comprende una perovskita, donde la perovskita comprende al menos un anión haluro.

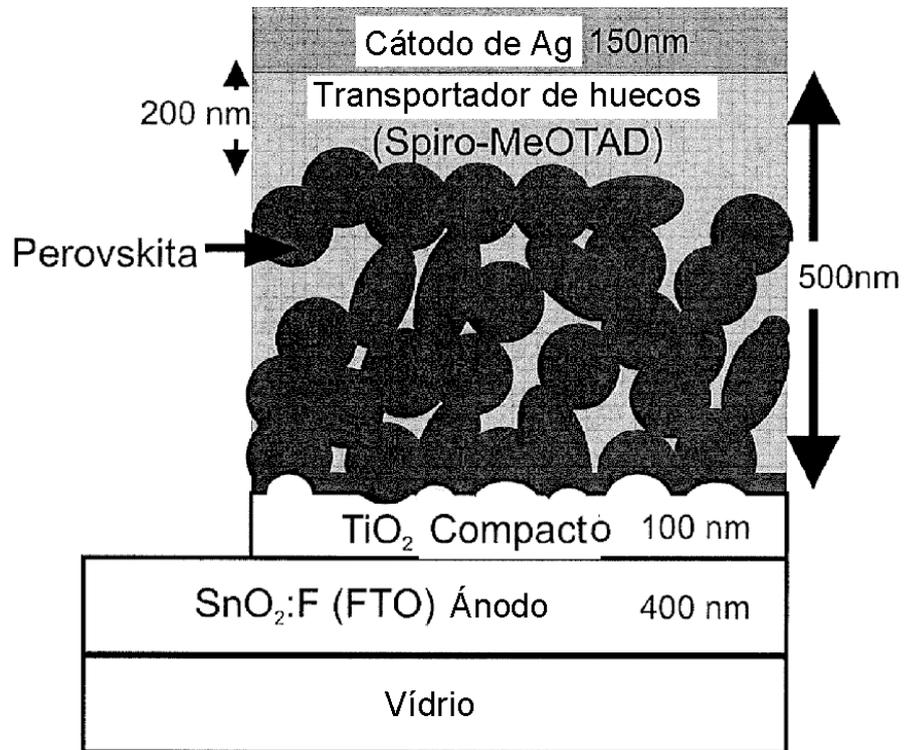


Figura 1(a)

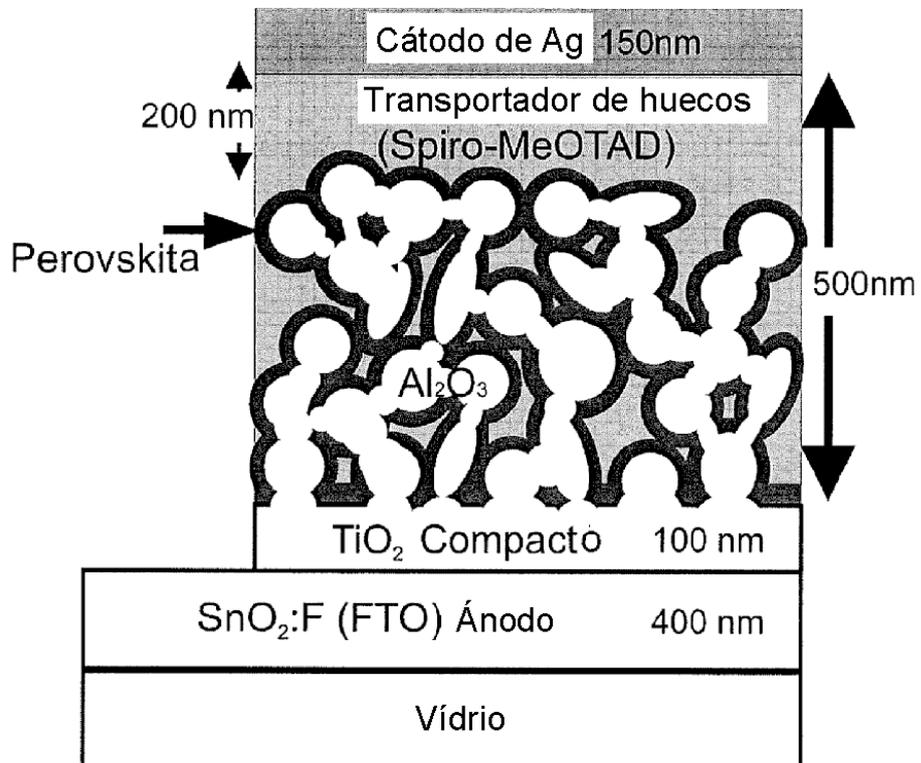


Figura 1(b)

