

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 623**

51 Int. Cl.:

H01G 9/20 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2013** **E 13723944 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016** **EP 2850627**

54 Título: **Dispositivo optoelectrónico que comprende material de armazón poroso y perovskitas**

30 Prioridad:

18.05.2012 GB 201208794

13.06.2012 GB 201210489

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

03.05.2016

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:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones :

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

ES 2 568 623 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 optoelectrónico que comprende material de armazón poroso y perovskitas

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a dispositivos fotovoltaicos, incluyendo células solares.

10 **Antecedentes de la invención**

10 En los últimos años, el campo de los dispositivos optoelectrónicos se ha desarrollado rápidamente y ha generado nuevos dispositivos mejorados que de algún modo cumplen la siempre creciente demanda global de emisiones bajas de carbono. Sin embargo, esta demanda no puede satisfacerse con los dispositivos actualmente disponibles. Los problemas con la tecnología actualmente disponible se ilustran a continuación, utilizando el área de los
15 dispositivos fotovoltaicos.

Las principales tecnologías que empujan para alcanzar el objetivo último de la generación de energía solar de bajo coste son fotovoltaicas orgánicas sensibilizadas con colorante. Las células solares sensibilizadas por colorante están compuestas por un fotoánodo de óxido metálico de tipo n mesoporoso, sensibilizadas con colorante de complejo
20 orgánico o metálico e infiltrado con un electrolito redox activo. [O'Regan, B. y M. Gratzel (1991). "A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based On Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films." Nature 353(6346): 737-740.] Actualmente se han certificado eficiencias de conversión de energía de 11,4 % [Martin A. Green et al. Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011; 19:565-572] y las eficiencias más altas comunicadas son del 12,3 % [Aswani Yella, et al. Science 334, 629 (2011)]. La realización actual de células solares orgánicas es un compuesto nanoestructurado de un polímero de transporte de huecos y absorbente de luz mezclado con un derivado de fullereno que actúa como el semiconductor
25 de tipo n y aceptor de electrones [Yu, G., J. Gao, et al. (1995) Science 270(5243): 1789-1791 y Halls, J. J. M., C. A. Walsh, et al. (1995) Nature 376(6540): 498-500]. Las células solares orgánicas más eficientes son ahora algo más del 10 % [Green, M. A., K. Emery, et al. (2012). "Solar cell efficiency tables (versión 39)." Progress in Photovoltaics 20(1): 12-20]. Más allá de los materiales orgánicos y colorantes, ha habido una actividad creciente en el desarrollo de semiconductores inorgánicos procesables en solución para células solares de capa fina. Ha surgido un interés específico en los puntos cuánticos coloidales que ahora tienen eficiencias verificadas de más del 5 % Tang, J, et al. Nature Materials 10, 765-771 (2011)] y en semiconductores de capa fina procesables de forma barata cultivados a partir de solución tal como seleniuro sulfuro de cobre cinc estaño (CZTSS) que ha generado gran excitación recientemente rompiendo la barrera del 10 % de eficiencia en una vía de fabricación de coste bajo. [Green, M. A., K. Emery, et al. (2012). "Solar cell efficiency tables (versión 39)." Progress in Photovoltaics 20(1): 12-20] El principal problema actualmente 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 requisito es que absorbe la mayoría de la luz solar sobre la región
40 de la luz visible al infrarrojo cercano (de 300 a 900 nm) y convierte eficazmente la luz en carga. No obstante, más allá de esto, la carga tiene que recogerse a una tensión alta con el fin de hacer un trabajo útil, y es la generación de una alta tensión con corriente adecuada el aspecto más desafiante para las tecnologías solares emergentes. Una simple medida de la eficacia de una célula solar en la generación de tensión a partir de la luz que absorbe es la diferente energía entre el hueco de la banda óptica del absorbente y la tensión del circuito abierto generada por la célula solar conforme a la norma AM1.5G 100 mWcm⁻² iluminación solar [H J Snaith et al. Adv. Func. Matter 2009, 19, 1-7]. Por ejemplo, para las células solares GaAs de unión simple más eficientes la tensión del circuito abierto es 1,11 V y el hueco de la banda es 1,38 eV lo que da un "potencial de pérdida" de aproximadamente 270 m eV [Martin A. Green et al. Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011; 19:565-572]. Para las tecnologías sensibilizadas con colorante y
45 solares orgánicas, estas pérdidas suelen ser del orden de 0,65 a 0,8 eV. La razón por las pérdidas más grandes en los orgánicos se debe a una serie de factores. Los semiconductores orgánicos usados en las fotovoltaicas generalmente están dificultados por la formación de excitones estrechamente unidos debido a sus bajas constantes dieléctricas. Con el fin de obtener una separación eficaz de la carga tras la fotoexcitación, el polímero semiconductor se mezcla con una molécula aceptor de electrones, normalmente un derivado de fullereno, que permite la separación de cargas. Sin embargo, al hacerlo, se requiere una pérdida significativa de energía para hacer 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 debido a la transferencia de electrones desde el colorante (el absorbente) al TiO₂ que requiere una determinada "fuerza impulsora" como debido a la regeneración del colorante desde el electrolito que requiere un "sobrepotencial". Para las células solares sensibilizadas por colorante moviéndose desde un par redox de yoduro/triyoduro multielectrones a pares redox de esfera externa de un electrón, tales como complejos de cobalto o un conductor de huecos en estado sólido, mejora el problema pero sigue habiendo grandes pérdidas [Oregon 91, Aswani Yella, et al. Science 334, 629 (2011) y Bach 98 y Gratzel solid-state JACS]. Existe un área emergente de células solares "absorbentes extremadamente finas" que son una variación sobre la célula solar sensibilizada por colorante en estado sólido. [Y. Itzhaik, O. Niitsoo, M. Page, G. Hodes, J. Phys. Chem. C 113, 4254-4256 (2009)]
60 Una capa absorbente extremadamente fina (ETA) (de unos pocos nm de espesor) recubre la superficie interna de un electrodo de TiO₂ mesoporoso y después se pone en contacto con un conductor de huecos en estado sólido o
65

electrolito. Estos dispositivos han alcanzado eficiencias de hasta 7 % para dispositivos en estado sólido que usan Sb_2S_3 como absorbente, [J. A. Chang et al., Nano Lett. 12, 1863-1867 (2012)] y hasta el 6,5 % usando una perovskita de haluro de plomo en la 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)] No obstante, el concepto de ETA sigue sufriendo tensiones de circuito abierto bastante bajas.

Por tanto, existe la necesidad de un nuevo abordaje para desarrollar dispositivos optoelectrónicos. Se requieren nuevos sistemas que combinen propiedades favorables, tales como una alta eficiencia y conversión de energía del dispositivo con estabilidad del dispositivo. Además, los dispositivos deben consistir en materiales baratos que pueden ajustarse fácilmente para proporcionar las propiedades deseables y deben poder fabricarse a gran escala.

Sumario de la invención

Los presentes inventores han proporcionado dispositivos fotovoltaicos que exhiben muchas propiedades favorables, incluyendo una eficiencia alta del dispositivo. Se han demostrado registros de eficiencias de conversión de energía de hasta 11,5 % bajo luz solar plena AM1.5.

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

Estas ventajas se han conseguido usando un dispositivo fotovoltaico que comprende (a) un armazón dieléctrico poroso que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y (b) un semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida de menos de o igual a 3,0 eV, en contacto con el material armazón. Típicamente, el semiconductor está dispuesto en la superficie del material armazón dieléctrico poroso, de modo que se apoya en las superficies de los poros dentro del armazón. Típicamente también se emplea un material de transporte de carga que se infiltra en la estructura porosa del material armazón de manera que está en contacto con el semiconductor que se apoya en el armazón. El semiconductor actúa típicamente como un material de absorción de luz fotosensibilizante, así como un material de transporte de carga. Cuando, por ejemplo, el semiconductor es un semiconductor de tipo n, la nanoestructura porosa del material compuesto semiconductor/armazón ayuda rápidamente a eliminar los huecos del absorbente de tipo n, por lo que los portadores puramente mayoritarios están presentes en la capa absorbente. Esto soluciona el problema de longitudes de difusión cortas que se producirían si el semiconductor se empleara en forma de capa fina sólida.

Los materiales utilizados en el dispositivo de la invención son baratos, abundantes y están fácilmente disponibles y los componentes individuales de los dispositivos exhiben, sorprendentemente, estabilidad. Adicionalmente, los métodos de producción del dispositivo son adecuados para la producción a gran escala.

Por ejemplo, en algunas realizaciones, los inventores han aprovechado las propiedades de los semiconductores inorgánicos utilizando una perovskita de halogenuros organometálicos estratificada como el absorbente, que se compone de elementos abundantes. Este material puede procesarse a partir de una solución precursora a través de recubrimiento por rotación en condiciones ambientales. En una forma de capa fina sólida, funciona moderadamente bien como una célula solar con una eficiencia máxima de 3 %. Sin embargo, con el fin de superar el problema de las longitudes de difusión cortas, los inventores han creado el material compuesto nanoestructurado mencionado anteriormente. En algunas realizaciones, el armazón es un óxido de aluminio aislante mesoporoso, que, a continuación, se recubre con la película de perovskita y se seca, lo que realiza un electrodo de perovskita mesoporoso. Después, esto puede infiltrarse con un conductor del hueco de tipo p que actúa para llevar los huecos fotoinducidos fuera del dispositivo. Esta nueva arquitectura y sistema material tiene una banda prohibida óptica de 1.56 eV y genera hasta 1,1V de tensión de circuito abierto bajo la luz solar AM1.5G 100mWcm⁻². Esta diferencia, que representa las pérdidas fundamentales en la célula solar, es solamente 0,44eV, menor que cualquier otra tecnología fotovoltaica emergente. La eficiencia global de conversión de energía de 11,5 % es también una de las más altas notificadas y representa el punto de partida para esta emocionante tecnología. Teniendo en cuenta el descenso de potencial muy bajo desde la banda prohibida a la tensión del circuito abierto, este concepto tiene el alcance para convertirse en la tecnología solar de bajo coste dominante.

En consecuencia, la invención proporciona un dispositivo fotovoltaico que comprende: (i) un armazón dieléctrico poroso que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y (ii) un semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida menor o igual a 3,0 eV, en contacto con el material de armazón.

Típicamente, el semiconductor está dispuesto en la superficie de dicho material de armazón dieléctrico poroso. Por tanto, normalmente, el semiconductor está dispuesto sobre las superficies de los poros dentro de dicho material de armazón dieléctrico.

En una realización, el dispositivo fotovoltaico de la invención como se ha definido anteriormente es un dispositivo fotovoltaico que comprende una capa fotoactiva, donde la capa fotoactiva comprende:

dicho material de armazón dieléctrico poroso; y
dicho semiconductor de perovskita.

- 5 En otro aspecto, la invención proporciona una capa fotoactiva para un dispositivo fotovoltaico que comprende (a) un armazón dieléctrico poroso que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y (b) un semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida de menos de o igual a 3,0 eV, en contacto con el material de armazón; y (c) un material de transporte de la carga.

Breve descripción de las figuras

- 10 La Figura 1 es un diagrama esquemático de un dispositivo fotovoltaico que comprende una perovskita de aniones mixtos.

- 15 La Figura 2 es un dibujo de sección transversal isométrica de una célula solar meso-superestructurada genérica: (1) cátodo metálico, (2) material conductor de huecos, óxido metálico aislante mesoporoso con material absorbente y conductor de huecos (véase la figura 4 para aclaración), (3) óxido metálico conductor transparente (ánodo), (4) sustrato transparente, (5) ánodo metálico, (6) óxido metálico compacto de tipo n.

- 20 La Figura 3 es un esquema que muestra la sección transversal de la "capa activa" de una célula solar nanoestructurada genérica: (2(i)) absorbente sensible a la luz, (2(ii)) óxido metálico aislante, cátodo metálico, (6) óxido metálico de tipo n compacto, (7) material conductor de huecos.

- 25 La Figura 4 muestra las características de corriente-tensión bajo iluminación AM1.5G simulada de un dispositivo montado en la estructura absorbente mesoporosa con el conductor de huecos: F:SnO₂/TiO₂ compacto/Al₂O₃ mesoporoso/ CH₃NH₃PbCl₂/Aspiro OMeTAD/Ag. En el gráfico, la tensión en voltios se representa en el eje x, y la densidad de corriente en mAcm⁻² se representa en el eje y.

- 30 La Figura 5 muestra los espectros de absorbancia UV-Vis para un dispositivo montado en la estructura sensibilizada por absorbente con el conductor de huecos: F:SnO₂/TiO₂ compacto/óxido mesoporoso/ CH₃NH₃PbCl₂/Espiros OMeTAD sellado usando Surlyn y epoxi con luz empapando bajo iluminación AM1.5G simulada en el tiempo. En el gráfico, la longitud de onda en nm se representa en el eje x, y la absorbancia en unidades arbitrarias se representa en el eje y.

- 35 La Figura 6 muestra los espectros de acción de la eficiencia de conversión de fotón incidente a electrón (IPCE) de un dispositivo montado en la estructura absorbente mesoporosa con el conductor de huecos:

F:SnO₂/TiO₂ compacto/Al₂O₃ mesoporoso/ CH₃NH₃PbCl₂/Espiros OMeTAD/Ag. En el gráfico, la longitud de onda en nm se representa en el eje x y la IPCE se representa en el eje y.

- 40 La Figura 7 es un gráfico de la banda prohibida óptica en el eje x en contra de la tensión de circuito abierto en el eje y para las células solares "mejores de su clase" para la mayoría de las tecnologías solares actuales. Todos los datos para el GaAs, Si, CIGS, CdTe, Si nanocristalino (ncSi), Si amorfo (aSi), fotovoltaicos orgánicos CZTSS (OPV) y células solares sensibilizadas por colorante (DSC) se tomaron de Green, M. A., K. Emery, et al. (2012). "Solar cell efficiency tables versión 39." Progress in Photovoltaics 20(1): 12-20. La banda prohibida óptica se ha estimado tomando el inicio de la eficiencia de la 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 Cu₂ZnSn(Se,S)₄ solar cell. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2012; publicado online DOI: 10.1002/pip.1160.]

- 50 La Figura 8 es un patrón de difracción de rayos X extraído a temperatura ambiente de la capa fina de CH₃NH₃PbCl₂ que recubre el portaobjetos de vidrio mediante el uso del difractómetro de rayos X X'pert Pro. #

- 55 La Figura 9 muestra una imagen SEM transversal en sección de una capa fotoactiva completa; Vidrio-FTO-Al₂O₃ mesoporoso-K330-spiro-OMeTAD.

- La Figura 10(a) muestra los espectros de absorción UV-vis de la gama de perovskitas FOPbI_{3-y}Br_{3(1-y)} y la Figura 10(b) muestra los espectros de fotoluminiscencia en estado estacionario de las mismas muestras.

- 60 La Figura 11(a-c) proporciona diagramas esquemáticos de: (a) la célula unitaria de perovskita general ABX₃; (b) la estructura de la matriz de perovskita cúbica (la célula unitaria se muestra como un cuadrado superpuesto); y (c) la estructura de la matriz de perovskita tetragonal que surge de una distorsión de los octaedros BX₆ (la célula unitaria se muestra como el cuadrado superpuesto más grande, y la célula unitaria pseudocúbica que se puede describir se muestra como el cuadrado superpuesto más pequeño).

- 65 La Figura 11(d) muestra los datos de difracción de rayos X para las perovskitas de FOPbI_{3-y}Br_{3(1-y)}, para varios valores de y que varían de 0 a 1. La Figura 11(e) muestra un aumento de la transición entre el pico cúbico (100)

y el pico tetragonal (110), correspondiente al pico pseudocúbico (100), a medida que el sistema se mueve de bromuro a yoduro. La Figura 11 (f) muestra un gráfico de banda prohibida contra el parámetro de la matriz pseudocúbica calculado.

La Figura 12(a) muestra las características de corriente promedio-tensión para un lote de células solares que comprenden titanio mesoporoso sensibilizantes de perovskitas de FOPbI_3 y $\text{Br}_{3(1-y)}$, con espiro-OMeTAD como el transportador de huecos, medido bajo luz solar AM1.5 simulada. La Figura 12(b) muestra una eficiencia cuántica externa normalizada para las células representativas, y la Figura 12(c) muestra un gráfico de los parámetros del dispositivo de mérito para el lote, como una función de la fracción de yodo, y , en la perovskita de FOPbI_3 y $\text{Br}_{3(1-y)}$.

La Figura 13 muestra gráficos de los parámetros del dispositivo de mérito para (i) un dispositivo de célula solar meso-superestructurada o MSSC, (ii) un dispositivo de nanopartículas de TiO_2 y (iii) un dispositivo de alúmina.

La Figura 14 muestra la tensión de la corriente característica de los tres tipos de dispositivos que se muestran en la Figura 13.

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona un dispositivo fotovoltaico que comprende: (i) un armazón dieléctrico poroso que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y (ii) un semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida menor o igual a 3,0 eV, en contacto con el material de armazón.

Tal como se usa en el presente documento, el término "poroso" se refiere a un material donde están dispuestos poros. En un "material de armazón dieléctrico poroso", los poros son volúmenes dentro del armazón dieléctrico donde no hay material de armazón dieléctrico. Los poros individuales pueden ser del mismo tamaño o de diferentes tamaños. El tamaño de los poros se define como el "tamaño de poro". Para poros esféricos, el tamaño de los poros es igual al diámetro de la esfera. Para los 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", como se usa en el presente documento, se refiere a material que es un aislante eléctrico o un conductor de la corriente eléctrica muy malo. Por lo tanto, el término dieléctrico excluye los materiales semiconductores, tales como óxido de titanio. El término dieléctrico, tal como se usa en el presente documento, por lo general se refiere a materiales que tienen una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV. (La banda prohibida del óxido de titanio es de aproximadamente 3,2 eV).

Por tanto, la expresión "material de armazón dieléctrico poroso", como se usa en el presente documento, se refiere a un material dieléctrico que es en sí mismo poroso y que es capaz de actuar como soporte para un material adicional, tal como dicho recubrimiento que comprende dicha perovskita.

El término "semiconductor" tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un material con conductividad eléctrica intermedia en magnitud entre la de un conductor y un dieléctrico. El semiconductor de perovskita puede ser un semiconductor de tipo n, un semiconductor de tipo p o un semiconductor intrínseco. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "de tipo n" se refiere a un material de transporte de electrones o de tipo n. El semiconductor de tipo n usado en la presente invención puede ser cualquier semiconductor de perovskita de tipo n adecuado. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "de tipo p" se refiere a un material de transporte de huecos o de tipo p. El semiconductor de tipo p usado en la presente invención puede ser cualquier semiconductor de perovskita de tipo p adecuado. El semiconductor intrínseco usado en la presente invención puede ser cualquier semiconductor de perovskita intrínseco adecuado.

El experto en la técnica puede medir fácilmente la banda prohibida de un semiconductor mediante el uso de procedimientos bien conocidos que no requieren experimentación excesiva. Por ejemplo, la banda prohibida del semiconductor se puede estimar mediante la construcción de un diodo fotovoltaico o célula solar a partir del semiconductor y determinando el espectro de acción fotovoltaica. La energía de fotones monocromática a la que la corriente fotoeléctrica empieza a generarse mediante el diodo se puede tomar como la banda prohibida del semiconductor; tal método lo usó Barkhouse et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 2012; 20:6-11. Las referencias a la banda prohibida del semiconductor en el presente documento significan el la banda prohibida medida mediante este método, es decir, la banda prohibida tal como se determina mediante el registro del espectro de acción de un diodo fotovoltaico o célula solar construido a partir del semiconductor y observando la energía fotónica monocromática a la que se comienza a generar una corriente fotoeléctrica significativa.

En algunas realizaciones, la banda prohibida del semiconductor de perovskita es menor o igual a 2,5 eV. La banda prohibida puede ser, por ejemplo, menor o igual a 2,3 eV, o, por ejemplo, menor o igual a 2,0 eV.

Por lo general, la banda prohibida es de al menos 0,5 eV. Sin embargo, también se contemplan otras realizaciones, donde la banda prohibida del semiconductor de perovskita está cerca de 0, de manera que el semiconductor tiene propiedades de conducción similares a las de un metal. Por lo tanto, la banda prohibida del semiconductor puede ser

de 0,5 eV a 3,0 eV, o por ejemplo de 0,5 eV a 2,8 eV. En algunas realizaciones es de 0,5 eV a 2,5 eV o, por ejemplo, de 0,5 eV a 2,3 eV. La banda prohibida del semiconductor puede ser, por ejemplo, de 0,5 eV a 2,0 eV. En otras realizaciones, la banda prohibida del semiconductor puede ser de 1,0 eV a 3,0 eV, o por ejemplo de 1,0 eV a 2,8 eV. En algunas realizaciones es de 1,0 eV a 2,5 eV o, por ejemplo, de 1,0 eV a 2,3 eV. La banda prohibida del semiconductor puede ser, por ejemplo, de 1,0 eV a 2,0 eV.

La banda prohibida del semiconductor de perovskita puede ser, por ejemplo, de 1,2 eV a 1,8 eV. Las bandas prohibidas de los semiconductores de perovskita de haluro organometálico, por ejemplo, están típicamente en este intervalo y pueden ser, por ejemplo, de aproximadamente 1,5 eV o aproximadamente 1,6 eV. Por lo tanto, en una realización la banda prohibida del semiconductor de perovskita es de 1,3 eV a 1,7 eV.

El semiconductor de perovskita está en contacto con el material de armazón dieléctrico poroso, es decir, se apoya en el material de armazón. Por lo tanto, el semiconductor está típicamente dispuesto en la superficie del material de armazón dieléctrico poroso, como un recubrimiento. Por lo tanto, como el experto apreciará, esto significa que el semiconductor generalmente está recubierto sobre las superficies internas de los poros dentro del material de armazón dieléctrico poroso, así como sobre las superficies exteriores del material de armazón. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 1. Si el semiconductor está en contacto con el material de armazón dentro de los poros del material de armazón, los poros generalmente no están completamente llenos por el semiconductor. Más bien, el semiconductor está típicamente presente como un revestimiento sobre la superficie interior de los poros.

Por tanto, típicamente, el semiconductor de perovskita está dispuesto en la superficie del material de armazón dieléctrico poroso. Normalmente, el semiconductor está dispuesto sobre las superficies de los poros dentro del armazón.

Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el semiconductor de perovskita está dispuesto sobre la superficie de dicho material de armazón dieléctrico poroso. Por tanto, como se ha explicado anteriormente, el semiconductor puede estar dispuesto sobre la superficie de los poros dentro de dicho material de armazón dieléctrico. Como el experto apreciará, el semiconductor puede estar dispuesto sobre las superficies de algunos o de todos los poros dentro de dicho material de armazón dieléctrico.

Normalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el material de armazón dieléctrico comprende un óxido de aluminio, de germanio, de circonio, de silicio, de itrio o de iterbio, o mezclas de los mismos, por ejemplo, el material de armazón dieléctrico puede comprender un óxido de aluminio, de germanio, de circonio, de silicio, de itrio, de iterbio; o silicato de alúmina. Más típicamente, el material de armazón dieléctrico comprende alúmina porosa.

Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el material de armazón dieléctrico es mesoporoso.

El término "mesoporoso", como se usa en el presente documento, significa que los poros de la estructura porosa son microscópicos y tienen un tamaño que se mide de forma útil en nanómetros (nm). El tamaño medio de poro de los poros dentro de una estructura "mesoporosa" puede, por ejemplo, estar en cualquier lugar en el intervalo de 1 nm a 100 nm, o, por ejemplo, de 2 nm a 50 nm. Los poros individuales pueden ser de diferentes tamaños y pueden tener cualquier forma.

Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el material de armazón dieléctrico comprende alúmina mesoporosa.

La porosidad de dicho material de armazón dieléctrico normalmente es de al menos 50 %. Por ejemplo, la porosidad puede ser de aproximadamente 70 %. En una realización, la porosidad es de al menos 60 %, por ejemplo de al menos 70 %.

Como se ha definido anteriormente, un material poroso es material dentro de la que están dispuestos poros. El volumen total del material poroso es el volumen del material más el volumen de los poros. El término "porosidad", como se usa en el presente documento, es el porcentaje del volumen total del material que está ocupado por los poros. Por tanto, si, por ejemplo, el volumen total del material poroso fue de 100 nm^3 y el volumen de los poros fue de 70 nm^3 , La porosidad del material sería igual a 70 %.

Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el material de armazón dieléctrico es mesoporoso.

Típicamente, el semiconductor de perovskita utilizado en la presente invención es también un material fotosensibilizante, es decir, un material que es capaz de realizar tanto fotogeneración como transporte de la carga (electrones).

Por lo general, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el semiconductor de perovskita es un semiconductor de tipo n.

En una realización, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el semiconductor de perovskita es un semiconductor de tipo p.

5 En una realización, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el semiconductor de perovskita es un semiconductor intrínseco.

Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el semiconductor de perovskita tiene una banda prohibida de menos de o igual a 2,5 eV, opcionalmente menos de o igual a 2,0 eV.

10 A menudo, la banda prohibida es de al menos 0,5 eV.

El término "perovskita", como se usa en el presente documento, se refiere a un material con una estructura cristalina tridimensional relacionada con la de CaTiO_3 o un material que comprende una capa de material, donde la capa tiene una estructura relacionada con la de CaTiO_3 . La estructura de CaTiO_3 puede estar representada por la fórmula ABX_3 , donde A y B son cationes de diferentes tamaños y X es un anión. En la celda unitaria, 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 es normalmente mayor que el catión B. El experto apreciará que cuando A, B y X son variados, los diferentes tamaños de iones pueden hacer que la estructura del material de perovskita se distorsione lejos de la estructura adoptada por 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 CaTiO_3 . Los materiales que comprenden una capa de material de perovskita son bien conocidos. Por ejemplo, la estructura de los materiales que adoptan la estructura de tipo K_2NiF_4 comprende una capa de material de perovskita. La persona experta apreciará que un material de perovskita puede estar representado por la fórmula $[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3$, donde [A] es al menos un catión, [B] es al menos un catión y [X] es al menos un anión. Cuando los perovskita comprenden más de un catión A, los diferentes cationes A pueden distribuirse en los sitios A en una forma ordenada o desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un catión B, los diferentes cationes B pueden distribuirse en los sitios B en una forma ordenada o desordenada. Cuando los perovskita comprenden más de un anión X, los diferentes aniones X pueden distribuirse en los sitios X en 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 CaTiO_3 .

30 Como el experto apreciará, la perovskita puede ser una perovskita que actúa como un semiconductor de transporte de electrones de tipo n cuando está fotodopado. Como alternativa, puede ser una perovskita que actúa como un semiconductor de transporte de huecos de tipo p de cuando está fotodopado. Por lo tanto, la perovskita puede ser de tipo n o de tipo p, o puede ser un semiconductor intrínseco. Típicamente, la perovskita empleada es una que actúa como un semiconductor de transporte de electrones de tipo n cuando está fotodopado.

El dispositivo fotovoltaico de la invención generalmente comprende además un material de transporte de carga dispuesto dentro de los poros de dicho material poroso. El material de transporte de carga puede ser un material de transporte de huecos o un material de transporte de electrones. Como el experto apreciará, cuando la perovskita es un semiconductor intrínseco del material de transporte de carga puede ser un material de transporte de huecos o un material de transporte de electrones. Sin embargo, cuando la perovskita es un semiconductor de tipo n, el material de transporte de carga es típicamente un material de transporte de huecos. Asimismo, cuando la perovskita es un semiconductor de tipo p, el material de transporte de carga es típicamente un material de transporte de electrones.

45 Normalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita comprende al menos un anión seleccionado de aniones de haluro y aniones calcogenuro.

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.

50 La expresión "anión calcogenuro", como se usa en el presente documento se refiere a un anión de elemento del grupo 6, es decir, de un calcógeno. Típicamente, calcogenuro se refiere a un anión de óxido, un anión sulfuro, un anión seleniuro o un anión telururo.

55 En el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita a menudo comprende un primer catión, un segundo catión, y dicho al menos un anión.

60 Como apreciará el experto, la perovskita puede comprender cationes adicionales o aniones adicionales. Por ejemplo, la perovskita puede comprender dos, tres o cuatro primeros cationes diferentes; dos, tres o cuatro segundos cationes diferentes; o dos, tres de los 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 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+} . Por lo general, el segundo catión se selecciona de Sn^{2+} y Pb^{2+} .

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

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

5 Por lo general, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el catión orgánico tiene la fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$, donde:

R_1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;

10 R_2 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;

R_3 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; y

15 R_4 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido.

20 Como se usa en el presente documento, un grupo alquilo puede ser un radical saturado de cadena lineal o ramificada sustituido o no sustituido, a menudo es un radical saturado de cadena lineal sustituido o no sustituido, con mayor frecuencia un radical saturado de cadena lineal no sustituido. Un grupo alquilo C_1-C_{20} es un radical de hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificado no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Normalmente es alquilo C_1-C_{10} , por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, o alquilo C_1-C_6 , por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, o alquilo C_1-C_4 , por ejemplo metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, t-butilo, s-butilo o n-butilo.

25 Cuando un grupo alquilo está sustituido por lo general lleva uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C_1-C_{20} sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido (tal como se define en el presente documento), ciano, amino, alquilamino C_1-C_{10} , dialquilamino C_1-C_{10} , arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, acilamido, hidroxilo, oxo, halo, carboxi, éster, acilo, aciloxi, alcoxi C_1-C_{20} , ariloxi, haloalquilo, ácido sulfónico, sulfhidrilo (es decir, tiol, -SH), alquiltio C_1-C_{10} , ariltio, sulfonilo, ácido fosfórico, éster de fosfato, ácido fosfónico y éster de fosfonato. Los ejemplos de grupos alquilo sustituidos 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_1-C_{20} donde al menos un átomo de hidrógeno ha sido sustituido con un grupo arilo. Los ejemplos de tales grupos incluyen, pero no se limitan a, bencilo (fenilmetilo, $PhCH_2-$), benchidrilo (Ph_2CH-), tritilo (trifenilmetilo, Ph_3C-), fenetilo (feniletilo, $Ph-CH_2CH_2-$), estirilo ($Ph-CH=CH-$), cinamilo ($Ph-CH=CH-CH_2-$).

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

40 Un grupo arilo es un grupo aromático monocíclico o bicíclico sustituido o no sustituido que contiene típicamente de 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono en la porción del anillo. Los ejemplos incluyen grupos fenilo, naftilo, indenilo e indanilo. Un grupo arilo está no sustituido o sustituido. Cuando un grupo arilo como se ha definido anteriormente está sustituido, por lo general lleva uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C_1-C_6 que no está sustituido (para formar un grupo aralquilo), arilo que está no sustituido, ciano, amino, alquilamino C_1-C_{10} , dialquilamino C_1-C_{10} , arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, acilamido, hidroxilo, oxo, halo, carboxi, éster, acilo, aciloxi, alcoxi C_1-C_{20} , ariloxi, haloalquilo, ácido sulfónico, sulfhidrilo (es decir, tiol, -SH), alquiltio C_1-C_{10} , ariltio, ácido sulfónico, ácido fosfórico, éster de fosfato, ácido fosfónico y éster de fosfonato y sulfonilo. Normalmente lleva 0, 1, 2 o 3 sustituyentes. Un grupo arilo sustituido puede estar sustituido en dos posiciones con un solo grupo alquilenilo C_1-C_6 o con un grupo bidentado representado por la fórmula $-X$ -alquilenilo (C_1-C_6) o $-X$ -alquilenilo (C_1-C_6)- $X-$, donde X se selecciona de O, S y NR, y donde R es H, arilo o alquilo C_1-C_6 . Por tanto, un grupo arilo sustituido puede ser un grupo arilo condensado con un grupo cicloalquilo o con un grupo heterociclilo. Los átomos en el anillo de un grupo arilo pueden incluir uno o más heteroátomos (como en un grupo heteroarilo). Dicho grupo arilo (un grupo heteroarilo) es un grupo heteroaromático mono- o bicíclico sustituido o no sustituido que normalmente contiene de 6 a 10 átomos en la porción del anillo, incluyendo 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. Puede contener, por ejemplo, 1, 2 o 3 heteroátomos. Los 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 estar no sustituido o sustituido, por ejemplo, como se ha especificado anteriormente para arilo. Normalmente lleva 0, 1, 2 o 3 sustituyentes.

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

Alternativamente, el catión orgánico puede tener la fórmula $(R_5NH_3)^+$, donde: R_5 es hidrógeno, o alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido. Por ejemplo, R_5 puede ser metilo o etilo. Típicamente, R_5 es metilo.

65

En algunas realizaciones, el catión orgánico tiene la fórmula $(R_5R_6N = CH-NR_7R_8)^+$, donde: R_5 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; R_6 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; R_7 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; y R_8 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido.

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

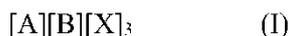
10 El catión orgánico puede, por ejemplo, tener la fórmula $(H_2N=CH-NH_2)^+$.

En una realización, la perovskita es una perovskita de aniones mixtos que comprende un primera catión, un segundo catión, y dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro. Por ejemplo, los perovskita de aniones mixtos puede comprender dos aniones diferentes y, por ejemplo, los aniones pueden ser un anión haluro y un anión calcogenuro, dos aniones haluro diferentes o dos aniones calcogenuro diferentes. El primer y segundo cationes pueden ser como se ha definido adicionalmente en el presente documento anteriormente. Por tanto, el primer catión puede ser un catión orgánico, que puede ser como se ha definido anteriormente en el presente documento. Por ejemplo, puede ser un catión de fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$, o de fórmula $(R_5NH_3)^+$, como se ha definido 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+} . Por lo general, el segundo catión se selecciona de Sn^{2+} y Pb^{2+} .

En otra realización, la perovskita es una perovskita de aniones mixtos que comprende un primera catión, un segundo catión, y dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro. Por ejemplo, los perovskita de aniones mixtos puede comprender dos aniones diferentes y, por ejemplo, los aniones pueden ser un anión haluro y un anión calcogenuro, dos aniones haluro diferentes o dos aniones calcogenuro diferentes. El primer y segundo cationes pueden ser como se ha definido adicionalmente en el presente documento anteriormente. Por tanto, el primer catión puede ser un catión orgánico, que puede ser como se ha definido anteriormente en el presente documento. Por ejemplo, puede ser un catión de fórmula $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$, o de fórmula $((H_2N=CH-NH_2)^+)$, como se ha definido 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+} . Por lo general, el segundo catión se selecciona de Sn^{2+} y Pb^{2+} .

En el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita es generalmente una perovskita de haluro mixta, donde dichos dos o más aniones diferentes son dos o más aniones haluro diferentes. Típicamente, son dos o tres aniones haluro, más típicamente, dos aniones haluro diferentes. Por lo general, los aniones haluro se seleccionan de fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, por ejemplo cloruro, bromuro y yoduro.

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



donde:

[A] es al menos un catión orgánico;

[B] es al menos un catión metálico; y

[X] es dicho al menos un anión.

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

Los cationes orgánicos y metálicos pueden ser como se ha definido adicionalmente en el presente documento anteriormente. Por tanto, los cationes orgánicos pueden seleccionarse de cationes de la fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ y cationes de la fórmula $(R_5NH_3)^+$, como se ha definido 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+} . Por lo general, el catión metálico es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

El catión orgánico puede, por ejemplo, seleccionarse a partir de cationes de la fórmula $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ y cationes de la fórmula $((H_2N=CH-NH_2)^+)$. 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+} . Por lo general, el catión metálico es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

5 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. Más típicamente, [X] es de dos o más aniones haluro diferentes.

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



donde:

15 A es un catión orgánico;

B es un catión metálico; y

[X] es al menos un anión.

20 A menudo, 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. Normalmente, [X] es de dos o más aniones haluro diferentes. Preferentemente, [X] es dos o tres aniones haluro diferentes. Más preferentemente, [X] es dos aniones haluro diferentes. En otra realización [X] es tres aniones de haluro diferentes.

25 Los cationes orgánicos y metálicos pueden ser como se ha definido adicionalmente en el presente documento anteriormente. Por tanto, el catión orgánico puede seleccionarse de cationes de la fórmula $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ y cationes de la fórmula $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$, como se ha definido anteriormente. El catión metálico puede ser un catión metálico divalente. Por ejemplo, el catión metálico 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+} . Por lo general, el catión metálico es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

30 El catión orgánico puede, por ejemplo, seleccionarse a partir de cationes de la fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ y cationes de la fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$, como se ha definido anteriormente. El catión metálico puede ser un catión metálico divalente. Por ejemplo, el catión metálico 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+} . Por lo general, el catión metálico es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

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



donde:

A es un catión orgánico;

B es un catión metálico;

45 X es un primer anión haluro;

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

y es de 0,05 a 2,95.

50 Por lo general, y es de 0,5 a 2,5, por ejemplo 0,75 a 2,25. Típicamente, y es de 1 a 2.

55 De nuevo, los cationes orgánicos y metálicos pueden ser como se ha definido adicionalmente en el presente documento anteriormente. Por tanto, el catión orgánico puede ser un catión 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 ha definido anteriormente. El catión metálico puede ser un catión metálico divalente. Por ejemplo, el catión metálico 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+} . Por lo general, el catión metálico es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

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



donde:

65 A es un catión orgánico tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N} = \text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$, donde: R_5 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; R_6 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; R_7 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o

sustituido; y R_8 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido;
 B es un catión metálico;
 X es un primer anión haluro;
 X' es un segundo anión haluro que es diferente del primero anión haluro; y
 z es mayor que 0 y menor que 1.

Por lo general, z es de 0,05 a 0,95.

Preferentemente, z es de 0,1 a 0,9. Por ejemplo, z puede ser 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, a cualquier otro 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 o dos aniones calcogenuro diferentes. Por lo general, X y X' son dos aniones haluro diferentes. Por ejemplo, uno de dichas dos o más aniones haluro diferentes pueden ser yoduro y otro de dichos dos o más aniones haluro diferentes pueden ser bromuro.

Por lo general, B es un catión metálico divalente. Por ejemplo, B puede ser un catión metálico divalente, seleccionado 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+} . Por lo general, B es un catión metálico divalente seleccionado de Sn^{2+} y Pb^{2+} . Por ejemplo, B puede ser Pb^{2+} .

El catión orgánico puede ser, por ejemplo, $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$, donde: R_5 , R_6 , R_7 y R_8 se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo C_1-C_6 no sustituido o sustituido. Por ejemplo, el catión orgánico puede ser $(H_2N=CH-NH_2)^+$.