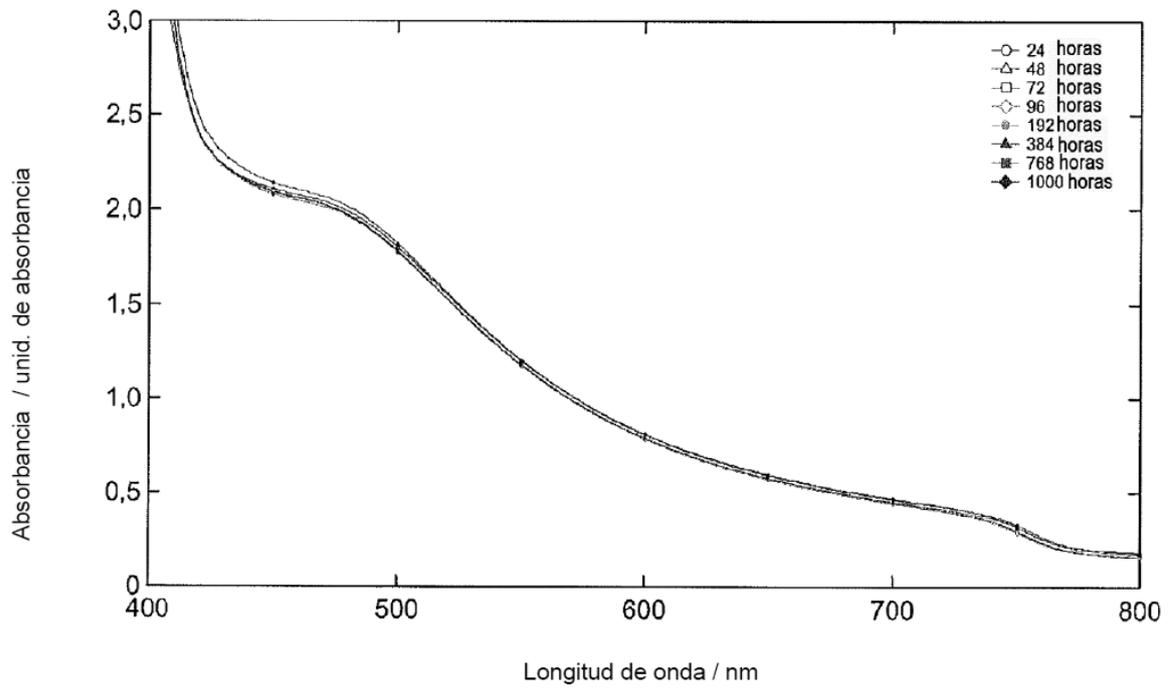


Figura 2

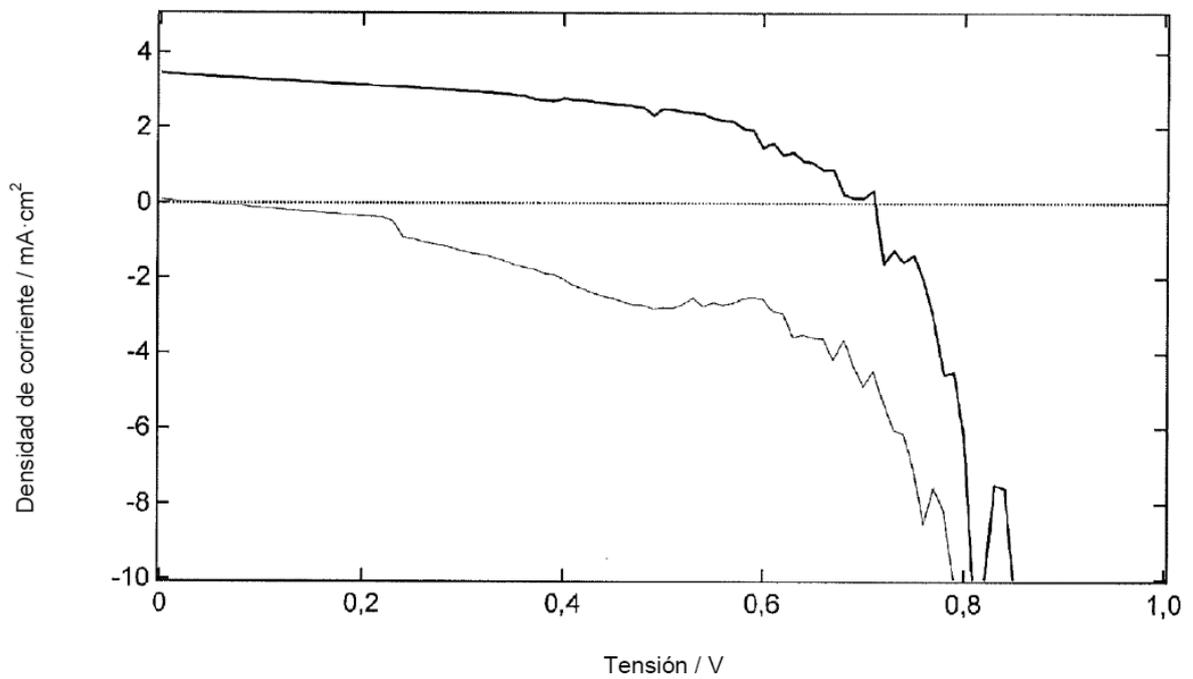


Figura 3

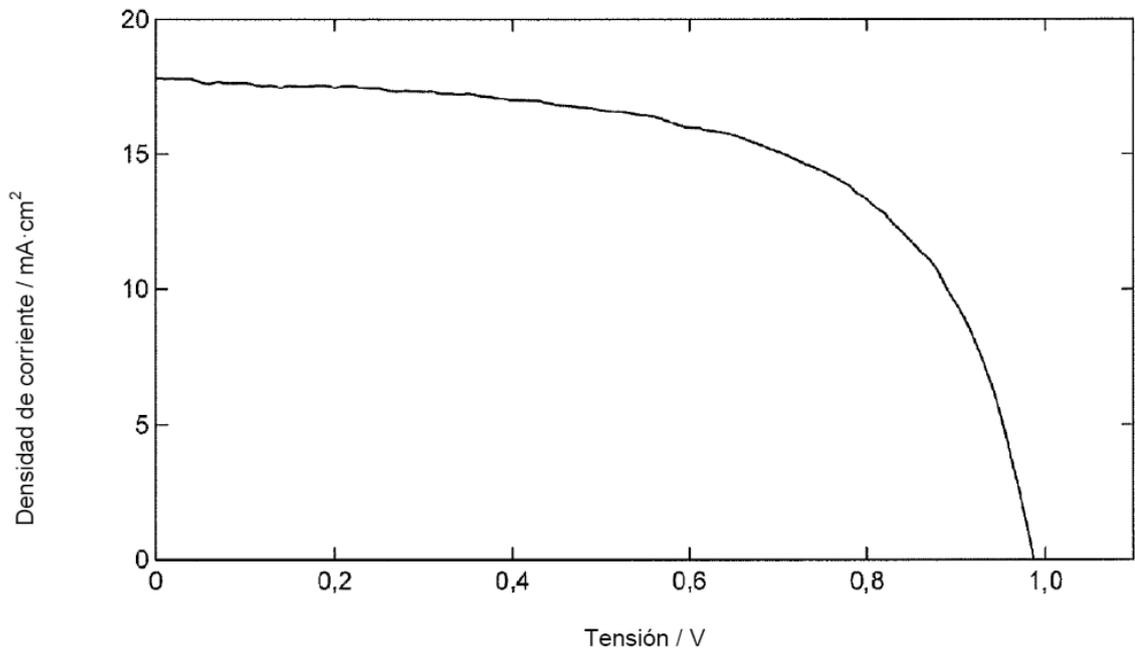