A menudo, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, las perovskitas se seleccionan de $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$, $CH_3NH_3PbCl_3$, $CH_3NH_3PbF_3$, $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbCIBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnBrI_2$, $CH_3NH_3SnBrCl_2$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnIBr_2$, $CH_3NH_3SnICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2I$, $CH_3NH_3SnCIBr_2$, $CH_3NH_3SnI_2Cl$ y $CH_3NH_3SnF_2Cl$. Por ejemplo, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, las perovskitas pueden seleccionarse de $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbCIBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnBrI_2$, $CH_3NH_3SnBrCl_2$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnIBr_2$, $CH_3NH_3SnICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2I$, $CH_3NH_3SnCIBr_2$, $CH_3NH_3SnI_2Cl$ y $CH_3NH_3SnF_2Cl$. Normalmente, la perovskita se selecciona de $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbCIBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2I$, $CH_3NH_3SnI_2Cl$ y $CH_3NH_3SnF_2Cl$. Más típicamente, la perovskita se selecciona de $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbCIBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2I$, $CH_3NH_3SnI_2Cl$ y $CH_3NH_3SnF_2Cl$. Normalmente, la perovskita se selecciona de $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbCIBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2I$ y $CH_3NH_3SnI_2Cl$.

En algunas realizaciones, la perovskita puede ser una perovskita de fórmula $(H_2N=CH-NH_2)PbI_3 zBr_{3(1-z)}$, donde z es mayor que 0 o menor que 1. z puede ser como se define adicionalmente en el presente documento.

El dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender dicha perovskita y una perovskita de anión único, donde dicha perovskita de anión único comprende un primer catión, un segundo catión y un anión 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 aniones mixtos. ejemplo, el dispositivo fotovoltaico puede comprender: $CH_3NH_3PbICl_2$ y $CH_3NH_3PbI_3$; $CH_3NH_3PbICl_2$ y $CH_3NH_3PbBr_3$; $CH_3NH_3PbBrCl_3$ y $CH_3NH_3PbI_3$; o $CH_3NH_3PbBrCl_3$ y $CH_3NH_3PbBr_3$.

El dispositivo fotovoltaico puede comprender una perovskita de la fórmula $(H_2N=CH-NH_2)PbI_3 zBr_{3(1-z)}$, donde z es como se define en el presente documento y una perovskita de anión único tal como $(H_2N=CH-NH_2)PbI_3$ o $(H_2N=CH-NH_2)PbBr_3$.

Como alternativa, el dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender más de una perovskita, donde cada perovskita es una perovskita de aniones mixtos, y donde dicha perovskita de aniones mixtos es como se define en el presente documento. Por ejemplo, el dispositivo fotovoltaico puede comprender dos o tres de dichas perovskitas. El dispositivo fotovoltaico de la invención puede, por ejemplo, comprender dos perovskitas, donde ambas perovskitas son perovskitas de aniones mixtos. ejemplo, el dispositivo fotovoltaico puede comprender: $CH_3NH_3PbICl_2$ y $CH_3NH_3PbIBr_2$; $CH_3NH_3PbICl_2$ y $CH_3NH_3PbBrI_2$; $CH_3NH_3PbBrCl_2$ y $CH_3NH_3PbIBr_2$; o $CH_3NH_3PbBrCl_2$ y $CH_3NH_3PbIBr_2$.

El dispositivo fotovoltaico puede comprender dos perovskitas diferentes, donde cada perovskita es una perovskita de fórmula $(H_2N=CH-NH_2)PbI_3 zBr_{3(1-z)}$, donde z es como se define en el presente documento.

En algunas realizaciones del dispositivo fotovoltaico de la invención, cuando [B] es un solo catión metálico que es Pb^{2+} , uno de dichos dos o más aniones haluro diferentes es yoduro o fluoruro; y cuando [B] es un solo catión metálico que es Sn^{2+} 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 fluoruro o cloruro. A menudo, 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: (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 es otro de dichos dos o más aniones diferentes es fluoruro o cloruro. Típicamente, [X] es dos aniones haluro diferentes X y X'. A menudo, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, dicho catión metálico divalente es Sn^{2+} . Como alternativa, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, dicho catión metálico divalente puede ser Pb^{2+} .

Normalmente, el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende una capa que comprende dicho material de armazón dieléctrico poroso y dicho semiconductor de perovskita.

Típicamente, la capa fotoactiva comprende: dicho material de armazón dieléctrico poroso; y dicho semiconductor de perovskita.

En una realización, el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende además un material de transporte de carga.

El material de transporte de carga puede ser, por ejemplo, un material de transporte de huecos o un material de transporte de electrones.

Cuando el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos, el material de transporte de huecos en el dispositivo fotovoltaico de la invención puede ser cualquier material semiconductor de transporte de huecos de tipo p adecuado. Típicamente, el material de transporte de huecos es un pequeño conductor de huecos basado en polímero o molecular.

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

A menudo, cuando el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos, el material de transporte de carga es un transportador de huecos polimérico o molecular. Típicamente, el material de transporte de carga comprende espiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno), P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), PCPDTBT (Poli[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil[4,4-bis(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditiófen-2,6-diil]]), PVK (poli(N-vinilcarbazol)), HTM-TFSI (1-hexil-3-metilimidazol bis(trifluorometilsulfonil)imida), Li-TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio) o tBP (terc-butilpiridina). Normalmente, el material de transporte de carga se selecciona de espiro-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT y PVK. Preferentemente, el material de transporte de huecos es espiro-OMeTAD.

Cuando el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos, el material de transporte de carga puede ser un transportador de huecos molecular o un polímero o copolímeros. A menudo, el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos molecular, un polímero o copolímero comprende uno o más de los restos siguientes: tiofenilo, fenelenilo, ditiazolilo, benzotiazolilo, dicetopirrolpirrolilo, etoxiditiofenilo, amino, amino trifenilo, carbozolilo, dioxitiofeniletileno, dioxitiofenilo o fluorenilo.

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

Cuando el material de transporte de carga es un material de transporte de electrones, el material de transporte de carga a menudo comprende un fullereno o perileno, o sus derivados, o P (NDI2OD-T2). Por ejemplo, el material de transporte de carga puede ser P (NDI2OD-T2).

En algunas realizaciones el material de transporte de carga comprende una perovskita.

Cuando el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos, el material de transporte de huecos puede comprender una perovskita.

Asimismo, cuando el material de transporte de carga es un material de transporte de electrones, el material de transporte de electrones puede comprender una perovskita.

Normalmente, dicho semiconductor comprende una primera perovskita, donde la primera perovskita es como se ha definido anteriormente, y dicho material de transporte de carga comprende una segunda perovskita, donde las perovskitas primera y segunda son las mismas o diferentes.

Como se ha descrito anteriormente, el semiconductor debe tener una banda prohibida de igual o menos de 3,0 eV. El experto apreciará que la segunda perovskita no es necesariamente una perovskita que tiene una banda prohibida de igual o menos de 3,0 eV. Por tanto, la segunda perovskita puede tener una banda prohibida de igual o menos de 3,0 eV o, en algunas realizaciones, la segunda perovskita puede tener una banda prohibida mayor de 3,0 eV.

5 El experto también apreciará que, por lo general, (i) la primera perovskita es un material de tipo n y la segunda perovskita es un material de tipo p, o (ii) la primera perovskita es un material de tipo p y la segunda perovskita es un material de tipo n. El experto también apreciará que la adición de un agente dopante a una perovskita se puede utilizar para controlar las propiedades de transferencia de carga de dicha perovskita. Por tanto, por ejemplo, una
10 perovskita que es un material intrínseco puede doparse para formar un material de tipo n o un material de tipo p. De acuerdo con lo anterior, la primera perovskita y/o la segunda perovskita pueden comprender uno o más agentes dopantes. Normalmente, el agente dopante es un elemento dopante.

15 La adición de diferentes agentes dopantes a diferentes muestras del mismo material puede dar lugar a las 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 de 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 de tipo p.

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

Como alternativa, 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.
25 La primera perovskita puede comprender, por ejemplo, un agente dopante que no está presente en la segunda perovskita. Adicionalmente o como alternativa, la segunda perovskita puede comprender, por ejemplo, un agente dopante que no está presente en la primera perovskita. Por tanto, 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. Como alternativa, las perovskitas primera y segunda pueden comprender el mismo
30 agente dopante. Por consiguiente, la diferencia entre las perovskitas primera y segunda puede no estar en el agente dopante, sino que, en su lugar, la diferencia puede estar en la estructura general de las perovskitas primera y segunda. En otras palabras, las perovskitas primera y segunda pueden ser compuestos de perovskita diferentes.

35 Normalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la perovskita del material de transporte de carga es una perovskita que comprende un primer catión, un segundo catión, y al menos un anión.

En algunas realizaciones, la perovskita del material de transporte de carga es un compuesto de perovskita de la fórmula (IB):



donde:

45 [A] es al menos un catión orgánico o al menos un catión metálico del grupo 1;

[B] es al menos un catión metálico; y

[X] es dicho al menos un anión.

50 Como el experto apreciará, [A] puede comprender Cs⁺.

Normalmente, [B] comprende Pb²⁺ o Sn²⁺. Más típicamente, [B] comprende Pb²⁺.

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

55 Normalmente, [X] comprende I⁻.

En algunas realizaciones, [X] es de dos o más aniones diferentes, por ejemplo, dos o más aniones haluro diferentes. Por ejemplo, [X] puede comprender I⁻ y F⁻, I⁻ y Br⁻ o I⁻ y Cl⁻.

60 Normalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el compuesto de perovskita de la fórmula (IB) es CsPbI₃ o CsSnI₃. Por ejemplo, el compuesto de perovskita de la fórmula (IB) puede ser CsPbI₃.

65 Como alternativa, el compuesto de perovskita de la fórmula (IB) puede ser CsPbI₂Cl, CsPbI₂Cl₂, CsPbI₂F, CsPbIF₂, CsPbI₂Br, CsPbIBr₂, CsSnI₂Cl, CsSnI₂Cl₂, CsSnI₂F, CsSnIF₂, CsSnI₂Br o CsSnIBr₂. Por ejemplo, el compuesto de perovskita de la fórmula (IB) puede ser CsPbI₂Cl o CsPbI₂Cl₂. Típicamente, el compuesto de perovskita de la fórmula

(IB) es CsPbICl₂.

5 En el compuesto de perovskita de la fórmula (IB): [X] puede ser uno, dos o más aniones diferentes como se define en el presente documento, por ejemplo, uno, 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 anteriormente para la primera perovskita; y [B] normalmente comprende un catión metálico tal como se define en el presente documento. El catión metálico puede definirse como se ha indicado anteriormente en el presente documento para la primera perovskita.

10 En algunas realizaciones, la perovskita del material de transporte de carga puede ser una perovskita como se ha definido para la primera perovskita anteriormente en el presente documento. De nuevo, la segunda perovskita puede ser igual o diferente de la primera perovskita, normalmente es diferente.

15 Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el material de transporte de carga está dispuesto dentro de los poros de dicho material de armazón dieléctrico poroso. Por tanto, cuando el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende una capa que comprende dicho material de armazón dieléctrico poroso y dicho semiconductor de perovskita, normalmente la capa comprende además dicho material de transporte de carga, dentro de los poros del material de armazón dieléctrico poroso.

20 Típicamente, el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende una capa fotoactiva, donde la capa fotoactiva comprende: dicho material de armazón dieléctrico poroso; dicho semiconductor de perovskita; y dicho material de transporte de carga.

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

30 Como entendería el experto cuando el material absorbe luz, la energía del fotón se utiliza para estimular a un electrón a un estado de energía más alto en el absorbente. La energía de los fotones se convierte en energía de potencial eléctrico.

35 Normalmente, en la capa fotoactiva, el semiconductor de perovskita es un semiconductor de tipo n como se define en el presente documento y el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos como se define en el presente documento.

Como alternativa, en la capa fotoactiva, el semiconductor de perovskita es un semiconductor de tipo p como se define en el presente documento y el material de transporte de carga es un material de transporte de electrones como se define en el presente documento.

40 Como una alternativa adicional, en la capa fotoactiva, el semiconductor de perovskita puede ser un semiconductor intrínseco como se define en el presente documento y el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos tal como se define en el presente documento o un material de transporte de electrones tal como se define en el presente documento.

45 En el dispositivo fotovoltaico de la invención, en la capa fotoactiva, el semiconductor es una perovskita tal como se define en el presente documento.

50 Normalmente, la capa fotoactiva comprende una capa que comprende dicho material de armazón dieléctrico poroso y dicho semiconductor de perovskita, donde el semiconductor de perovskita está dispuesto sobre la superficie de los poros dentro de dicho material de armazón dieléctrico, y donde dicho material de transporte de carga está dispuesto dentro de los poros de dicho material de armazón dieléctrico poroso.

55 Más típicamente, la capa fotoactiva comprende una capa que comprende dicho material de transporte de carga dispuesto sobre una capa que comprende dicho material de armazón dieléctrico poroso y dicho semiconductor de perovskita, donde el semiconductor de perovskita está dispuesto sobre la superficie de los poros dentro de dicho material de armazón dieléctrico, y donde el dispositivo comprende adicionalmente dicho material de transporte de carga dispuesto dentro de los poros de dicho material de armazón dieléctrico poroso.

60 A menudo, el espesor de la capa fotoactiva es de 100 nm a 3000 nm. Normalmente, el espesor de la capa fotoactiva es de 100 nm a 1000 nm.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "espesor" se refiere al espesor medio de un componente de un dispositivo fotovoltaico.

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

un primer electrodo;

un segundo electrodo; y dispuesto entre los electrodos primero y segundo:

5 dicha capa fotoactiva.

El primer y segundo electrodos son un ánodo y un cátodo, y, por lo general, 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 capa de tipo n se deposita sobre un óxido de estaño, más típicamente sobre un ánodo de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), que normalmente es un material transparente o semitransparente. Por lo tanto, el primer electrodo es generalmente transparente o semitransparente y comprende típicamente FTO. Por lo general, el espesor del primer electrodo es de 200 nm a 600 nm, más habitualmente de 300 a 500 nm. Por ejemplo, el espesor puede ser 400 nm. Normalmente, el FTO recubre una lámina de vidrio. Normalmente, el segundo electrodo comprende un metal de función de trabajo alta, por ejemplo oro, plata, níquel, paladio o platino, y típicamente plata. Normalmente, el espesor del segundo electrodo es de 50 nm a 250 nm, más habitualmente de 100 a 200 nm. Por ejemplo, el grosor del segundo electrodo puede ser 150 nm.

Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, el espesor de la capa fotoactiva es de 200 nm a 1.000 nm, por ejemplo el espesor puede ser de 400 nm a 800 nm. A menudo, el espesor de la capa fotoactiva es de 400 nm a 600 nm. Normalmente, el espesor es de aproximadamente 500 nm.

Normalmente, el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende:

25 un primer electrodo;

un segundo electrodo; y dispuesto entre los electrodos primero y segundo:

- 30 (a) dicha capa fotoactiva; y
(b) una capa compacta que comprende un óxido metálico.

Como el experto apreciará, cuando el semiconductor de perovskita es un semiconductor de tipo n (por ejemplo, una perovskita de tipo n, o una perovskita que actúa como un material de transporte de electrones de tipo n cuando está fotodopado) se deberá usar una capa compacta de tipo n. Por otra parte, cuando el semiconductor de perovskita es de tipo p, la capa compacta deberá ser de tipo p también. Los ejemplos de semiconductores de tipo p que pueden utilizarse en la capa compacta incluyen óxidos de níquel, de vanadio, de cobre o de molibdeno. Adicionalmente, los conductores de huecos orgánicos de tipo p también pueden ser útiles como capas compactas de tipo p. Los ejemplos de tales conductores de huecos de tipo p son PEDO:PSS (poli (3,4-etilendioxitiofeno):poli-(estirenosulfonato)), y polianileno. Los ejemplos de semiconductores de tipo n que se pueden utilizar en la capa compacta incluyen óxidos de titanio, de estaño, de cinc, de galio, de niobio, de tantalio, de neodimio, de paladio y de cadmio, o una mezcla de los mismos, y sulfuros de cinc o de cadmio, o mezclas de los mismos.

A menudo, el semiconductor que se utiliza en la capa compacta será diferente de dicho semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida de menos de o igual a 3,0 eV.

Como alternativa, el semiconductor que se utiliza en la capa compacta puede ser igual que dicho semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida de menos de o igual a 3,0 eV. La capa compacta puede, por ejemplo, comprender dicha perovskita.

50 A menudo, la capa compacta comprende un óxido metálico o un sulfuro metálico.

Normalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la capa compacta comprende un semiconductor de tipo n que comprende un óxido de titanio, de estaño, de cinc, de galio, de niobio, de tantalio, de neodimio, de paladio o de cadmio, o un sulfuro de cinc o de cadmio.

55 Típicamente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la capa compacta comprende TiO_2 .

Normalmente, la capa compacta tiene un espesor de 20 nm a 200 nm, típicamente un espesor de aproximadamente 100 nm.

60 Como alternativa, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la capa compacta puede comprender un semiconductor de tipo p que comprende un óxido de níquel, de vanadio o de cobre.

65 En una realización, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, la capa compacta puede comprender un semiconductor que comprende un óxido de molibdeno o de tungsteno.

En una realización, el dispositivo fotovoltaico de la invención comprende adicionalmente una capa adicional, dispuesta entre la capa compacta y la capa fotoactiva, donde la capa adicional comprende un óxido metálico o un calcogenuro metálico que es igual o diferente del óxido metálico o el calcogenuro metálico empleado en la capa compacta.

5 Típicamente, la capa adicional comprende alúmina, óxido de magnesio, sulfuro de cadmio, dióxido de silicio u óxido de itrio.

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

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

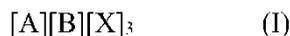
un primer electrodo;

15 un segundo electrodo; y dispuesto entre los electrodos primero y segundo:

una capa fotoactiva;

20 donde la capa fotoactiva comprende un material de transporte de carga y una capa que comprende (i) dicho material de armazón dieléctrico poroso y (ii) dicho semiconductor de perovskita, donde el semiconductor de perovskita es un material fotosensibilizante y está dispuesto sobre la superficie de los poros dentro de dicho material de armazón dieléctrico, y donde dicho material de transporte de carga está dispuesto dentro de los poros de dicho material de armazón dieléctrico poroso; y

25 dicho semiconductor de perovskita comprende un compuesto de perovskita de la fórmula (I):



donde:

30 [A] es al menos un catión orgánico;

[B] es al menos un catión metálico; y

35 [X] es al menos un anión seleccionado de aniones haluro y aniones calcogenuro.

Los cationes orgánicos y metálicos pueden ser como se ha definido adicionalmente en el presente documento anteriormente. Por tanto, los cationes orgánicos pueden seleccionarse de cationes de la fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ y cationes de la fórmula $(R_5NH_3)^+$, como se ha definido 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+} . Por lo general, el catión metálico es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

45 Los cationes orgánicos pueden, por ejemplo, seleccionarse de cationes de la fórmula $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ y cationes de fórmula $((H_2N=CH-NH_2)^+$, como se ha definido 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+} . Por lo general, el catión metálico es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

50 [X] también puede ser tal como se define adicionalmente más adelante. Normalmente, [X] es dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro. Más típicamente, [X] es de dos o más aniones haluro diferentes.

55 El material de armazón dieléctrico poroso y el material de transporte de carga también pueden ser como se define adicionalmente en el presente documento.

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

un primer electrodo;

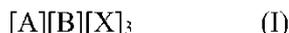
60 un segundo electrodo; y dispuesto entre los electrodos primero y segundo:

una capa compacta que comprende un óxido metálico; y

65 una capa fotoactiva;

donde la capa fotoactiva comprende un material de transporte de carga y una capa que comprende dicho material de armazón dieléctrico poroso y dicho semiconductor de perovskita, donde el semiconductor de perovskita es un material fotosensibilizante y está dispuesto sobre la superficie de los poros dentro de dicho material de armazón dieléctrico, y donde dicho material de transporte de carga está dispuesto dentro de los poros de dicho material de armazón dieléctrico poroso; y

dicho semiconductor de perovskita comprende un compuesto de perovskita de la fórmula (I):



donde:

[A] es al menos un catión orgánico;

[B] es al menos un catión metálico; y

[X] es al menos un anión seleccionado de aniones haluro y aniones calcogenuro.

Los cationes orgánicos y metálicos pueden ser como se ha definido adicionalmente en el presente documento anteriormente. Por tanto, los cationes orgánicos pueden seleccionarse de cationes de la fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ y cationes de la fórmula $(R_5NH_3)^+$, como se ha definido 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+} .

Los cationes orgánicos pueden, por ejemplo, seleccionarse de cationes de la fórmula $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ y cationes de fórmula $((H_2N=CH-NH_2)^+$, como se ha definido 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+} . Por lo general, el catión metálico es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

[X] también puede ser tal como se define adicionalmente más adelante. Normalmente, [X] es dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro. Más típicamente, [X] es de dos o más aniones haluro diferentes.

El material de armazón dieléctrico poroso y el material de transporte de huecos también pueden ser tal como se definen adicionalmente en el presente documento, como puede ser el óxido metálico en la capa compacta.

Normalmente, el semiconductor es un semiconductor de tipo n y el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos como se define en el presente documento.

Como alternativa, el semiconductor es un semiconductor de tipo p y el material de transporte de carga es un material de transporte de electrones como se define en el presente documento.

Las pérdidas fundamentales en una célula solar se pueden cuantificar como la diferencia de energía entre la tensión en circuito abierto y la banda prohibida del absorbente, que se puede considerar la pérdida de potencial. La tensión en circuito abierto máxima teórica puede estimarse como una función de la banda prohibida después del tratamiento Schokley-Quasar y, para un material con una banda prohibida de 1,55eV, la tensión en circuito abierto máxima posible bajo iluminación solar plena es 1,3 V, dando un potencial de pérdida mínimo de 0,25 eV.

A menudo, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, x es menor que o igual a 0,6 eV, donde:

$$x \text{ es igual a } A-B,$$

donde:

A es la banda prohibida óptica de dicho semiconductor de capa fina; y

B es la tensión en circuito abierto generada por el dispositivo fotovoltaico según la norma AM1.5G 100 de iluminación solar 100 mWcm^{-2} .

Normalmente, en el dispositivo fotovoltaico de la invención, x es menor que o igual a 0,45 eV.

La invención también proporciona una capa fotoactiva para un dispositivo fotovoltaico que comprende: (a) un armazón dieléctrico poroso que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV; (b) un semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida menor o igual a 3,0 eV, en contacto con el material de

almazón y (c) un material de transporte de carga.

Típicamente, en la capa fotoactiva de la invención, el semiconductor de perovskita está dispuesto sobre la superficie de dicho material de almacén dieléctrico poroso. Por tanto, normalmente, el semiconductor de perovskita está
5 dispuesto sobre las superficies de los poros dentro de dicho material de almacén dieléctrico poroso. Además, el material de transporte de carga está dispuesto normalmente dentro de los poros de dicho material de almacén dieléctrico poroso.

Normalmente, la capa fotoactiva de la invención, el semiconductor de perovskita es un semiconductor de tipo n.
10 Como alternativa, la capa fotoactiva de la invención, el semiconductor de perovskita es un semiconductor de tipo p. Como una alternativa adicional, en la capa fotoactiva de la invención, el semiconductor de perovskita puede ser un semiconductor intrínseco.

Típicamente, en la capa fotoactiva de la invención: (a) el material de almacén dieléctrico poroso comprende un óxido
15 de aluminio, de germanio, de circonio, de silicio, de itrio o de iterbio; o silicato de alúmina; y/o (b) el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos.

Como alternativa, a menudo, en la capa fotoactiva de la invención: (a) el material de almacén dieléctrico poroso
20 comprende un óxido de aluminio, de germanio, de circonio, de silicio, de itrio o de iterbio; o silicato de alúmina; y/o (b) el material de transporte de carga es un conductor de electrones.

Por ejemplo, (a) el material de almacén dieléctrico poroso puede ser como se define adicionalmente en el presente
25 documento; (B) el semiconductor de perovskita es como se define adicionalmente en el presente documento; y/o (c) el material de transporte de carga es como se define adicionalmente en el presente documento.

El material de almacén dieléctrico poroso utilizado en los dispositivos de la invención se puede producir mediante un
30 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 compuesto orgánico combustible o soluble. El agente formador de poros se elimina posteriormente en el proceso mediante combustión del agente o por disolución selectiva usando un disolvente adecuado. Se puede usar cualquier agente formador de poros. El agente formador de poros puede ser un hidrato de carbono, por ejemplo un polisacárido, o un derivado del mismo. Típicamente se usa acetato de celulosa como el agente formador de poros.

El término "hidrato de carbono" se refiere a un compuesto orgánico formado por carbono, oxígeno e hidrógeno. La
35 relación entre el átomo de hidrógeno y de oxígeno es generalmente de 2:1. Debe entenderse que el término hidrato de carbono abarca monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos. Los carbohidratos son típicamente carbohidratos que comprenden sustituyentes adicionales. Por lo general, los sustituyentes son distintos de los grupos hidroxilo. Cuando un carbohidrato está sustituido por lo general lleva uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C₁-C₂₀ sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, ciano, amino, alquilamino C₁-C₁₀,
40 dialquilamino C₁-C₁₀, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, acilamido, hidroxilo, oxo, halo, carboxi, éster, acilo, aciloxi, alcoxi C₁-C₂₀, ariloxi, haloalquilo, ácido sulfónico, sulfhidrilo (es decir, tiol, -SH), alquiltio C₁-C₁₀, ariltio, sulfonilo, ácido fosfórico, éster de fosfato, ácido fosfónico y éster de fosfonato. Los ejemplos de grupos alquilo sustituidos incluyen grupos haloalquilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, alcoxialquilo y alcarilo. El término alcarilo, tal como se usa en el presente documento, pertenece a un grupo alquilo C₁-C₂₀ donde al menos un átomo de hidrógeno
45 ha sido sustituido con un grupo arilo. Los ejemplos de tales grupos incluyen, pero no se limitan a, bencilo (fenilmetilo, PhCH₂-), benchidrilo (Ph₂CH-), trítulo (trifenilmetilo, Ph₃C-), fenetilo (feniletilo, Ph-CH₂CH₂-), estirilo (Ph-CH=CH-), cinamilo (Ph-CH=CH-CH₂-). En un derivado de carbohidrato, el sustituyente en el carbohidrato puede ser, por ejemplo, un alquilo C₁-C₆, donde el alquilo C₁-C₆ es como se ha definido anteriormente en el presente documento. A menudo, los sustituyentes son sustituyentes sobre el grupo hidroxilo del hidrato de carbono. Típicamente, el agente
50 formador de poros utilizado en la etapa de mezclado de la dispersión con una solución es un carbohidrato o un derivado del mismo, más típicamente un derivado de carbohidrato. Por tanto, por ejemplo, el carbohidrato o un derivado del mismo es etilcelulosa.

Por lo general, la primera dispersión utilizada en el proceso para producir el material de almacén dieléctrico poroso
55 es una solución que comprende un electrolito y agua. Típicamente, la primera dispersión es de aproximadamente 10 % en peso de electrolito en agua. Para algunos dieléctricos, por ejemplo, sílice, el proceso comprende además una etapa de formación del electrolito a partir de un material precursor. Por ejemplo, cuando el dieléctrico es sílice, el proceso puede comprender además una etapa de formación del electrolito a partir de un silicato, tal como ortosilicato de tetraetilo. Por lo general, el material precursor se añade al agua. Típicamente, la primera dispersión se
60 produce mediante la mezcla de un alcohol, tal como etanol, con agua, a continuación, la adición de una base, tal como hidróxido de amonio, en agua y el material precursor. Cuando el dieléctrico es de sílice, por lo general 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.

Después, esta mezcla se agitó enérgicamente. A continuación, típicamente se añaden de 0,4 a 0,6 ml de la base en
65 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, a menudo la primera dispersión se centrifuga a de 6.500 a 8.500 rpm, normalmente a aproximadamente 7.500 rpm. Por lo general, la primera dispersión se centrifuga durante de 2 a 10 horas, típicamente durante aproximadamente 6 horas. A continuación, la dispersión centrifugada normalmente se vuelve a dispersar en un alcohol, tal como etanol absoluto. A menudo, la dispersión se maneja durante un tiempo total de ultrasonidos de 3 minutos a 7 minutos, a menudo durante aproximadamente 5 minutos. Normalmente, la sonicación se lleva a cabo en ciclos. Normalmente, la sonicación se lleva a cabo en ciclos de aproximadamente 2 segundos en marcha y aproximadamente 2 segundos apagado. La etapa de lavado de la primera dispersión se repite a menudo dos, tres o cuatro veces, típicamente tres veces.

Por lo general, en la etapa de mezclado de la dispersión lavada con una solución que comprende un carbohidrato o un derivado del mismo, la solución comprende un disolvente para el carbohidrato o un derivado del mismo. Por ejemplo, cuando el carbohidrato o un derivado del mismo es etilcelulosa, el disolvente puede ser α -terpineol.

Típicamente, la cantidad del producto de la etapa de lavado de la primera dispersión utilizada en la etapa de mezclado de la dispersión lavada con la solución es equivalente a usar de 0,5 a 1,5 g del dieléctrico, por ejemplo, aproximadamente 1 g del dieléctrico. Cuando el carbohidrato o derivado del mismo es acetato de celulosa, normalmente se utiliza una mezcla de diferentes grados de acetato de celulosa. Típicamente se usa una relación 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 utilizado es 3 a 3,5 g, por ejemplo 3,33 g.

Típicamente, en la etapa de mezclado de la dispersión lavada con una solución que comprende un carbohidrato o un derivado del mismo, cada componente se añade por turnos. Normalmente, después de añadir cada componente, la mezcla se agita durante de 1 a 3 minutos, por ejemplo, durante 2 minutos. A menudo, después de agitar la mezcla, se somete a ultrasonidos con una sonda ultrasónica durante un tiempo de sonicación total de 30 a 90 segundos, a menudo de aproximadamente 1 minuto. Normalmente, la sonicación se lleva a cabo en ciclos. Normalmente, la sonicación se lleva a cabo en ciclos de aproximadamente 2 segundos en marcha y aproximadamente 2 segundos apagado.

Por lo general, en la etapa de mezclado de la dispersión lavada con una solución que comprende un carbohidrato o un derivado del mismo, después de que los componentes han mezclado, la mezcla resultante se introduce en un evaporador rotatorio. El evaporador rotatorio se usa típicamente para eliminar cualquier exceso de alcohol, tal como etanol, y/o para lograr un espesor de solución adecuado para revestimiento por rotación, rasqueta o impresión por tamiz del material.

La perovskita utilizada en los dispositivos de la invención se puede producir mediante un procedimiento que comprende mezclar:

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

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

donde:

los cationes primero y segundo son como se define en el presente documento; y
los aniones primero y segundo pueden ser aniones iguales o diferentes.

Las perovskitas que comprenden al menos un anión seleccionado de aniones haluro y aniones calcogenuro, pueden, por ejemplo, producirse mediante un proceso que comprende mezclar:

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

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

donde:

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

los aniones primero y segundo pueden ser aniones iguales o diferentes seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro. 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 producido mediante el proceso puede comprender cationes adicionales o aniones adicionales. Por ejemplo, la perovskita puede comprender dos, tres o cuatro cationes diferentes, o dos, tres de cuatro aniones diferentes. Por consiguiente, el proceso para producir la perovskita puede comprender la mezcla de compuestos adicionales que comprenden un catión adicional o un anión adicional. Adicional o como alternativa, el proceso para producir 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 proceso para producir la perovskita, el segundo catión en la perovskita de aniones mixtos es un catión metálico. Más típicamente, el segundo catión es un catión metálico divalente. Por ejemplo, el primer 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+} . Por lo general, el segundo catión se selecciona de Sn^{2+} y Pb^{2+} .

A menudo, en el proceso para producir la perovskita, el primer catión en la perovskita de aniones mixtos es un catión orgánico.

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

R_1 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;

R_2 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;

R_3 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; y

R_4 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido.

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

Como alternativa, el catión orgánico puede tener la fórmula $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$, donde: R_5 es hidrógeno, o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido. Por ejemplo, R_5 puede ser metilo o etilo. Típicamente, R_5 es metilo.

En algunas realizaciones, el catión orgánico tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N} = \text{CH-NR}_7\text{R}_8)^+$, donde: R_5 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; R_6 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; R_7 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; y 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: R_5 , R_6 , R_7 y R_8 se seleccionan de forma independiente 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 proceso para producir la perovskita, la perovskita es generalmente una perovskita de haluro mixta, donde dichos dos o más aniones diferentes son dos o más aniones haluro diferentes.

Normalmente, en el proceso para producir la perovskita, la perovskita es un compuesto de perovskita de la fórmula (I):



donde:

[A] es al menos un catión orgánico;

[B] es al menos un catión metálico; y

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

el proceso 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:

donde:

los aniones primero y segundo son aniones diferentes seleccionados de aniones haluro o aniones calcogenuro.

Como alternativa, el proceso puede comprender (1) tratar: (a) un primer compuesto que comprende (i) un primer catión y (ii) un primer anión; con (b) un segundo compuesto que comprende (i) un segundo catión y (ii) un primer anión, para producir un primer producto, donde: Los cationes primero y segundo son como se definen en el presente documento; y el primer anión se selecciona de aniones haluro y aniones calcogenuro; y (2) tratar (a) un primer compuesto que comprende (i) un primer catión y (ii) un segundo anión; con (b) un segundo compuesto que comprende (i) un segundo catión y (ii) un segundo anión, para producir un segundo producto, donde: los cationes primero y segundo son como se define en el presente documento; y el segundo anión se selecciona de aniones haluro y aniones calcogenuro. Normalmente, los aniones primero y segundo son aniones diferentes seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro. Típicamente, los aniones primero y segundo son aniones diferentes seleccionados de aniones haluro. El proceso generalmente comprende además el tratamiento de una primera cantidad del primer producto con una segunda cantidad del segundo producto, donde las cantidades primera y segunda pueden ser iguales o diferentes.

La perovskita de la fórmula (I) puede comprender, por ejemplo, uno, dos, tres o cuatro cationes metálicos diferentes, típicamente uno o dos cationes metálicos diferentes. La perovskita de la fórmula (I) puede comprender, por ejemplo, uno, dos, tres o cuatro cationes orgánicos diferentes, típicamente uno o dos cationes orgánicos diferentes. La perovskita de la fórmula (I) puede comprender, por ejemplo, dos, tres o cuatro aniones diferentes, típicamente dos o tres aniones diferentes. Por tanto, el proceso puede comprender mezclar compuestos adicionales que comprenden un catión y un anión.

Típicamente, [X] es dos o más aniones haluro diferentes. Los aniones primero y segundo son, por tanto, normalmente aniones haluro. Como alternativa [X] puede ser tres iones haluro diferentes. Por tanto, el proceso puede comprender mezclar un tercer compuesto con el primero y 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.

A menudo, en el proceso para producir la perovskita, la perovskita es un compuesto de perovskita de la fórmula (IA):



donde:

- A es un catión orgánico;
- B es un catión metálico; y
- [X] es dichos dos o más aniones diferentes.

el proceso 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:

donde:

los aniones haluro primero y segundo son aniones haluro diferentes.

Normalmente, [X] es de dos o más aniones haluro diferentes. Preferentemente, [X] es dos o tres aniones haluro diferentes. Más preferentemente, [X] es dos aniones haluro diferentes. En otra realización [X] es tres aniones de haluro diferentes.

Normalmente, en el proceso para producir la perovskita, la perovskita es un compuesto de perovskita de fórmula (II):



donde:

- 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 primero anión haluro; y
- y es de 0,05 a 2,95; y

el proceso comprende mezclar:

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

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

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

10 Con el fin de lograr dicha relación de X a X' igual a (3-y):y, el proceso puede comprender la mezcla de un compuesto adicional con los compuestos primero y segundo. Por ejemplo, el proceso puede comprender la mezcla de un tercer compuesto con los compuestos primero y segundo, donde el tercer compuesto comprende (i) el catión metálico y (ii) X'. Como alternativa, el proceso puede comprender la mezcla de un tercer compuesto con los compuestos primero y segundo, donde el tercer compuesto comprende (i) el catión orgánico y (ii) X.

15 Por lo general, y es de 0,5 a 2,5, por ejemplo 0,75 a 2,25. Típicamente, y es de 1 a 2.

Típicamente, en el proceso para producir la perovskita, el primer compuesto es BX₂ y el segundo compuesto es AX'.

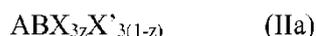
20 A menudo, el segundo compuesto se produce mediante reacción de un compuesto de la fórmula (R₅NH₂), donde: R₅ es hidrógeno, o alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido, con un compuesto de fórmula HX'. Típicamente, R₅ puede ser metilo o etilo, a menudo R₅ es metilo.

25 Normalmente, el compuesto de fórmula (R₅NH₂) y el compuesto de fórmula HX' se hacen reaccionar en una relación molar 1:1. A menudo, la reacción se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno y por lo general en etanol anhidro. Típicamente, el etanol anhidro es aproximadamente de 100 grados. Más típicamente de 15 a 30 ml del compuesto de fórmula (R₅NH₂) se hace reaccionar con aproximadamente de 15 a 15 ml de HX', normalmente en atmósfera de nitrógeno en de 50 a 150 ml de etanol anhidro. El proceso también puede comprender una etapa de recuperación de dicha perovskita de aniones mixtos. A menudo se usa un evaporador rotatorio para extraer AX' cristalino.

30 Por lo general, 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 se pueden disolver en una relación de 1:20 a 20:1, típicamente una relación de 1:1. Típicamente, el disolvente es dimetilformamida (DMF) o agua. Cuando el catión metálico es Pb²⁺ el disolvente es, normalmente, dimetilformamida. Cuando el catión metálico es Sn²⁺ el disolvente es, normalmente, agua. El uso de DMF o agua como disolvente es ventajoso, ya que estos disolventes no son muy volátiles.