Figura 4

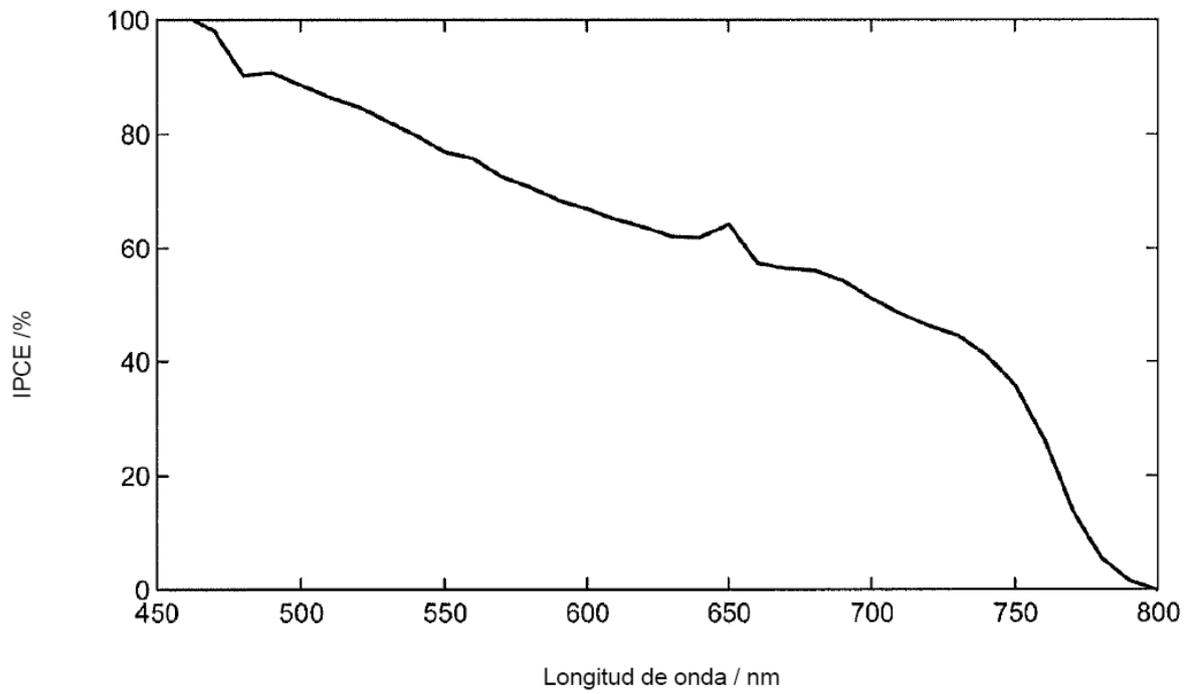


Figura 5

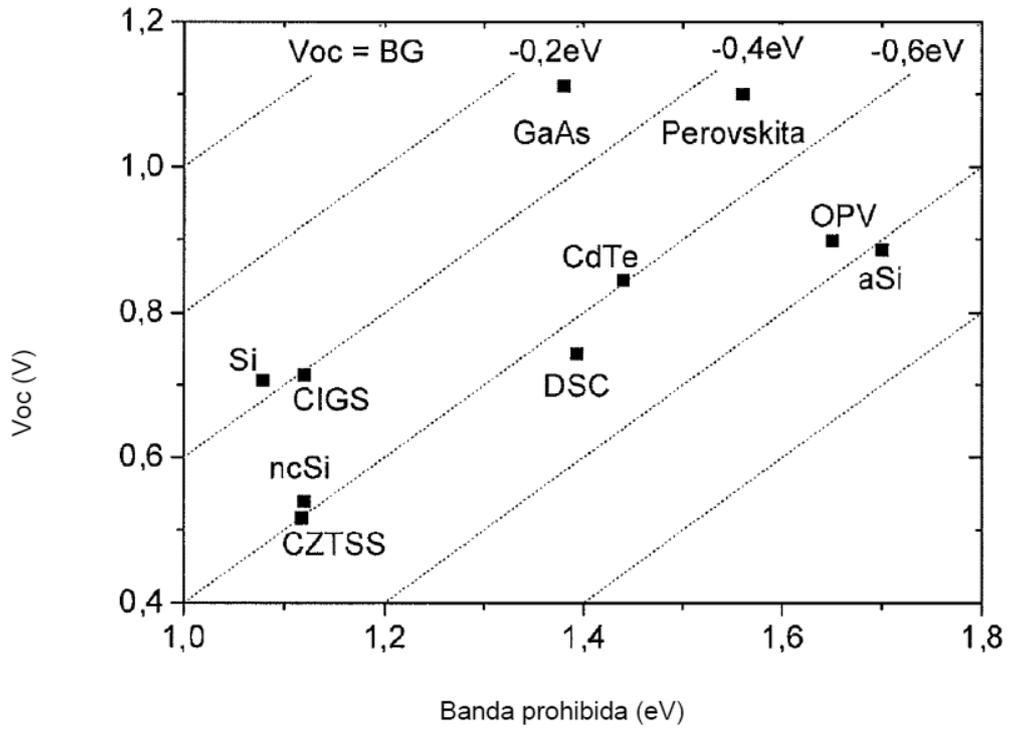


Figura 6

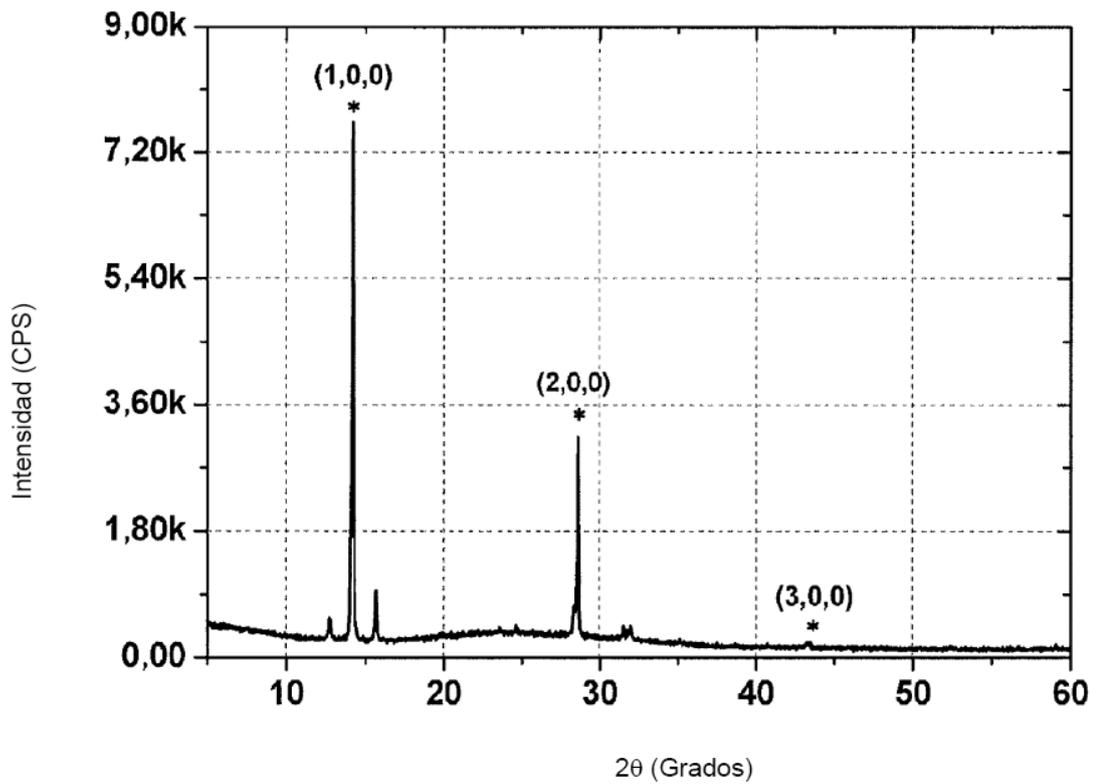


Figura 7

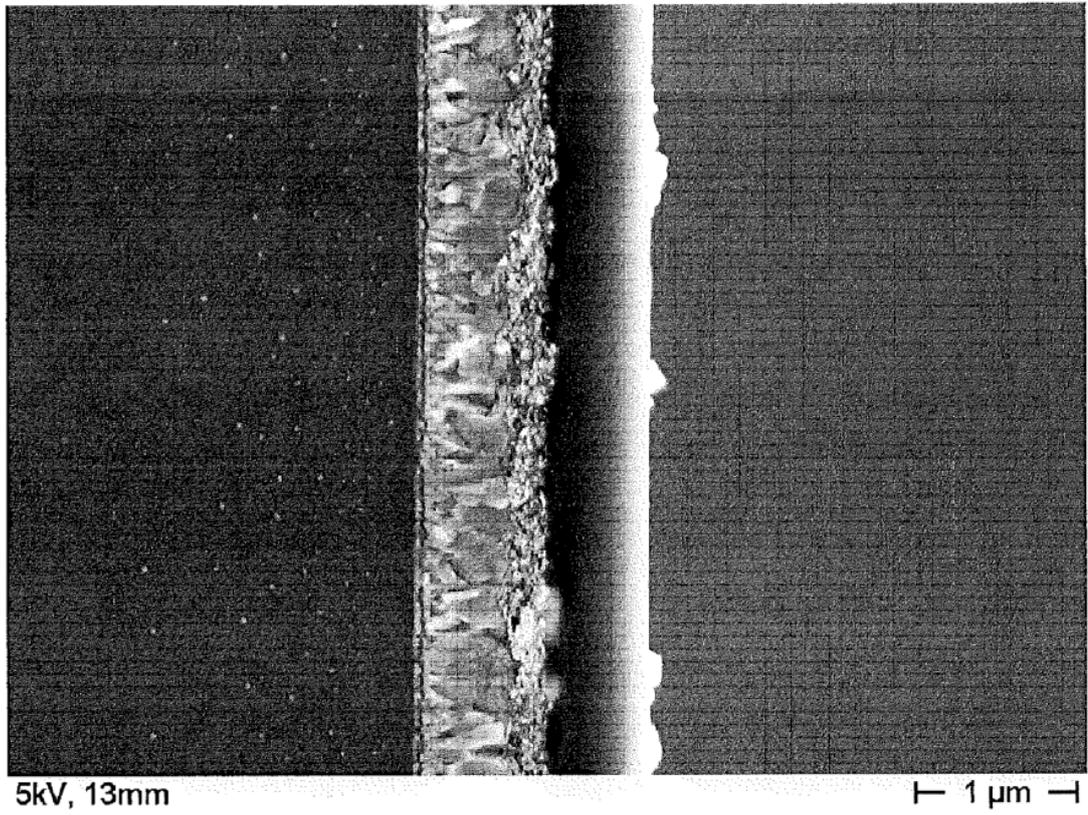


Figura 8

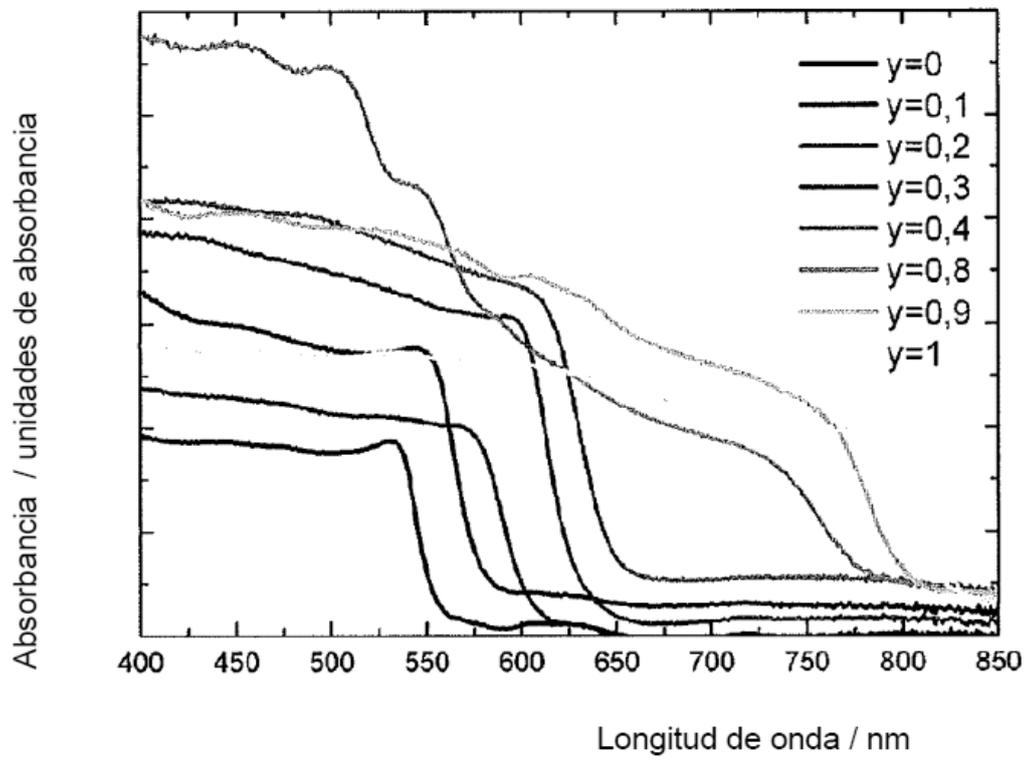