35 A menudo, en el proceso para producir la perovskita, la perovskita es una perovskita seleccionada de CH₃NH₃PbI₃, CH₃NH₃PbBr₃, CH₃NH₃PbCl₃, CH₃NH₃PbF₃, CH₃NH₃PbBrI₂, CH₃NH₃PbBrCl₂, CH₃NH₃PbIBr₂, CH₃NH₃PbICl₂, CH₃NH₃PbClBr₂, CH₃NH₃PbI₂Cl, CH₃NH₃SnBrI₂, CH₃NH₃SnBrCl₂, CH₃NH₃SnF₂Br, CH₃NH₃SnIBr₂, CH₃NH₃SnICl₂, CH₃NH₃SnF₂I, CH₃NH₃SnClBr₂, CH₃NH₃SnI₂Cl y CH₃NH₃SnF₂Cl. Con más frecuencia, la perovskita es una perovskita seleccionada de CH₃NH₃PbBrI₂, CH₃NH₃PbBrCl₂, CH₃NH₃PbIBr₂, CH₃NH₃PbICl₂, CH₃NH₃PbClBr₂, CH₃NH₃PbI₂Cl, CH₃NH₃SnBrI₂, CH₃NH₃SnBrCl₂, CH₃NH₃SnF₂Br, CH₃NH₃SnIBr₂, CH₃NH₃SnICl₂, CH₃NH₃SnF₂I, CH₃NH₃SnClBr₂, CH₃NH₃SnI₂Cl y CH₃NH₃SnF₂Cl. Típicamente, la perovskita se selecciona de CH₃NH₃PbBrI₂, CH₃NH₃PbBrCl₂, CH₃NH₃PbIBr₂, CH₃NH₃PbICl₂, CH₃NH₃PbClBr₂, CH₃NH₃PbI₂Cl, CH₃NH₃SnF₂Br, CH₃NH₃SnICl₂, CH₃NH₃SnF₂I, CH₃NH₃SnI₂Cl y CH₃NH₃SnF₂Cl. Más típicamente, la perovskita se selecciona de CH₃NH₃PbBrI₂, CH₃NH₃PbBrCl₂, CH₃NH₃PbIBr₂, CH₃NH₃PbICl₂, CH₃NH₃PbClBr₂, CH₃NH₃PbI₂Cl, CH₃NH₃SnF₂Br, CH₃NH₃SnF₂I y CH₃NH₃SnF₂Cl. Normalmente, la perovskita se selecciona de CH₃NH₃PbBrI₂, CH₃NH₃PbBrCl₂, CH₃NH₃PbIBr₂, CH₃NH₃PbICl₂, CH₃NH₃SnF₂Br y CH₃NH₃SnF₂Cl.

50 En algunas realizaciones, en el proceso para producir la perovskita de aniones mixtos, la perovskita es un compuesto de perovskita de la fórmula (IIa):



55 donde:

A es un catión orgánico tiene la fórmula (R₅R₆N = CH-NR₇R₈)⁺, donde: (i) R₅ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; (ii) R₆ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; (iii) R₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; y (iv) R₈ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido;

B es un catión metálico seleccionado de Sn²⁺ y Pb²⁺;

65 X es un primer anión haluro;

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

z es mayor que 0 y menor que 1;

5 y el proceso 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;

10 (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 diferentes.

15

Por lo general, z es de 0,05 a 0,95.

En el proceso para producir una perovskita de aniones mixtos, la perovskita puede, por ejemplo, tener la fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3-2z}\text{Br}_{3(1-z)}$, donde z es como se ha definido anteriormente en el presente documento.

20

Otros semiconductores utilizados en los dispositivos de la invención se pueden preparar usando técnicas de síntesis conocidas.

25

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

El proceso para la producción de un dispositivo fotovoltaico de la invención, donde el dispositivo fotovoltaico comprende:

30

un primer electrodo;

un segundo electrodo; y dispuesto entre los electrodos primero y segundo:

35

una capa fotoactiva, de modo que la capa fotoactiva comprende un armazón dieléctrico poroso que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y un semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida menor o igual a 3,0 eV, en contacto con el material de armazón.

normalmente es un proceso que comprende:

40

(i) proporcionar un primer electrodo;

(ii) depositar dicha capa fotoactiva; y

(iii) proporcionar un segundo electrodo.

45

Como el experto apreciará, el proceso de producción de un dispositivo fotovoltaico puede variar dependiendo del dispositivo fotovoltaico que se esté realizando, y en particular, dependiendo de los diferentes componentes del dispositivo. El proceso que se trata a continuación y se ilustra es un proceso para la producción de un dispositivo fotovoltaico que comprende un primer electrodo; un segundo electrodo; y dispuesto entre los electrodos primero y segundo: (a) una capa fotoactiva que comprende: (i) un material de transporte de carga, que es un material de transporte de huecos; (ii) una capa que comprende dicho material de armazón dieléctrico porosa y (iii) dicho semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida menor o igual a 3,0 eV, donde el semiconductor es un material fotosensibilizante y está dispuesta en la superficie de los poros dentro de dicho material de armazón dieléctrico, y donde dicho material de transporte de carga está dispuesto dentro de los poros de dicho material de armazón dieléctrico poroso; y (b) una capa compacta que comprende un semiconductor de tipo n. Sin embargo, como el experto apreciará, el mismo proceso se puede utilizar o adaptar para producir otros dispositivos de la invención, que tienen diferentes componentes y estructuras de capa diferentes. Estos incluyen, por ejemplo, dispositivos fotovoltaicos de la invención que comprenden: un primer electrodo; un segundo electrodo y dispuesta entre los electrodos primero y segundo: (a) una capa fotoactiva que comprende: (i) un material de transporte de carga, que es un material de transporte de electrones; (ii) una capa que comprende dicho material de armazón dieléctrico poroso y (iii) dicho semiconductor de perovskita; y (b) una capa compacta que comprende un semiconductor de tipo n. Asimismo, el proceso descrito en el presente documento puede usarse para producir dispositivos fotovoltaicos que comprenden: un primer electrodo; un segundo electrodo y dispuesta entre los electrodos primero y segundo: una capa fotoactiva que comprende: (i) una capa que comprende dicho material de armazón dieléctrico poroso y (ii) dicho semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida menor o igual a 3,0 eV, que puede ser un semiconductor de tipo n, un semiconductor de tipo p o un semiconductor intrínseco, o, por

65

ejemplo, dispositivos fotovoltaicos que comprenden un primer electrodo; un segundo electrodo; y dispuesta entre los electrodos primero y segundo: (a) una capa fotoactiva que comprende: (i) un material de transporte de carga, que es un material de transporte de huecos; (ii) una capa que comprende dicho material de armazón dieléctrico poroso y (iii) dicho semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida menor o igual a 3,0 eV, donde el semiconductor de perovskita es un semiconductor de tipo n; y (b) una capa compacta que comprende un semiconductor de tipo n, o, por ejemplo, dispositivos fotovoltaicos que comprenden un primer electrodo; un segundo electrodo; y dispuesta entre los electrodos primero y segundo: (a) una capa fotoactiva que comprende: (i) un material de transporte de carga, que es un material de transporte de electrones; (ii) una capa que comprende dicho material de armazón dieléctrico poroso y (iii) dicho semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida menor o igual a 3,0 eV, donde el semiconductor de perovskita es un semiconductor de tipo p; y (b) una capa compacta que comprende un semiconductor de tipo p.

El proceso para la producción de un dispositivo fotovoltaico de la invención, donde el dispositivo fotovoltaico comprende:

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.

normalmente es un proceso que comprende:

(i) proporcionar un primer electrodo;

(ii) depositar dicha capa fotoactiva;

(iii) depositar dicha capa compacta; y

(iv) proporcionar un segundo electrodo.

Los electrodos primero y segundo son un ánodo y un cátodo, de los cuales uno o ambos 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 de tipo n se deposita sobre un óxido de estaño, más típicamente sobre un ánodo de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), que normalmente es un material transparente o semitransparente. Por lo tanto, el primer electrodo es generalmente transparente o semitransparente y comprende típicamente FTO. Por lo general, el espesor del primer electrodo es de 200 nm a 600 nm, más habitualmente de 300 a 500 nm. Por ejemplo, el espesor puede ser 400 nm. Normalmente, el FTO recubre una lámina de vidrio. A menudo, las láminas de vidrio recubiertas con TFO están grabadas con polvo de cinc y un ácido para producir el patrón de electrodo requerido. Normalmente, el ácido es HCl. A menudo, la concentración del HCl es de aproximadamente 2 molar. Típicamente, las láminas se limpian y después se tratan generalmente bajo plasma de oxígeno para eliminar cualquier residuo orgánico. Normalmente, el tratamiento bajo plasma de oxígeno es menor o igual a 1 hora, normalmente de aproximadamente 5 minutos.

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

Normalmente, la capa compacta de un semiconductor comprende un óxido de titanio, de estaño, de cinc, de galio, de niobio, de tantalio, de tungsteno, de indio, de neodimio, de paladio o de cadmio, o mezclas de los mismos, o un sulfuro de cinc o de cadmio. Típicamente, la capa compacta de un semiconductor comprende TiO_2 . A menudo, la capa compacta se deposita sobre el primer electrodo. Por tanto, el proceso para producir el dispositivo fotovoltaico normalmente comprende una etapa de depósito de una capa compacta de un semiconductor de tipo n.

La etapa de depósito de una capa compacta de un semiconductor puede, por ejemplo, comprender el depósito de la capa compacta de un semiconductor por deposición de pirólisis por pulverización por aerosol. Típicamente, la deposición por pirólisis por pulverización de aerosol comprende la deposición de una solución que comprende bis(acetilacetato) de diisopropóxido de titanio, por lo general a una temperatura de 200-300 °C, a menudo a una temperatura de aproximadamente 250 °C. Normalmente, la solución comprende bis(acetilacetato) de diisopropóxido de titanio y etanol, típicamente en una relación de 1:5 a 1:20, más típicamente en una relación de aproximadamente 1:10.

A menudo, la etapa de depositar una capa compacta de un semiconductor es una etapa de depósito de una capa compacta de un semiconductor de espesor de 50 nm a 200 nm, típicamente un espesor de aproximadamente 100 nm.

Normalmente, la capa fotoactiva comprende: (a) dicho material de armazón dieléctrico poroso; (b) dicho semiconductor de perovskita; y (c) dicho material de transporte de carga. Típicamente, la etapa de depositar la capa fotoactiva comprende: (i) depositar el material de armazón dieléctrico poroso; (ii) depositar el semiconductor de perovskita; y (iii) depositar el material de transporte de carga. Más típicamente, la etapa de depositar la capa fotoactiva comprende: (i) depositar el material de armazón dieléctrico poroso; después (ii) depositar el semiconductor de perovskita; y (iii) depositar el material de transporte de carga.

Principalmente, el material de armazón dieléctrico poroso se deposita sobre la capa compacta. Normalmente, el material de armazón dieléctrico poroso se deposita sobre la capa compacta usando un método seleccionado de impresión al tamiz, recubrimiento por rasqueta y recubrimiento por rotación. Como apreciará el experto: i) el método de impresión al tamiz por lo general requiere la deposición a través de una malla adecuada; (ii) si se utiliza recubrimiento con rasqueta, generalmente se requiere una altura de la rasqueta adecuada; y (iii) cuando se utiliza recubrimiento por rotación, se necesita una velocidad de rotación adecuada.

El material de armazón dieléctrico poroso se deposita a menudo con un espesor de entre 100 a 1.000 nm, típicamente de 200 a 500 nm, y más típicamente de aproximadamente 300 nm.

Después de que el material de armazón dieléctrico poroso se ha depositado, normalmente el material se calienta a de 400 a 500 °C, típicamente a aproximadamente 450 °C. A menudo, el material se mantiene a esta temperatura durante de 15 a 45 minutos, normalmente durante aproximadamente 30 minutos. Esta etapa de permanencia se utiliza generalmente con el fin de degradar y eliminar el material de dentro de los poros del material de armazón. Por ejemplo, la etapa de permanencia puede usarse para eliminar la celulosa de los poros.

En la etapa de depositar la perovskita, dicha perovskita es una perovskita tal como se ha descrito en el presente documento. La etapa de depositar la perovskita normalmente comprende depositar la perovskita sobre el material de armazón dieléctrico poroso. A menudo, la etapa de depositar la perovskita comprende el recubrimiento por rotación de dicha perovskita. El recubrimiento por rotación por lo general se produce en el aire a una velocidad de 1.000 a 2.000 rpm, más típicamente a una velocidad de aproximadamente 1.500 rpm y/o a menudo durante un período de 15 a 60 segundos, por lo general durante aproximadamente 30 segundos. La perovskita se coloca generalmente en un disolvente antes del recubrimiento por rotación. Por lo general, el disolvente es DMF (dimetilformamida) y típicamente el volumen de solución usado es de 1 a 200 µl, más típicamente de 20 a 100 µl. La concentración de la solución es a menudo de 1 a 50 % en volumen de perovskita, por lo general de 5 a 40 % en volumen. La solución puede, por ejemplo, dispensarse sobre el material de armazón dieléctrico poroso antes de dicho recubrimiento por rotación y se deja durante un período de aproximadamente 5 a 50 segundos, típicamente durante aproximadamente 20 segundos. Después del recubrimiento por rotación, la perovskita se coloca típicamente a una temperatura de 75 a 125 °C, más típicamente una temperatura de aproximadamente 100 °C. A continuación, la perovskita normalmente se deja a esta temperatura durante un período de al menos 30 minutos, más normalmente un período de 30 a 60 minutos. A menudo, 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 se puede utilizar para indicar la formación de la capa de perovskita. Por lo general, al menos parte de la perovskita, una vez depositada, estará en los poros del material de armazón dieléctrico poroso.

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

A menudo, la etapa de depositar la perovskita puede comprender depositar dicha y una perovskita de anión único, donde dicha perovskita de anión único 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 aniones mixtos. Por ejemplo, la capa fotoactiva puede comprender: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

Como alternativa, la etapa de depositar la perovskita puede comprender depositar más de una perovskita, donde cada perovskita es una perovskita de aniones mixtos, y donde dicha perovskita de aniones mixtos es como se define en el presente documento. Por ejemplo, la capa fotoactiva puede comprender dos o tres de dichas perovskitas. La capa fotoactiva puede comprender dos perovskitas donde ambas perovskitas son perovskitas de aniones mixtos. Por ejemplo, la capa fotoactiva puede comprender: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$; o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$.

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

La etapa de depositar un material de transporte de carga normalmente comprende depositar un material de transporte de huecos que es un material de transporte de huecos en estado sólido o un electrolito líquido. El material

de transporte de carga en el dispositivo fotovoltaico de la invención puede ser cualquier material semiconductor de transporte de huecos de tipo p adecuado. El material de transporte de carga puede comprender espiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno)), P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), PCPDTBT (Poly[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil[4,4-bis(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditiófen-2,6-diil]]), PVK (poli(N-vinilcarbazol)), HTM-TFSI (1-hexil-3-metilimidazolío bis(trifluorometilsulfonil)imida), Li-TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio) o tBP (terc-butilpiridina). Por ejemplo, el material de transporte de carga puede ser HTM-TFSI o espiro-OMeTAD. Preferentemente, el material de transporte de carga es espiro-OMeTAD. Como alternativa, el material de transporte de carga puede ser un transportador de carga inorgánico, por ejemplo, el material de transporte de carga seleccionado de CuNSC, Cu₂ y CuO₂.

Antes de la etapa de depositar un material de transporte de carga, el material de transporte de carga con frecuencia se disuelve en un disolvente, normalmente clorobenceno. Por lo general, la concentración de clorobenceno es 150 a 225 mg/ml, más usualmente la concentración es de aproximadamente 180 mg/ml. Típicamente, el material de transporte de huecos se disuelve en el disolvente a una temperatura de 75-125 °C, más típicamente a una temperatura de aproximadamente 100 °C. Normalmente, el material de transporte de carga se disuelve durante un periodo de 25 minutos a 60 minutos, más habitualmente un periodo de aproximadamente 30 minutos. Se puede añadir un aditivo al material de transporte de carga. El aditivo puede ser, por ejemplo, tBP, Li-TFSi, un líquido iónico o un líquido iónico con uno o más haluros mixtos.

Normalmente, el material de transporte de carga es espiro-OMeTAD. A menudo, también se añade tBP al material de transporte de carga antes de la etapa de depositar un material de transporte de carga. Por ejemplo, se puede añadir tBP en una relación de volumen a masa de 1:20 a 1:30 µl/mg de tBP:espiro-OMeTAD. Normalmente, se puede añadir tBP en una relación de volumen a masa de aproximadamente 1:26 µl/mg de tBP:espiro-OMeTAD. Adicionalmente o como alternativa, también se puede añadir Li-TFSi al material de transporte de carga antes de la etapa de depositar un material de transporte de carga. Por ejemplo, se puede añadir Li-TFSi en una relación de 1:5 a 1:20 µl/mg de Li-TFSi:espiro-OMeTAD. Normalmente, se puede añadir Li-TFSi en una relación de aproximadamente 1:12 µl/mg de Li-TFSi:espiro-OMeTAD.

La etapa de depositar un material de transporte de carga a menudo comprende recubrimiento por rotación de una solución que comprende el material de transporte de carga sobre la capa que comprende dicho perovskita. Por lo general, antes del recubrimiento por rotación se deposita una pequeña cantidad de la solución que comprende el material de transporte de carga sobre la capa que comprende dicho perovskita. La pequeña cantidad es por lo general de 5 a 100 µl, más habitualmente de 20 a 70 µl. La solución que comprende el material de transporte de carga se deja típicamente durante un período de al menos 5 segundos, más típicamente un período de 5 a 60 segundos, antes del recubrimiento por rotación. Por ejemplo, la solución que comprende el material de transporte de carga se deja por un período de aproximadamente 20 segundos antes del recubrimiento por rotación. El recubrimiento por rotación del material de transporte de carga se lleva a cabo normalmente a de 500 a 3.000 rpm, típicamente a aproximadamente 1.500 rpm. El recubrimiento por rotación a menudo se lleva a cabo durante de 10 a 40 segundos en el aire, más a menudo durante aproximadamente 25 segundos.

La etapa de producir un segundo electrodo por lo general comprende una etapa de depositar el segundo electrodo sobre el material de transporte de carga. Típicamente, el segundo electrodo es un electrodo que comprende plata. A menudo, la etapa de producir un segundo electrodo comprende la colocación de una película que comprende el material de transporte de huecos en un evaporador térmico. Por lo general, la etapa de producir un segundo electrodo comprende la deposición del segundo electrodo a través de una máscara de sombra a alto vacío. Típicamente, el vacío es de aproximadamente 10⁻⁶ mBares. El segundo electrodo puede ser, por ejemplo, un electrodo de un espesor de 100 a 200 nm. Típicamente, el segundo electrodo es un electrodo de un espesor de 150 nm.

Típicamente, la distancia entre el segundo electrodo y el material de armazón dieléctrico poroso es de es de 50 nm a 400 nm, más típicamente de 150 nm a 250 nm. A menudo, la distancia entre el segundo electrodo y el material de armazón dieléctrico poroso es de aproximadamente 200 nm.

A menudo, el proceso para la producción de un dispositivo fotovoltaico de la invención es un proceso para la producción de un dispositivo fotovoltaico donde la eficiencia de conversión de potencia AM1.5G 100mWcm⁻² del dispositivo fotovoltaico es igual o mayor que 7,3 %. Típicamente, la eficiencia de conversión de potencia AM1.5G 100mWcm⁻² es igual o mayor que 11,5 %.

Típicamente, el proceso para la producción de un dispositivo fotovoltaico de la invención es un proceso para la producción de un dispositivo fotovoltaico donde la corriente fotoeléctrica del dispositivo fotovoltaico es igual o mayor que 15 mAcm⁻². Más típicamente, la corriente fotoeléctrica es igual o mayor que 20 mAcm⁻².

La invención se describe adicionalmente en los ejemplos siguientes.