Figura 9(a)

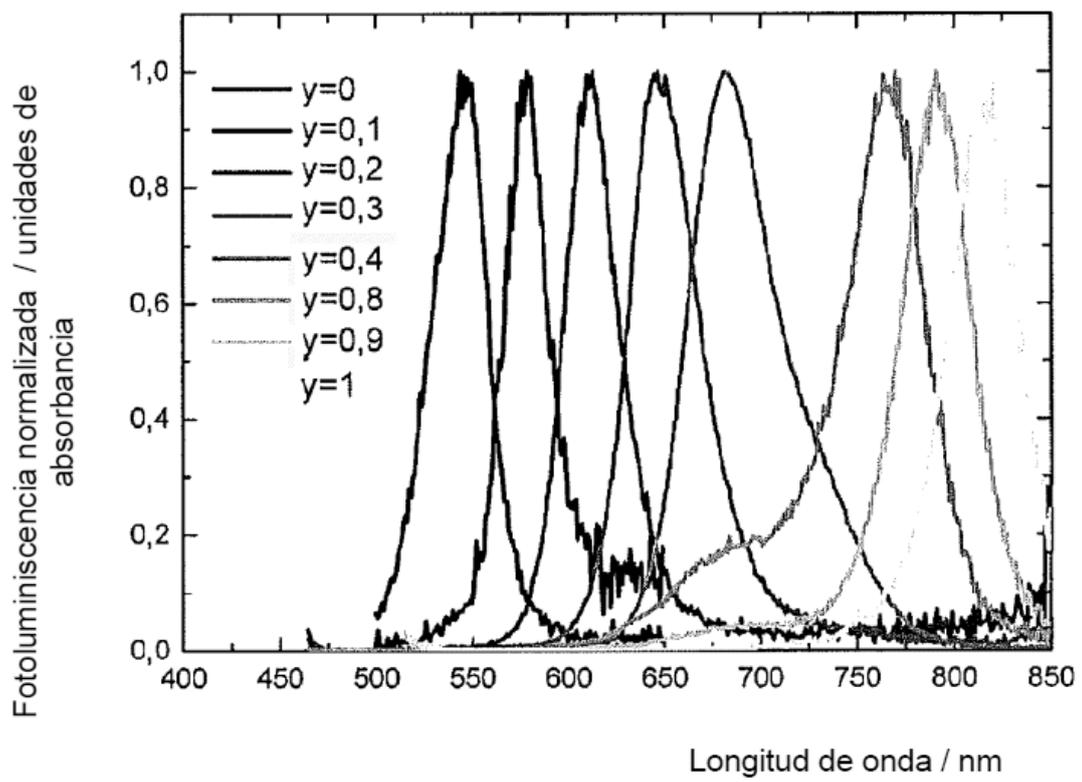


Figura 9(b)

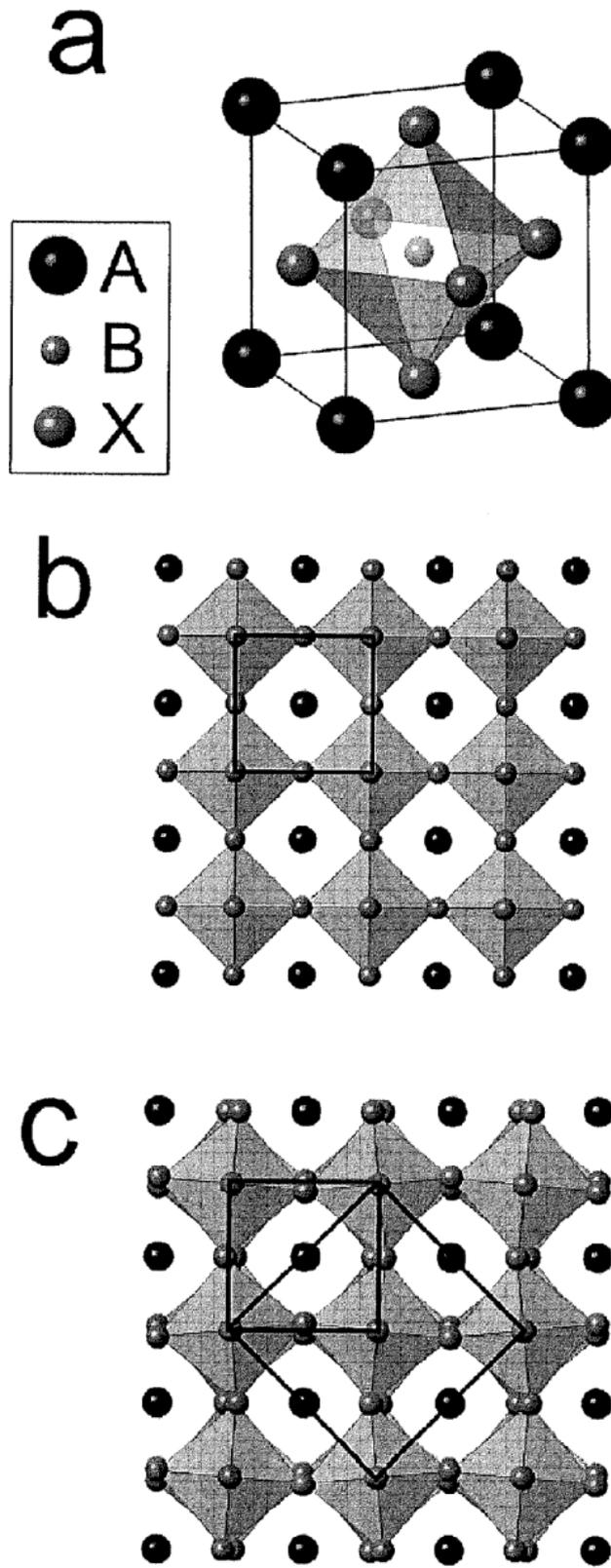


Figura 10 (a-c)