Ejemplos**Descripción experimental:****5 1. Síntesis de las perovskitas de haluros organometálicos:****1.1. Preparación de precursor yoduro de metilamonio**

10 La solución de metilamina (CH_3NH_2) al 33 % en peso en etanol absoluto (Sigma-Aldrich) se hizo reaccionar con ácido yodhídrico al 57 % en agua (Sigma-Aldrich) a una relación molar de 1:1 en atmósfera de nitrógeno en etanol anhidro 100 % puro (Sigma-Aldrich). Las 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 y se formó un precipitado de color blanco, lo que indicando una cristalización satisfactoria.

15 La metilamina puede estar sustituida por otras aminas, tales como etilamina, n-butilamina, terc-butilamina, octilamina, etc. , a fin de alterar las propiedades de perovskita posteriores. Además, el ácido yodhídrico puede estar sustituido por otros ácidos para formar diferentes perovskitas, tales como ácido yodhídrico.

20 1.2. Preparación de solución de perovskita de yoduro de metilamonio cloruro de plomo (II)

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

25 Para la fabricación de diferentes perovskitas, diferentes precursores, tales como diferentes haluros de plomo (II) o, de hecho, haluros metálicos diferentes, en conjunto, tal como yoduro de Sn.

1.3. Generalización de la estructura de perovskita de haluro organometálico

30 La estructura de perovskita se define como ABX_3 , donde A = catión (0,0,0) - ion amonio, B = catión ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) - ion de metal divalente, y X = anión ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0) - ion de halógeno iónico. La siguiente tabla indica las posibles perovskitas de aniones mixtos.

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

Perovskita	Metilamonio-[X]	Haluro de plomo ($\text{Pb}[\text{X}]_2$)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	PbBr_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	PbI_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	PbCl_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	PbBr_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	PbI_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	PbCl_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	PbBr_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	PbI_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	PbCl_2

35

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

Perovskita	Metilamonio-[X]	Haluro de estaño ($\text{Sn}[\text{X}]_2$)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	SnBr_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	SnI_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	SnCl_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$	SnF_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	SnBr_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	SnI_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ISnICl}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	SnCl_2
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	SnF_2

Perovskita	Metilamonio-[X]	Haluro de estaño (Sn[X] ₂)
CH ₃ NH ₃ SnClBr ₂	CH ₃ NH ₃ Cl	SnBr ₂
CH ₃ NH ₃ SnI ₂ Cl	CH ₃ NH ₃ Cl	SnI ₂
CH ₃ NH ₃ SnCl ₃	CH ₃ NH ₃ Cl	SnCl ₂
CH ₃ NH ₃ SnF ₂ Cl	CH ₃ NH ₃ Cl	SnF ₂

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

5 1.4 Mezclas de perovskitas

Perovskita 1	Perovskita 2	Resultado
CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Br ₂	Rojo
CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl ₂	CH ₃ NH ₃ PbBrI ₂	Amarillo
CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Marrón oscuro
CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl ₂	CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	Amarillo

Perovskita 1	Perovskita 2	Resultado
CH ₃ NH ₃ PbBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Br ₂	Amarillo
CH ₃ NH ₃ PbBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ PbBrI ₂	Amarillo
CH ₃ NH ₃ PbBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Marrón
CH ₃ NH ₃ PbBrCl ₂	CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	Amarillo

10 1.5 Estabilidad de perovskitas de haluro mixtas contra perovskitas de un solo haluro

Los inventores han encontrado que los dispositivos fotovoltaicos que comprenden una perovskita de haluros mixtos no absorben la luz y funcionan como células solares. Al fabricar películas de las perovskitas de haluros individuales en condiciones ambientales. Se forman perovskitas, pero rápidamente el color blanquea. Es probable que este blanqueo se deba a la adsorción de agua sobre la superficie de la perovskita, que se sabe que blanquea los materiales. Cuando las células solares completas se construyen en condiciones ambiente utilizando estas perovskitas de haluro individuales, funcionan muy mal con eficiencias de conversión de potencia de luz solar plena de menos de 1 %. Por el contrario, las perovskitas de haluros mixtos se pueden procesar en el aire y muestran una decoloración del color insignificante durante el proceso de fabricación del dispositivo. La célula solar completa que incorpora las perovskitas de haluros mixtos funciona excepcionalmente bien en condiciones ambientales, con una eficiencia de conversión de energía solar plena del 10 %.

15 1.6 Preparación de perovskitas que comprende un catión formamidinio

El yoduro formamidinio (FOI) y el bromuro de formamidinio (FOBr) se sintetizaron mediante reacción de una solución 25 0,5 M molar de acetato de formamidinio en etanol con un exceso molar de 3 veces de ácido yódico (para FOI) o ácido bromhídrico (para FOBr). El ácido se añadió gota a gota mientras se agitaba a temperatura ambiente, después se dejó en agitación durante otros 10 minutos. Después de secar a 100 °C, se forma un polvo de color amarillo-blanco, que después se seca durante la noche en un horno de vacío antes de su uso. Para formar las soluciones precursoras de FOPbI₃ y FOPbBr₃, FOI y PbI₂ o FOBr y PbBr₂ se disolvieron en N,N-dimetilformamida anhidra en una relación molar de 1:1, 0,88 milimoles de cada uno por ml, para dar soluciones 0,88M de perovskita. Para formar 30 los precursores de perovskita FOPbI_{3-z}Br_{3(1-z)}, se prepararon mezclas de las soluciones de FOPbI₃ y FOPbBr₃ 0,88M en las relaciones requeridas, donde z varía de 0 a 1.

Las películas para la caracterización o la fabricación del dispositivo se recubrieron por rotación en una caja para 35 guantes llena de nitrógeno, y se recoció a 170 °C durante 25 minutos en la atmósfera de nitrógeno.

2. Aislamiento de la pasta mesoporosa:

40 2.1 Pasta de Al₂O₃:

La dispersión de óxido de aluminio se adquirió de Sigma-Aldrich (10 % en peso en agua) y se lavó de la manera siguiente: se centrifugó a 7.500 rpm durante 6 horas y volvió a dispersar en etanol absoluto (Fisher Chemicals) con una sonda ultrasónica; que se hizo funcionar durante un tiempo total de sonicación de 5 minutos, ciclado en marcha durante 2 segundos, sin ciclado durante 2 segundos. Este proceso se repitió 3 veces.

Por cada 10 g de la dispersión original (1g de Al_2O_3 total) se añadió lo siguiente: 3,33 g de α -terpineol y 5 g de una mezcla 50:50 de etilcelulosa 10 cP y 46 cP adquirida en Sigma Aldrich en etanol, 10 % en peso. Después de la adición de cada componente, la mezcla se agitó durante 2 minutos y se sometió a ultrasonidos con la sonda de ultrasonidos durante 1 minuto de sonicación, utilizando un ciclo de 2 segundos con y 2 segundos sin. Finalmente, la mezcla resultante se introdujo en un evaporador rotatorio para eliminar el exceso de etanol y alcanzar el espesor requerido cuando se usó rasqueta, recubrimiento por rotación o impresión al tamiz.

2.2 Pasta de SiO_2 :

Se sintetizaron partículas de SiO_2 utilizando el siguiente procedimiento (véase, G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988, 104, 95.):

Se añadieron 2,52 ml de agua desionizada en 59,2 ml de etanol absoluto (Fisher Chemicals). Esta mezcla se agitó violentamente después 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). Después, la mezcla se agitó durante 18 horas para permitir que la reacción se complete.

A continuación, la dispersión de sílice se lavó siguiendo el mismo procedimiento de lavado que se ha descrito previamente para la pasta de Al_2O_3 (Ejemplo 2.1).

Después se calculó la cantidad de sílice suponiendo que reaccionara todo el TEOS. En nuestro caso, 2,1 g de SiO_2 fue el resultado del cálculo. Por cada 1 g de SiO_2 calculado se añadió lo siguiente: 5,38 g de terpineol anhidro (Sigma Aldrich) y 8 g de una mezcla 50:50 de etilcelulosa 5-15 mPa.s y 30-70 mPa.s adquirida en Sigma Aldrich en etanol, 10 % en peso. Después de la adición de cada componente, la mezcla se agitó durante 2 minutos y se sometió a ultrasonidos con la sonda de ultrasonidos durante 1 minuto de sonicación, utilizando un ciclo de 2 segundos con y 2 segundos sin.

3. Limpieza y grabación de los electrodos:

Las células solares de perovskita utilizadas y presentadas en estos ejemplos se fabricaron de la siguiente manera: Las láminas de vidrio recubiertas con óxido de estaño dopado con flúor ($\text{F}:\text{SnO}_2/\text{FTO}$) (TEC 15, 15 Ω /cuadrado Pilkington USA) se grabaron con polvo de cinc y HCl (2 M) para dar el patrón del electrodo requerido. Las láminas se limpiaron a continuación con jabón (2 % de Hellemanex en agua), agua destilada, acetona, etanol y, finalmente, se trataron con plasma de oxígeno durante 5 minutos para eliminar los residuos orgánicos.

4. Depósito de la capa de TiO_2 compacta:

Las láminas de FTO en patrón se recubrieron después con una capa compacta de TiO_2 (100 nm) mediante depósito por pirólisis con pulverización por aerosol de una solución en etanol de bis(acetilacetato) de diisopropóxido de titanio (relación en volumen 1:10 de bis(acetilacetato) de diisopropóxido de titanio y etanol) a 250 °C usando aire como gas portador (véase Kavan, L. y Gratzel, M., *Highly efficient semiconducting TiO_2 photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis*, *Electrochim. Acta* 40, 643 (1995); Snaith, H. J. y 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. Depósito del armazón de óxido metálico aislante mesoporoso:

La pasta de óxido metálico aislante (por ejemplo, la pasta de Al_2O_3) se aplicó encima de la capa de óxido metálico compacta (normalmente TiO_2 compacto), mediante impresión al tamiz, recubriendo con rasqueta o recubrimiento por rotación, a través de una malla, altura de la rasqueta y velocidad rotatoria adecuadas para crear una película con un espesor medio de entre 100 y 1.000 nm, preferentemente de 200 a 500 nm y, lo más preferentemente, 300 nm. Las películas se calentaron posteriormente a 450 grados Celsius y se mantuvieron ahí durante 30 minutos con el fin de degradar y eliminar la celulosa, y se enfriaron listo para el posterior depósito de la solución de perovskita.

6. Depósito de la solución precursora de perovskita y formación del electrodo semiconductor de perovskita mesoporosa

Un volumen pequeño, entre 20 y 100 μl de la solución de la solución precursora de perovskita en DMF (cloruro de plomo (II) yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$)) a una concentración en volumen de entre 5 y 40 % en volumen se dispensó a cada película de electrodo mesoporosa previamente preparada y se dejó durante 20 segundos antes del recubrimiento rotatorio a 1.500 rpm durante 30 segundos en aire. A continuación, las películas recubiertas se colocaron en una placa caliente a 100 grados centígrados y se dejaron durante 45 minutos a esta temperatura en aire, antes de enfriar. Durante el procedimiento de secado a 100 grados, el electrodo recubierto cambió de color de amarillo claro a marrón oscuro, lo que indica la formación de la película de perovskita deseada con las propiedades semiconductoras.

7. Depósito del transportador de huecos y montaje del dispositivo

El material de transporte de huecos utilizado fue espiro-OMeTAD (Lumtec, Taiwán), que se disolvió en clorobenceno a una concentración típica de 180 mg/ml. Después de disolver completamente el espiro-OMeTAD a 100 °C durante 30 minutos, la solución se enfrió y se añadió piridina de *tert*-butilo (*t*BP) directamente a la solución con una relación de volumen a masa de 1:26 $\mu\text{l}/\text{mg}$ de *t*BP:espiro-MeOTAD. La sal de bis (trifluorometilsulfonil)amino de litio (Li-TFSI) dopante iónico se disolvió previamente en acetonitrilo a 170 mg/ml, a después se añadió a la solución transportadora de huecos a 1:12 $\mu\text{l}/\text{mg}$ de la solución de Li-TFSI:espiro-MeOTAD. Una pequeña cantidad (20 a 70 μl) de la solución de espiro-OMeTAD se dispensó en cada película mesoporosa recubierta con perovskita y se dejó durante 20 segundos antes del recubrimiento por rotación a 1500 rpm durante 30 segundos en aire. Después, las películas se colocaron en un evaporador térmico donde se depositaron electrodos de plata de 200 nm de espesor a través de una máscara de sombra a alto vacío (10^{-6} mbares).

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

Los dispositivos se fabricaron sobre sustratos de vidrio recubierto de óxido de estaño dopado con flúor. Estos se limpiaron secuencialmente en Hellmanex, acetona, propan-2-ol y plasma de oxígeno. Una capa compacta de TiO_2 se depositó por recubrimiento por rotación con una solución ligeramente ácida de isopropóxido de titanio en etanol. Esto se secó a 150 °C durante 10 minutos. La capa mesoporosa de TiO_2 se depositó mediante recubrimiento por rotación a 2.000 rpm con una dilución 1:7 en peso de pasta de Dyesol 18NR-T en etanol, formando una capa de ~150 nm. Después, las capas se sinterizaron en aire a 500 °C durante 30 minutos. Después de enfriar, los precursores de perovskita se recubrieron por rotación a 2.000 rpm en una caja de guantes llena de nitrógeno, seguido de recocido a 170 °C durante 25 minutos en la atmósfera de nitrógeno. La capa de transporte de huecos se depositó mediante recubrimiento por rotación a 8 % en peso de 2,2',7,7'-tetrakis (*N,N*-di-*p*-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno-(espiro-OMeTAD) en solución de clorobenceno con adición de *tert*-butilpiridina (TBP) y bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (Li-TFSI). Los dispositivos se completaron mediante evaporación de contactos de Au de 60 nm.

9. Células solares mesosuperestructuradas y sensibilizadas con sulfuro de antimonio

También se fabricaron dispositivos que comprenden sulfuro de antimonio. La fabricación del dispositivo fue la misma que para las células mesosuperestructuradas con perovskita y sensibilizadas por colorante estándar tratadas anteriormente, excepto por el espesor de la capa mesoporosa. La capa mesoporosa fue (i) ~ 1.5 micrómetros para TiO_2 y (ii) ~ 700 nm de Al_2O_3 . Después de sinterizar los sustratos mesoporosos recubiertos de TiO_2 o Al_2O_3 (FTO/ TiO_2 compacto/ óxido mesoporoso), los sustratos se colocaron en un baño químico frío y se mantuvieron a 10 °C durante 3 horas. El sulfuro de antimonio se hizo crecer en la superficie interna de las películas mesoporosas dentro del baño químico. Después de sacar del baño químico, los sustratos se enjuagaron en agua desionizada (DI) y se recocieron a 300 °C en atmósfera inerte (caja de guantes con nitrógeno) durante 30 minutos, después se dejaron enfriar al aire. El transportador de huecos (P3HT, 15 mg/ml en clorobenceno) se dispensó encima de los sustratos recubiertos de sulfuro de antimonio y mediante recubrimiento por rotación a 1.000 rpm durante 45 segundos para formar una película seca. Después, los electrodos se depositaron en alto vacío mediante evaporación térmica para formar un cátodo de oro/plata 10/150 nm. Las células resultantes tenían la estructura: FTO/ TiO_2 compacto/ óxido mesoporoso (TiO_2 o Al_2O_3) recubierto con sulfuro de antimonio/P3HT/oro/plata. Después, las células se analizaron después de dejar en aire durante la noche.

El depósito en baño químico se llevó a cabo del siguiente modo: 0,625 mg de SbCl_3 se disolvieron en 2,5 ml de acetona. Después, lentamente se añadieron 25 ml de Na_2SO_3 (1M), con agitación. Después, se llevó el volumen hasta 100 ml añadiendo agua DI fría y se añadieron unas gotas de HCl, hasta que el pH resultante fue 3,0.

Los resultados se muestran en las figuras 13 y 14. Se muestran los datos para tres dispositivos: (i) un dispositivo de célula solar mesosuperestructurada "MSSC", donde el óxido mesoporoso comprende un electrodo de cristal único mesoporoso de TiO_2 , donde la pasta de óxido metálico se fabricó usando lo siguiente: 165 mg de TiO_2 (supuesto); 28 μl de ácido acético; 72 μl de agua; 550 mg de terpineol; y 825 mg de celulosa (10 % en EtOH); (ii) un dispositivo "NP" o Dyesol, donde el óxido mesoporoso comprende nanopartículas de TiO_2 , la pasta de Dyesol estándar; y (iii) un dispositivo de alúmina, donde el óxido mesoporoso comprende alúmina como el material de armazón dieléctrico poroso.

Resultados experimentales

La motivación de los presentes inventores ha sido la de realizar una célula solar procesable en solución que supere los problemas inherentes con absorbentes orgánicos y óxidos metálicos desordenados. Han seguido un enfoque similar para las células solares de ETA, aprovechando de este modo sobre el absorbente inorgánico, pero completamente eliminado el óxido metálico de tipo n mesoporoso. Han empleado alúmina mesoporosa como un "armazón aislante" tras lo cual se recubre una perovskita de haluro organometálico como componente absorbente de tipo n. Esto se pone en contacto con el conductor de huecos molecular, (2,2'(7,7'-tetrakis-(*N,N*-di-*p*-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno) (espiro-OMeTAD) (U. Bach et al., Nature 395, 583-585 (1998)) que completa

la capa fotoactiva. La capa fotoactiva está intercalada entre un electrodo metálico y de óxido de estaño dopado con flúor de semitransparente (F:SnO₂/FTO) para completar el dispositivo. Una ilustración esquemática de una sección transversal de un dispositivo se muestra en la Figura 1 y bocetos que ilustran las diferentes capas de la célula solar y los componentes en la célula solar se muestra en la Figura 2 y 3. Tras la fotoexcitación, la luz es absorbida en la capa de perovskita, generando vehículos de carga. Los huecos se transfieren al transportador de huecos y llevaron a cabo desde la célula solar, mientras que los electrones se filtran a través de la película de perovskita y se recogen en el electrodo de FTO. El desplazamiento de los huecos en el transportador de huecos elimina el vehículo "minoritario" del absorbente y es clave para permitir un funcionamiento eficiente. Los registros de las eficiencias de conversión de energía de 10,9 % se demuestran bajo luz solar plena AM 1.5 simulada, lo que representa la célula solar híbrida en estado sólido más eficiente indicada hasta la fecha. Una curva de tensión de corriente para una célula solar de este tipo se muestra en la Figura 4.

Caracterización del absorbente y la película fina

La estructura de perovskita proporciona un marco para incorporar componentes orgánicos e inorgánicos en un compuesto molecular ordenado, en este documento se encuentran las posibilidades de manipular las propiedades del material que se rigen por los orbitales atómicos de los elementos constitutivos. Al experimentar con la interacción entre los elementos orgánicos-inorgánicos a escala molecular y el control de la célula de marco de cristal de tamaño ajustable, es posible crear materiales nuevos e interesantes utilizando métodos químicos húmedos rudimentarios. De hecho, el trabajo seminal de Era y Mitzi defienden la perovskita estratificada basada en haluros organometálicos como rivales valiosos para materiales más establecidos, lo que demuestra un funcionamiento 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 con silicio amorfo (C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, *Science* 286, 945-947 (1999)).