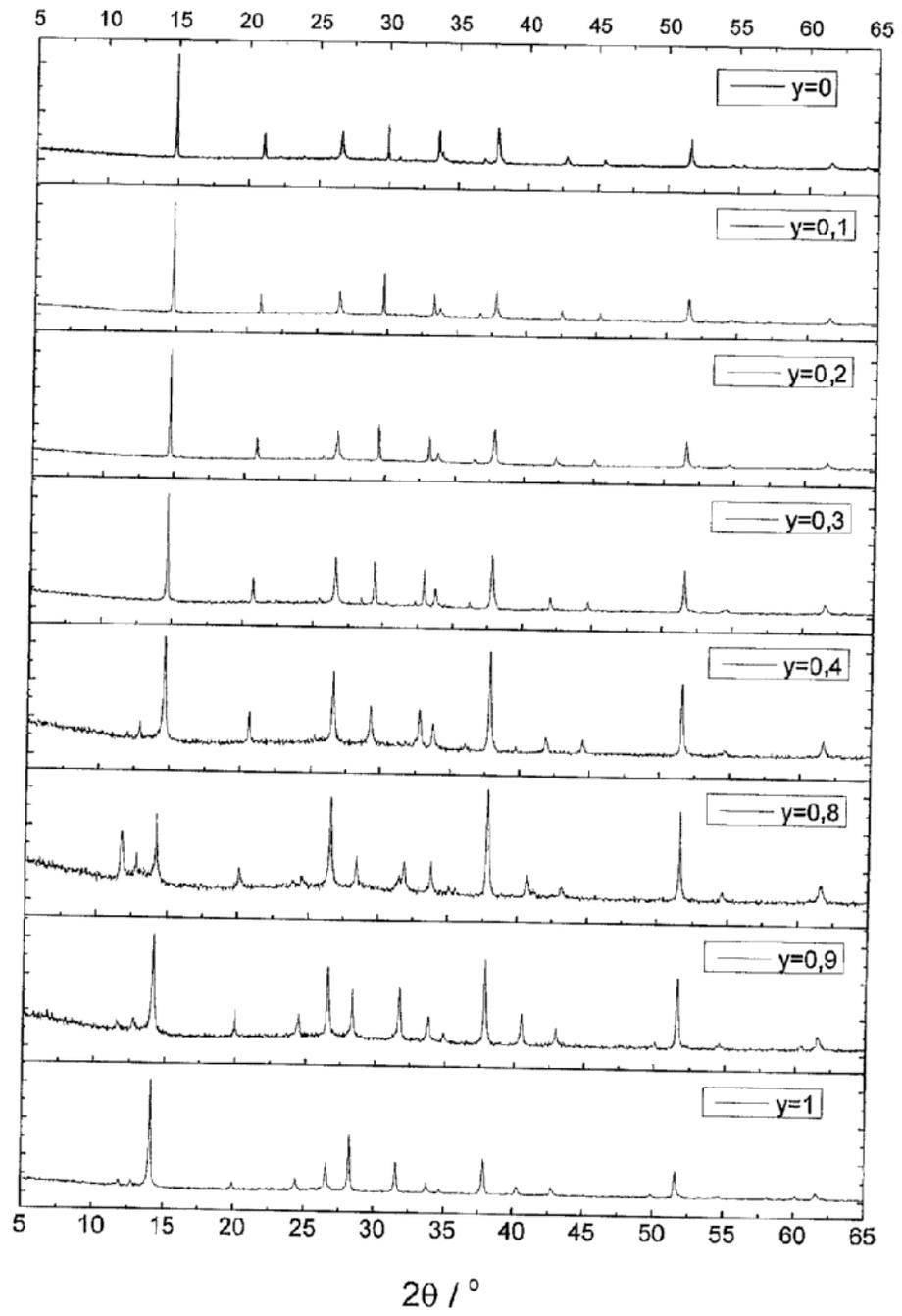


Figura 10 (d)

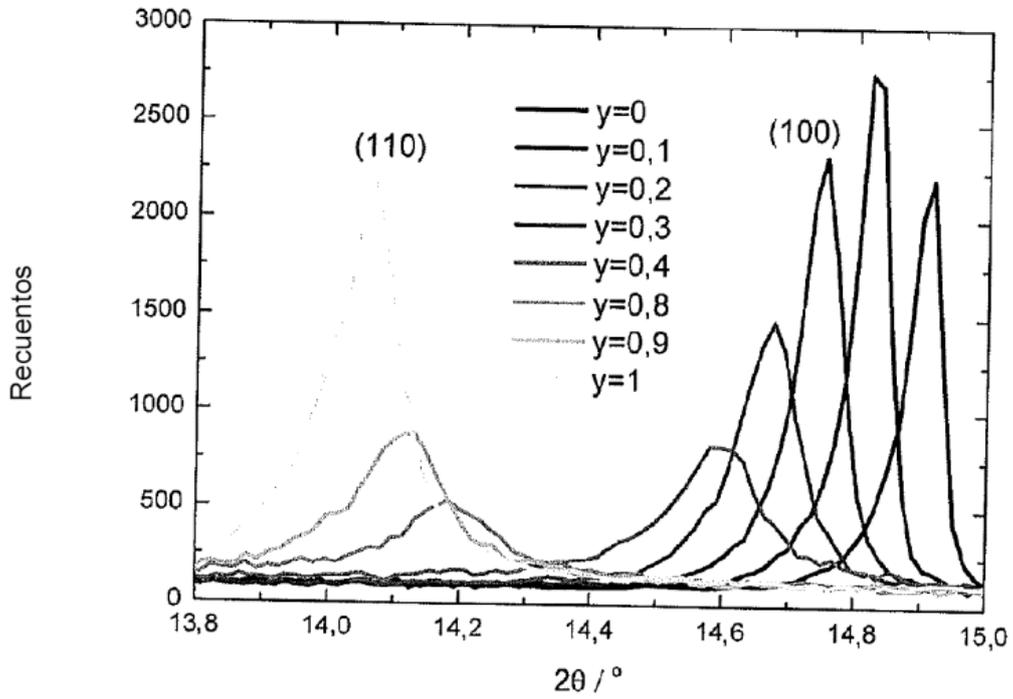


Figura 10(e)

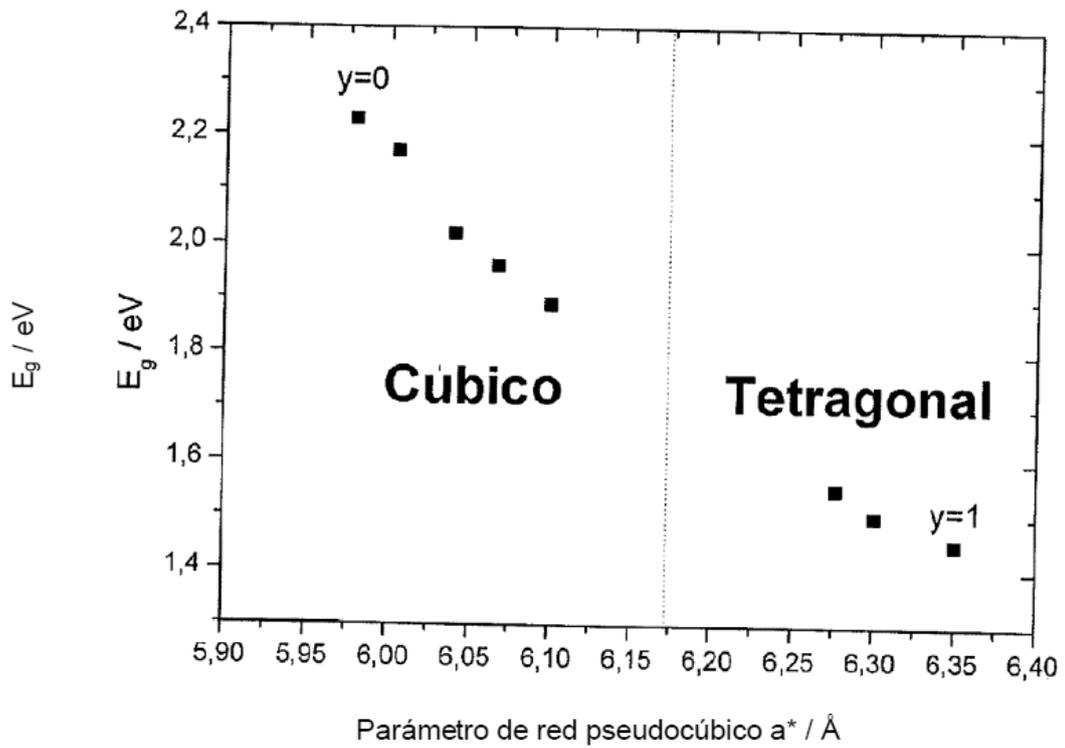


Figura 10(f)

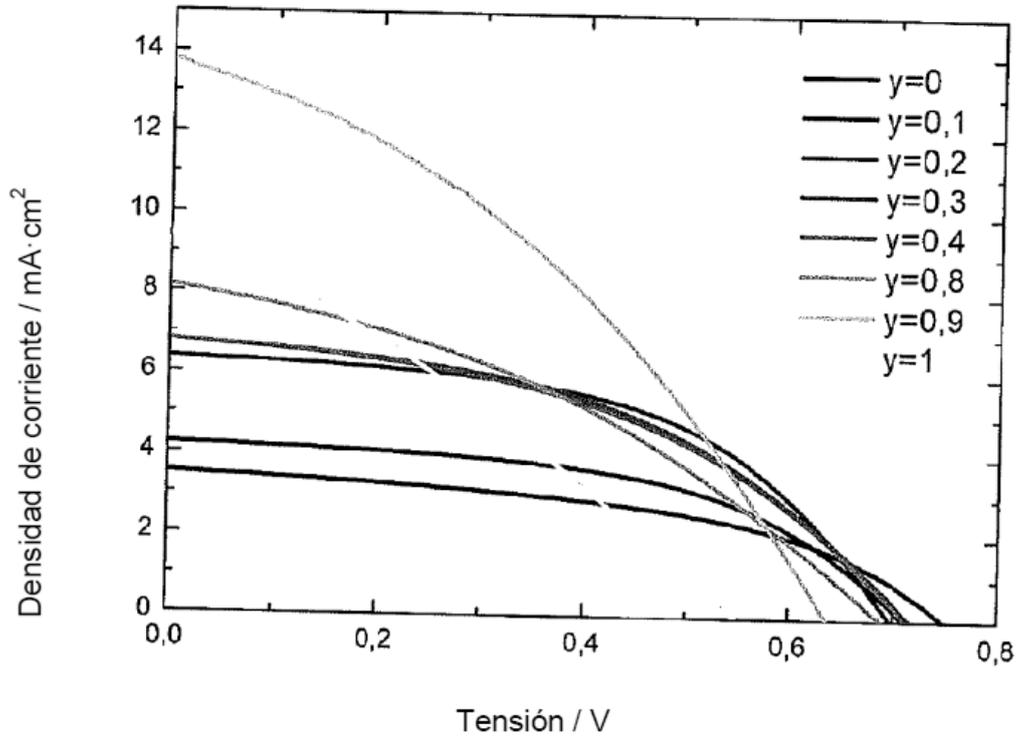


Figura 11(a)