La perovskita específica que los inventores introducen aquí es de forma de haluro mixto: cloruro de plomo (II) yoduro de metilamonio (CH₃NH₃PbCl₂I), que se procesa a partir de una solución precursora en N,N-Dimetilformamida como disolvente a través de recubrimiento por rotación en condiciones ambientales. A diferencia de los absorbentes de perovskita de plomo-de haluro individual notificados 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 con cloruro-yoduro es considerablemente estable y fácilmente procesable en aire. En la figura 5, los espectros de absorción en UV-Vis-NIR de la perovskita de haluro mixto en el material compuesto de células solares demuestra buenas capacidades de recolección de luz sobre el espectro visible al infrarrojo cercano. También se muestra la absorción de la luz de la capa activa de una célula solar completa sellado en una atmósfera de nitrógeno, durante 1.000 horas de iluminación constante bajo luz solar plena. El cambio insignificante en los espectros está claramente ilustrado por la inserción, que muestra la densidad óptica de la película a 500 nm restante alrededor de 1,8 durante todo el período de medición (DO 1,8 corresponde a 98,4 % de atenuación)

Fabricación de la célula solar

Para construir las células solares, el óxido de estaño dopado con flúor (F:SnO₂/FTO) se recubre con una capa compacta de TiO₂ mediante pirólisis por pulverización (L. Kavan, M. Grätzel, *Electrochim. Acta* 40, 643-652 (1995)), que asegura la recogida selectiva de electrones en el ánodo. Después, la película se recubre con una pasta de nanopartículas de alúmina, Al₂O₃, y celulosa mediante impresión al tamiz, que se sinteriza a continuación a 500 °C para descomponer y eliminar la celulosa, dejando una película de Al₂O₃ mesoporoso con una porosidad de aproximadamente 70 %. La solución precursora de perovskita se recubre dentro de la película de alúmina porosa mediante recubrimiento por rotación. Para elaborar tras este proceso de recubrimiento, se ha producido un extenso trabajo previo de investigación de cómo los materiales fundidos en solución se infiltran en los 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 lo suficientemente baja y la solubilidad del material fundido lo suficientemente alta, el material penetrará por completo en los poros a medida que se evapora el disolvente. El resultado usual es que el material forma una capa de "humectación" sobre la superficie interna de la película mesoporosa, y de manera uniforme, pero no completamente, 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 variando 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 fundida es alta, se formará una "capa de recubrimiento" en la parte superior del óxido mesoporoso, además de un alto grado de llenado de poros. En las películas creadas aquí, no hay aparición de una capa de recubrimiento de perovskita cuando las películas de Al₂O₃ mesoporosas se recubren con la perovskita, lo que indica que la perovskita se encuentra predominantemente dentro de la película porosa. Para completar la capa fotoactiva, el transportador de huecos, espiro-OMeTAD, se recubre por rotación encima del electrodo recubierto con perovskita. El espiro-OMeTAD no llena predominantemente los poros y

forma una capa de recubrimiento encima de toda la película. La película se tapó con un electrodo de plata para completar el dispositivo. Una ilustración esquemática de la estructura del dispositivo se muestra en la Figura 1, junto con ilustraciones adicionales de la estructura del dispositivo de la Figura 2 y la Figura 3. Los inventores denominaron este tipo de célula solar, donde la capa fotoactiva está montada sobre un armazón aislante poroso como células solares mesosuperestructuradas (MSSC). La Figura 9 muestra una imagen SEM transversal en sección de una capa fotoactiva completa; Vidrio-FTO-Al₂O₃ mesoporoso-K330-spiro-OMeTAD.

Caracterización de las células solares

En la figura 4 se muestra la curva de corriente-tensión para una célula solar compuesta por FTO-TiO₂ compacto-Al₂O₃ mesoporoso-CH₃NH₃PbCl₂I perovskita-espiro-OMeTAD-A medida mediante luz solar plena simulada. La corriente fotoeléctrica de circuito corto es 17 mA cm⁻² y la tensión de circuito abierto es cercana a 1V, dando una eficiencia de conversión de energía global de 10,9 %. Para los dispositivos más eficientes, la tensión en circuito abierto es de entre 1 a 1,1 V. En la figura 6, el espectro de acción fotovoltaica se muestra para la célula solar, lo que da una eficiencia de conversión de fotón incidente a electrón máxima por encima del 80 % y se extiende por el región fotoactiva de 450 a 800 nm.

Comparación con la tecnología existente

La eficiencia de conversión de energía para este sistema se encuentra en el nivel más alto para las 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 excitante que la eficiencia es la tensión extremadamente alta en circuito abierto generada. GaAs es la única otra tecnología fotovoltaica, que absorbe sobre la región visible a la región del IR cercano y genera dicha tensión en circuito abierto alta. La "pérdida de energía fundamental" en una célula solar se puede cuantificar como la diferencia de energía entre la tensión en circuito abierto generada bajo la luz solar plena y la banda prohibida del absorbente (H. J. Snaith, Adv. Funct. Mater. 20, 13-19 (2010)). La tensión en circuito abierto máxima teórica puede estimarse como una función de la banda prohibida después del tratamiento Schokley-Quasar (I-K. Ding et al., Adv. Funct. Mater. 19, 2431-2436 (2009)), y, para un material con una banda prohibida de 1,55eV, la tensión en circuito abierto máxima posible bajo iluminación solar plena es 1,3 V, dando un potencial de pérdida mínimo de 0,25 eV. En la Figura 7, la tensión en circuito abierto se representa frente a la banda prohibida óptica del absorbente, para el "mejor en su clase" de las tecnologías solares más establecidas y emergentes. Para la célula solar de perovskita mesosuperestructurada, la banda prohibida óptica se considera que es de 1,55 eV y la tensión en circuito abierto de 1,1 V. Con la pérdida de potencial como la única métrica, la nueva tecnología está muy bien posicionada en el cuarto puesto de todas las tecnologías solares detrás de GaAs, silicio cristalino y (di) seleniuro de cobre indio galio. Sorprendentemente, las células solares de perovskita tienen pérdidas fundamentales que son más bajas que CdTe, que es la tecnología de elección para la compañía de energía solar más grande del mundo.

Estructura de cristal de perovskita

El patrón de difracción de rayos X, mostrado en la figura 8, se extrajo a temperatura ambiente de la capa fina de CH₃NH₃PbCl₂I que recubre el portaobjetos de vidrio mediante el uso dl difractómetro de rayos X X'pert Pro.

La Figura 8 muestra el patrón de difracción de rayos X típico de la película de (plumbato de metilamonio dicloromonoyodo (II); CH₃NH₃PbCl₂I sobre sustrato de vidrio). El patrón de difracción de rayos X confirma el tipo ABX₃ de (Pm3 m). la estructura de perovskita cúbica (a=b=c=90). CH₃NH₃PbCl₂I dio picos de difracción a 14. 20, 28. 58, y 43. 27 °, asignado como los planos (100), (200) y (300), respectivamente, de una estructura de perovskita cúbica con parámetro de matriz a) 8,835 Å, b) 8,835 y c) 11,24 Å. Los picos bruscos de difracción en (h 0 0; donde h = 1-3) sugieren que las películas fabricadas sobre sustrato de vidrio eran predominantemente de fase única y que estaban altamente orientadas con el automontaje del eje a ["Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells" Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai y Tsutomu Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050].

El catión CH₃NH₃⁺ no se puede asignar en el rayo X dada su orientación dinámica, CH₃NH₃⁺ es incompatible con la simetría molecular y por lo tanto el catión todavía está desordenado en esta fase a temperatura ambiente. Y, por lo tanto, la contribución efectiva de los átomos de C y N a la intensidad difractada total es muy pequeña en relación con las contribuciones de Pb y X (Cl e I) ["Alkylammonium lead halides. Parte 2. CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskites: cuboctahedral halide cages with isotropic cation reorientation", Osvaldkn OP y Rodericke Wasylishenm et al. Can. J. Chem. 1990, 68, 412.].

Se observó que las posiciones de los picos para el CH₃NH₃PbCl₂I mixto sintetizado en (h,0,0) estaban desplazadas hacia 2θ inferior y estaban colocados entre el plumbato de trihalógeno de metilamonio puro, es decir CH₃NH₃PbI₃ y CH₃NH₃PbCl₃ ["Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy", A. Poglitsch y D. Weber, J. Chem. Phys. 1987, 87, 6373.] respectivamente, así como el parámetro de la matriz incrementado (a = 8,835 Å) de la película de CH₃NH₃PbCl₂I en comparación con la perovskita basada en "Cl" pura, es decir CH₃NH₃PbCl₃ (a = 5,6 7Å) con la adición del contenido de "I" proporciona una prueba de la formación de perovskita de haluro mixto ["Optical properties of CH₃NH₃PbX₃ (X = halogen) and their mixed-halide

crystals", N. Kitazawa, Y. Watanabe y Y Nakamura, J. Mat Sci. 2002, 37, 3585.].

El patrón de difracción del producto contenía unos picos no identificados, que pueden atribuirse a los diversos factores, que incluyen la presencia de alguna impureza (por ejemplo, Pb(OH)Cl, CH₃NH₃X; X = Cl y/o I, o compuestos relacionados que pueden generarse durante la síntesis aunque se use un ligero exceso de reactivos, así como la naturaleza higroscópica del compuesto que puede formar como resultado impurezas no deseadas ["Alkylammonium lead halides. Parte 2. CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskites: cuboctahedral halide cages with isotropic cation reorientation", Osvaldkn OP y Rodericke Wasylishenm et al. Can. J. Chem. 1990, 68, 412.]. Adicionalmente, el ion "I" presente en la red puede dividir algunos de los picos a temperatura ambiente dado el hecho de que la perovskita basada en "I" (CH₃NH₃PbI₃) forma una estructura tetragonal ["Alkylammonium lead halides. Parte 1. Isolated □ b 1 6 □ ion-s in (CH₃NH₃)₄Pb₁₆-2H₂O" Beverlyr Vincent K, Robertsont, Stanleyca 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 y Tsutomu Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050].

Las figuras 10 a 12 se relacionan con las perovskitas que comprenden un catión de formamidinio y dispositivos que comprenden FOPbI₃yBr_{3(1-y)}. En general, se considera que es ventajoso retener una estructura cristalina en 3D de la perovskita, en lugar de crear perovskitas estratificadas que, inevitablemente, tendrán energías de de enlace de los excitones más grandes (Journal of Luminescence 60&61 (1994) 269 274). También es ventajoso poder ajustar la banda prohibida de la perovskita. La banda prohibida se puede cambiar ya sea cambiando los cationes metálicos o haluros, que influyen directamente tanto en los orbitales electrónicos como la estructura cristalina. Como alternativa, cambiando el catión orgánico (por ejemplo, de un catión metilamonio a un catión formamidinio), la estructura cristalina puede alterarse. Sin embargo, con el fin de encajar dentro del cristal de perovskita, se debe satisfacer la siguiente condición geométrica: $(R_A + R_X) = t\sqrt{2}(R_B + R_X)$ donde R_A, B, y X son los radios iónicos de los iones ABX. El inventor ha encontrado inesperadamente que el catión formamidinio (FO) forma, de hecho, la estructura de perovskita en una estructura cúbica en una perovskita FOPbBr₃ o FOPbI₃ y perovskitas de haluro mixto de las mismas.

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

Después, la película se recubre con una pasta de nanopartículas de alúmina, Al₂O₃, y celulosa mediante impresión al tamiz, que se sinteriza a continuación a 500 °C para descomponer y eliminar la celulosa, dejando una película de Al₂O₃ mesoporoso con una porosidad de aproximadamente 70 %. La solución precursora de perovskita se recubre dentro de la película de alúmina porosa mediante recubrimiento por rotación. Para elaborar tras este proceso de recubrimiento, se ha producido un extenso trabajo previo de investigación de cómo los materiales vertidos en solución se infiltran en los 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 lo suficientemente baja y la solubilidad del material fundido lo suficientemente alta, el material penetrará por completo en los poros a medida que se evapora el disolvente. El resultado usual es que el material forma una capa de "humectación" sobre la superficie interna de la película mesoporosa, y de manera uniforme, pero no completamente, 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 variando 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 fundida es alta, se formará una "capa de recubrimiento" en la parte superior del óxido mesoporoso, además de un alto grado de llenado de poros. En las películas creadas aquí, no hay aparición de una capa de recubrimiento de perovskita cuando las películas de Al₂O₃ mesoporosas se recubren con la perovskita, lo que indica que la perovskita se encuentra predominantemente dentro de la película porosa. Para completar la capa fotoactiva, el transportador de huecos, espiro-OMeTAD, se recubre por rotación encima del electrodo recubierto con perovskita. El espiro-OMeTAD no llena predominantemente los poros y forma una capa de recubrimiento encima de toda la película. La película se tapó con un electrodo de plata para completar el dispositivo. Una ilustración esquemática de la estructura del dispositivo se muestra en la Figura 1, junto con ilustraciones adicionales de la estructura del dispositivo de la Figura 2 y la Figura 3. Los inventores denominaron este tipo de célula solar, donde la capa fotoactiva está montada sobre un almacén aislante poroso como células solares mesosuperestructuradas (MSSC). La Figura 9 muestra una imagen SEM transversal en sección de una capa fotoactiva completa; Vidrio-FTO-Al₂O₃ mesoporoso-K330-spiro-OMeTAD.

Caracterización de las células solares

En la figura 4 se muestra la curva de corriente-tensión para una célula solar compuesta por FTO-TiO₂ compacto-Al₂O₃ mesoporoso- CH₃NH₃PbCl₂I perovskita -espiro-OMeTAD-A medida mediante luz solar plena simulada. La

corriente fotoeléctrica de circuito corto es 17 mA cm^{-2} y la tensión de circuito abierto es cercana a 1V, dando una eficiencia de conversión de energía global de 10,9 %. Para los dispositivos más eficientes, la tensión en circuito abierto es de entre 1 a 1,1 V. En la figura 6, el espectro de acción fotovoltaica se muestra para la célula solar, lo que da una eficiencia de conversión de fotón incidente a electrón máxima por encima del 80 % y se extiende por el

5

Comparación con la tecnología existente

La eficiencia de conversión de energía para este sistema se encuentra en el nivel más alto para las 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 excitante que la eficiencia es la tensión extremadamente alta en circuito abierto generada. GaAs es la única otra tecnología fotovoltaica, que absorbe sobre la región visible a la región del IR cercano y genera dicha tensión en circuito abierto alta. La "pérdida de energía fundamental" en una célula solar se puede cuantificar como la diferencia de energía entre la tensión en circuito abierto generada bajo la luz solar plena y la banda prohibida del absorbente (H. J. Snaith, Adv. Funct. Mater. 20, 13-19 (2010)). La tensión en circuito abierto máxima teórica puede estimarse como una función de la banda prohibida después del tratamiento Schokley-Quasar (I-K. Ding et al., Adv. Funct. Mater. 19, 2431-2436 (2009)), y, para un material con una banda prohibida de 1,55eV, la tensión en circuito abierto máxima posible bajo iluminación solar plena es 1,3 V, dando un potencial de pérdida mínimo de 0,25 eV. En la Figura 7, la tensión en circuito abierto se representa frente a la banda prohibida óptica del absorbente, para el "mejor en su clase" de las tecnologías solares más establecidas y emergentes. Para la célula solar de perovskita mesosuperestructurada, la banda prohibida óptica se considera que es de 1,55 eV y la tensión en circuito abierto de 1,1 V. Con la pérdida de potencial como la única métrica, la nueva tecnología está muy bien posicionada en el cuarto puesto de todas las tecnologías solares detrás de GaAs, silicio cristalino y (di) seleniuro de cobre indio galio. Sorprendentemente, las células solares de perovskita tienen pérdidas fundamentales que son más bajas que CdTe, que es la tecnología de elección para la compañía de energía solar más grande del mundo.

10

15

20

25

Estructura de cristal de perovskita

El patrón de difracción de rayos X, mostrado en la figura 8, se extrajo a temperatura ambiente de la capa fina de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ que recubre el portaobjetos de vidrio mediante el uso dl difractómetro de rayos X X'pert Pro.

30

La Figura 8 muestra el patrón de difracción de rayos X típico de la película de (plumbato de metilamonio dicloromonoyodo (II); $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ sobre sustrato de vidrio). El patrón de difracción de rayos X confirma el tipo ABX_3 de (Pm3 m). la estructura de perovskita cúbica ($a=b=c=90$). $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ dio picos de difracción a 14. 20, 28. 58, y 43. 27° , asignado como los planos (100), (200) y (300), respectivamente, de una estructura de perovskita cúbica con parámetro de matriz a) 8,835 Å, b) 8,835 y c) 11,24Å. Los picos bruscos de difracción en (h 0 0; donde h = 1-3) sugieren que las películas fabricadas sobre sustrato de vidrio eran predominantemente de fase única y que estaban altamente orientadas con el automontaje del eje a ["Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells" Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai y Tsutomu Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050].

35

40

El catión CH_3NH_3^+ no se puede asignar en el rayo X dada su orientación dinámica, CH_3NH_3^+ es incompatible con la simetría molecular y por lo tanto el catión todavía está desordenado en esta fase a temperatura ambiente. Y, por lo tanto, la contribución efectiva de los átomos de C y N a la intensidad difractada total es muy pequeña en relación con las contribuciones de Pb y X (Cl e I) ["Alkylammonium lead halides. Parte 2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) perovskites: cuboctahedral halide cages with isotropic cation reorientation", Osvaldkn OP y Rodericke Wasylishenm et al. Can. J. Chem. 1990, 68, 412.].

45

Se observó que las posiciones de los picos para el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ mixto sintetizado en (h,0,0) estaban desplazadas hacia 2θ inferior y estaban colocados entre el plumbato de trihalógeno de metilamonio puro, 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 y D. Weber, J. Chem. Phys. 1987, 87, 6373.] respectivamente, así como el parámetro de la matriz incrementado ($a = 8,835 \text{ Å}$) de la película de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ en comparación con la perovskita basada en "Cl" pura, es decir $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ($a = 5,6 \text{ Å}$) con la adición del contenido de "I" proporciona una prueba 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 y Y Nakamura, J. Mat Sci. 2002, 37, 3585.].

50

55

El patrón de difracción del producto contenía unos 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 aunque se use un ligero exceso de reactivos, así como la naturaleza higroscópica del compuesto que puede formar como resultado impurezas no deseadas ["Alkylammonium lead halides. Parte 2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) perovskites: cuboctahedral halide cages with isotropic cation reorientation", Osvaldkn OP y Rodericke Wasylishenm et al. Can. J. Chem. 1990, 68, 412.]. Adicionalmente, el ion "I" presente en la red puede dividir algunos de los picos a temperatura ambiente dado el hecho de que la perovskita basada en "I" ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) forma una estructura tetragonal ["Alkylammonium lead halides. Parte 1. Isolated $\square b 1 6 i \square$ on-s in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{Pb}_{16}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " Beverlyr Vincent K, Robertson, Stanlecy

60

65

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 y Tsutomu Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050].

- 5 Las figuras 10 a 12 se relacionan con las perovskitas que comprenden un catión de formamidinio y dispositivos que comprenden FOPbI_3 y $\text{Br}_{3(1-y)}$. En general, se considera que es ventajoso retener una estructura cristalina en 3D de la perovskita, en lugar de crear perovskitas estratificadas que, inevitablemente, tendrán energías de enlace de los excitones más grandes (Journal of Luminescence 60&61 (1994) 269 274). También es ventajoso poder ajustar la banda prohibida de la perovskita. La banda prohibida se puede cambiar ya sea cambiando los cationes metálicos o
- 10 haluros, que influyen directamente tanto en los orbitales electrónicos como la estructura cristalina. Como alternativa, cambiando el catión orgánico (por ejemplo, de un catión metilamonio a un catión formamidinio), la estructura cristalina puede alterarse. Sin embargo, con el fin de encajar dentro del cristal de perovskita, se debe satisfacer 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
- 15 ABX. El inventor ha encontrado inesperadamente que el catión formamidinio (FO) forma, de hecho, la estructura de perovskita en una estructura cúbica en una perovskita FOPbBr_3 o FOPbI_3 y perovskitas de haluro mixto de las mismas.