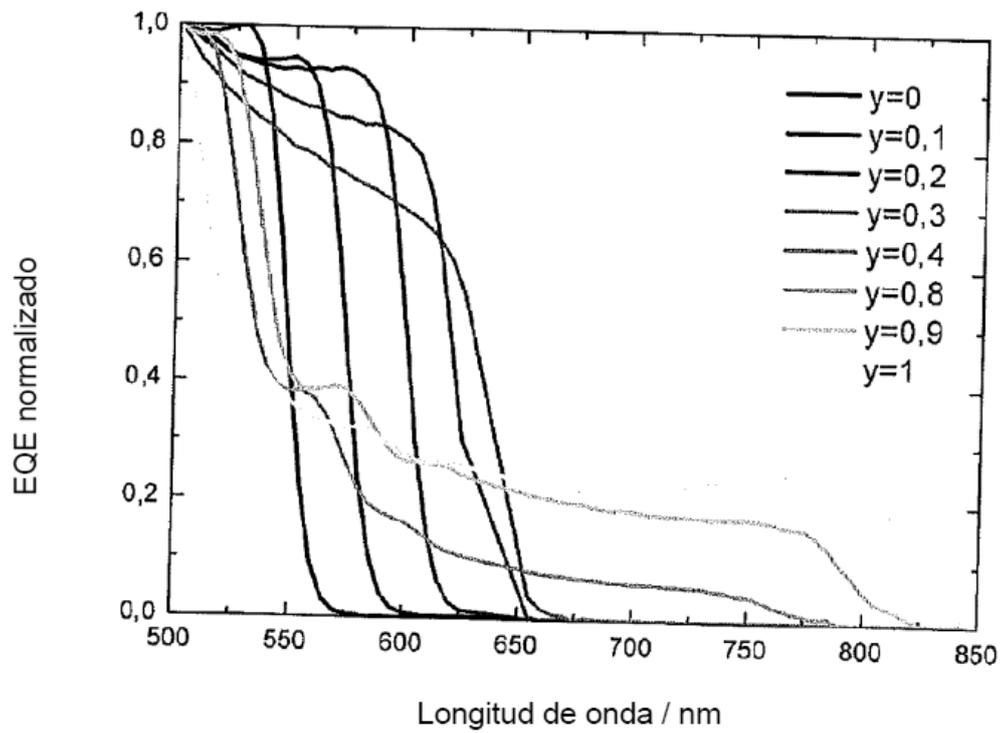


Figura 11(b)

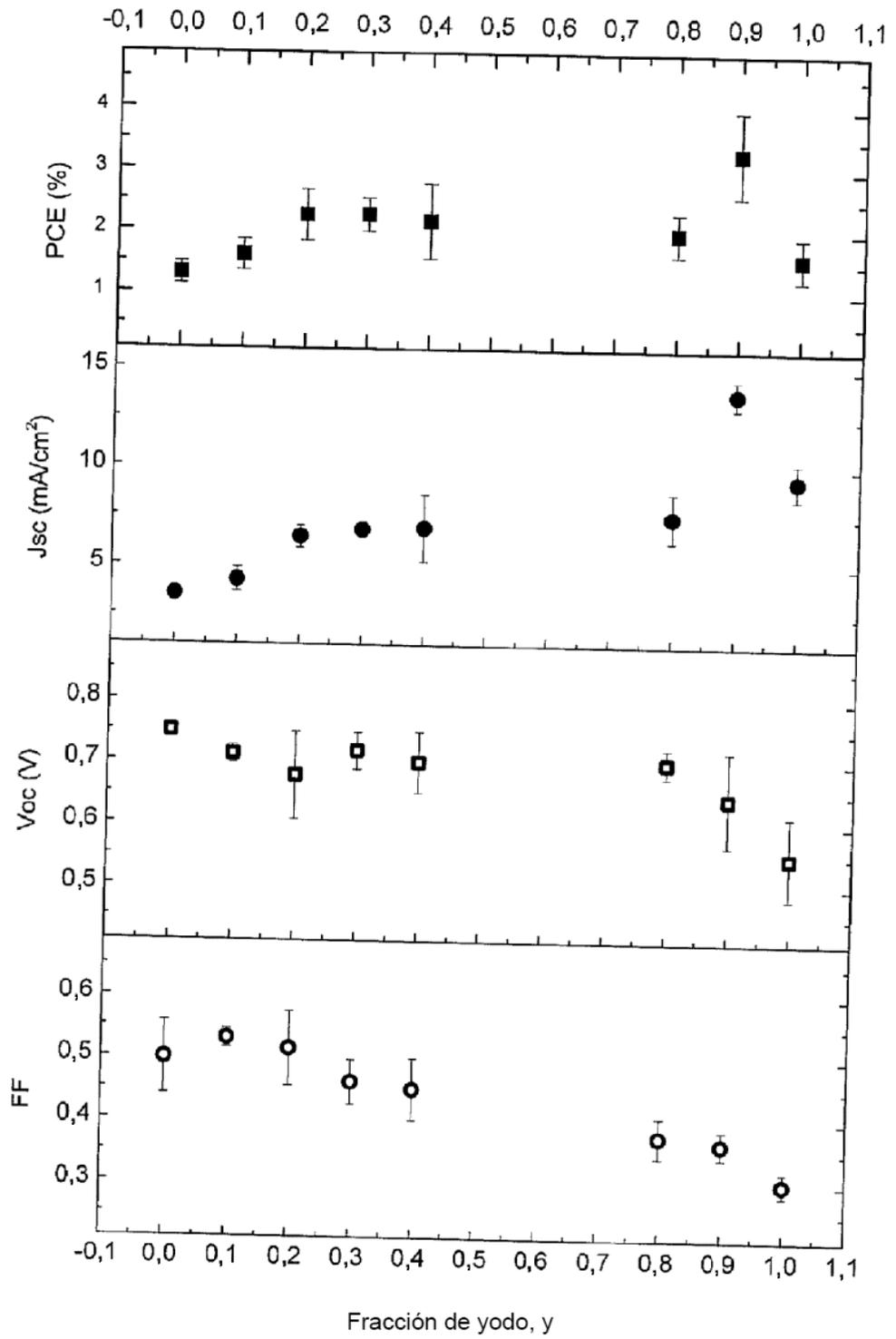


Figura 11(c)