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

20

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo fotovoltaico que comprende:

- 5 (i) un armazón dieléctrico poroso, y
 (ii) un semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida de menos o igual a 3,0 eV, en contacto con el material de armazón y, opcionalmente, donde el semiconductor de perovskita tiene una banda prohibida de menos o igual a 2,8 eV.

10 y
caracterizado por que el armazón dieléctrico poroso consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV.

15 2. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 1 donde el semiconductor de perovskita está dispuesto sobre la superficie de dicho material de armazón dieléctrico poroso y, opcionalmente, donde el semiconductor de perovskita está dispuesto sobre las superficies de los poros dentro de dicho material de armazón dieléctrico.

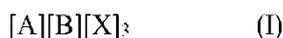
20 3. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el material de armazón dieléctrico comprende un óxido de aluminio, de germanio, de circonio, de silicio, de itrio o de iterbio; o silicato de alúmina, preferentemente comprende alúmina porosa, y más preferentemente comprende alúmina mesoporosa.

25 4. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores precedentes, donde el semiconductor de perovskita también es un material fotosensibilizante.

30 5. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la perovskita comprende un primer catión, un segundo catión, y al menos un anión haluro; opcionalmente, donde el segundo catión es un catión metálico, y preferentemente donde el catión metálico se selecciona de Sn^{2+} y Pb^{2+} ; y
 opcionalmente donde el primer catión es un catión orgánico, y preferentemente donde el catión orgánico tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$, donde que R_5 es hidrógeno, o alquilo C_1 - C_{20} no sustituido o sustituido.

35 6. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la perovskita es una perovskita de aniones mixtos que comprende un primer catión, un segundo catión, y dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro, y preferentemente donde dichos dos o más aniones diferentes son dos o más aniones haluro diferentes.

40 7. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores precedentes, donde la perovskita es un compuesto de perovskita de fórmula (I):



donde:

- 45 [A] es al menos un catión orgánico;
 [B] es al menos un catión metálico; y
 [X] es dicho al menos un anión.

50 8. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 7, donde [X] es dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones haluro y aniones calcogenuro, y preferentemente donde [X] es dos o más aniones haluro diferentes, y más preferentemente donde la perovskita se selecciona de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClI}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$.

55 9. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un material de transporte de carga, donde el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos o un material de transporte de electrones.

60 10. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 9, donde el material de transporte de carga es un material de transporte de huecos, y opcionalmente donde el material de transporte de huecos es un transportador de huecos polimérico o molecular o un transportador de huecos inorgánico.

65 11. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 9, donde el material de transporte de carga es un material de transporte de electrones, y, opcionalmente, donde el material de transporte de electrones comprende un fulereno o perileno, o derivados de los mismos, o P (NDI2OD-T2).

12. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 9, donde el material de transporte de carga comprende una perovskita; y
 opcionalmente dicho semiconductor comprende una primera perovskita, donde la primera perovskita es como se ha
 5 definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 5 a 8, y dicho material de transporte de carga comprende una
 segunda perovskita, donde las perovskitas primera y segunda son las mismas o diferentes; y
 opcionalmente donde la perovskita del material de transporte de carga es una perovskita que comprende un primer
 catión, un segundo catión, y al menos un anión.

13. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 12, donde la perovskita del material de transporte de
 10 carga es un compuesto de perovskita de fórmula (IB):



donde:

15 [A] es al menos un catión orgánico o al menos un catión metálico del grupo 1;
 [B] es al menos un catión metálico; y
 [X] es dicho al menos un anión;

20 opcionalmente [A] comprende Cs^+ y, opcionalmente, [B] comprende Pb^{2+} o Sn^{2+} .

14. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 13, donde [X] comprende un anión haluro o una
 pluralidad de aniones haluro diferentes, y preferentemente comprende I^- , y, más preferentemente, donde el
 25 compuesto de perovskita de la fórmula (IB) es $CsPbI_3$, $CsSnI_3$, $CsPbI_2Cl$, $CsPbICl_2$, $CsPbI_2F$, $CsPbIF_2$, $CsPbI_2Br$,
 $CsPbIBr_2$, $CsSnI_2Cl$, $CsSnICl_2$, $CsSnI_2F$, $CsSnIF_2$, $CsSnI_2Br$ o $CsSnIBr_2$.

15. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 12, donde la perovskita del material de transporte de
 carga es una perovskita como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.

30 16. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, donde el material de
 transporte de carga está dispuesto dentro de los poros de dicho material de armazón dieléctrico poroso.

17. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, que comprende una
 35 capa fotoactiva, donde la capa fotoactiva comprende:

dicho material de armazón dieléctrico poroso;
 dicho semiconductor de perovskita; y
 dicho material de transporte de carga;
 donde:

40 (a) el semiconductor de perovskita es un semiconductor de tipo n y el material de transporte de carga es un
 material de transporte de huecos como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 y 12 a 16; o
 (b) el semiconductor de perovskita es un semiconductor de tipo p y el material de transporte de carga es un
 material de transporte de electrones como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16; o
 45 (c) el semiconductor de perovskita es un semiconductor intrínseco y el material de transporte de cargas es un
 material de transporte de huecos como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 y 12 a 16, o de
 un material de transporte de electrones como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16; o
 (d) el semiconductor de perovskita es una perovskita como se define en una cualquiera de las
 50 reivindicaciones 5 a 8.

18. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 17, cuya capa fotoactiva comprende cualquiera de:

55 una capa que comprende dicho material de armazón dieléctrico poroso y dicho semiconductor de perovskita,
 donde el semiconductor de perovskita está dispuesto sobre la superficie de los poros dentro de dicho material de
 armazón dieléctrico, y donde dicho material de transporte de carga está dispuesto dentro de los poros de dicho
 material de armazón dieléctrico poroso; y

60 una capa que comprende dicho material de transporte de carga dispuesto sobre una capa que comprende dicho
 material de armazón dieléctrico poroso y dicho semiconductor de perovskita, donde el semiconductor de
 perovskita está dispuesto sobre la superficie de los poros dentro de dicho material de armazón dieléctrico, y
 donde el dispositivo comprende adicionalmente dicho material de transporte de carga dispuesto dentro de los
 65 poros de dicho material de armazón dieléctrico poroso.

19. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 o 18, que comprende:

65 un primer electrodo;
 un segundo electrodo; y dispuesto entre los electrodos primero y segundo:

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

- 5 20. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 19, donde la capa compacta comprende un óxido metálico o un sulfuro metálico y opcionalmente comprende un semiconductor de tipo n que comprende un óxido de titanio, de estaño, de cinc, de galio, de niobio, de tantalio, de indio, de neodimio, de paladio o de cadmio, o un sulfuro de cinc o de cadmio, o un semiconductor de tipo p que comprende un óxido de níquel, de vanadio, de cobre, de molibdeno o de tungsteno.
- 10 21. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20, que comprende además una capa adicional, dispuesta entre la capa compacta y la capa fotoactiva, cuya capa adicional comprende un óxido metálico o un calcogenuro metálico al que es el mismo o diferente del óxido metálico o un calcogenuro metálico empleado en la capa compacta, y, opcionalmente, donde la capa adicional comprende alúmina, óxido de magnesio, sulfuro de cadmio, dióxido de silicio u óxido de itrio.
- 15 22. Una capa fotoactiva para un dispositivo fotovoltaico que comprende (a) un armazón dieléctrico poroso que consiste en material que tiene una banda prohibida igual o mayor que 4,0 eV y (b) un semiconductor de perovskita que tiene una banda prohibida de menos de o igual a 3,0 eV, en contacto con el material de armazón; y (c) un material de transporte de la carga, y, opcionalmente, donde el semiconductor de perovskita es como se define en
- 20 una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 4 a 8.

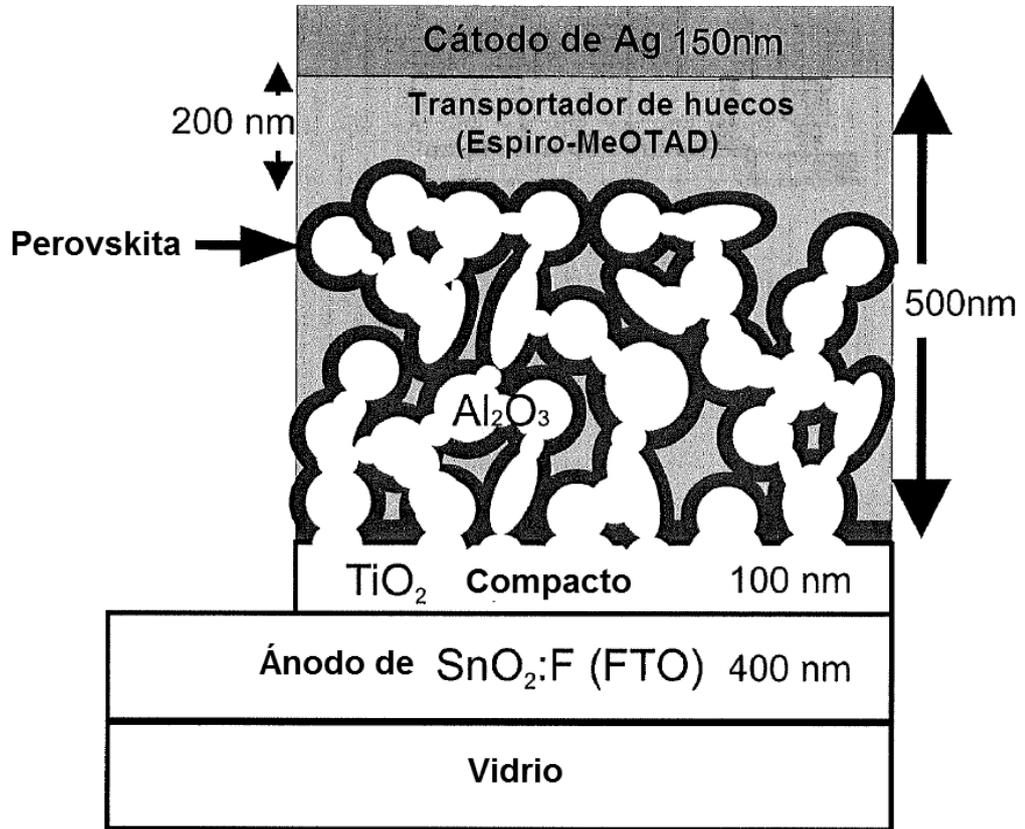


Figura 1

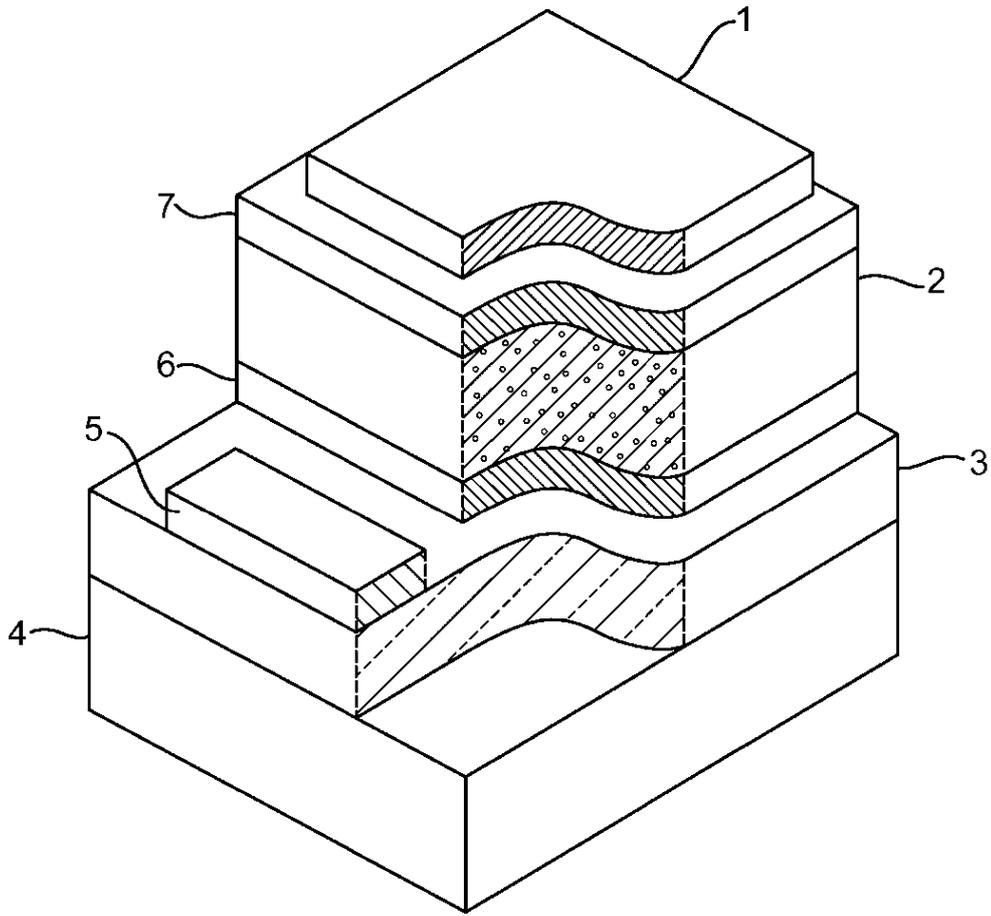


Figura 2

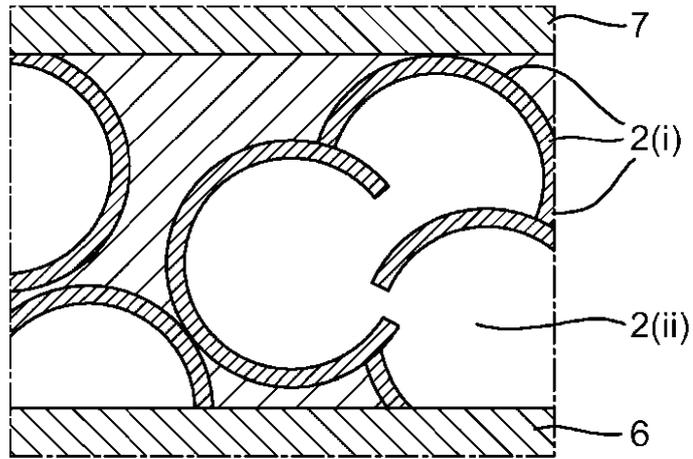


Figura 3

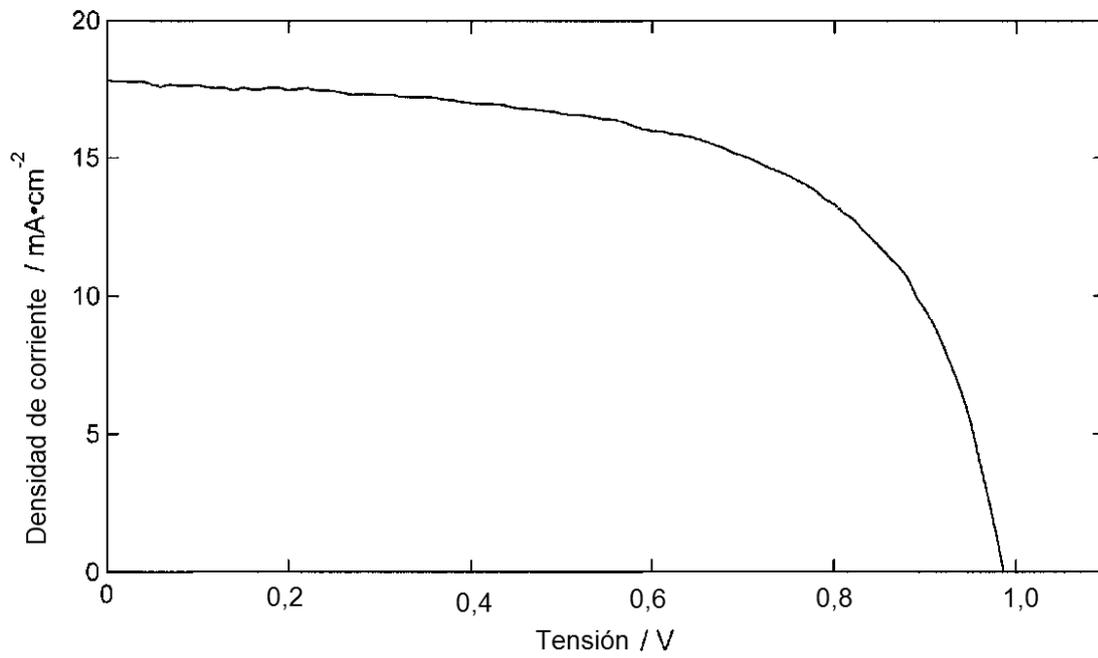


Figura 4

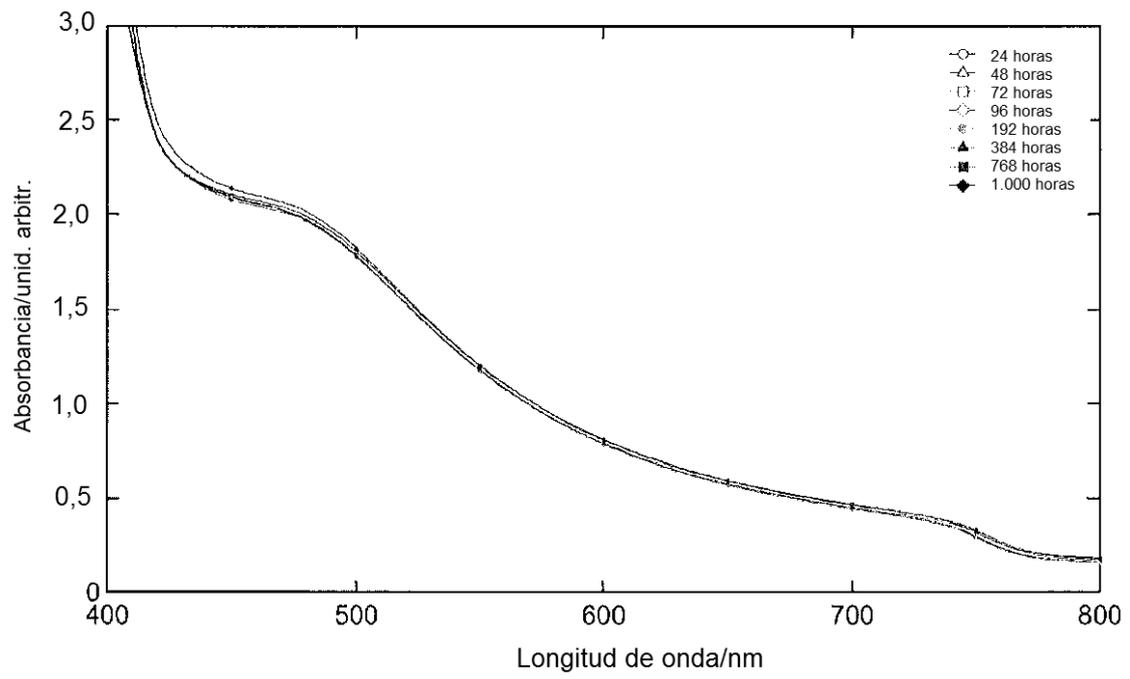


Figura 5

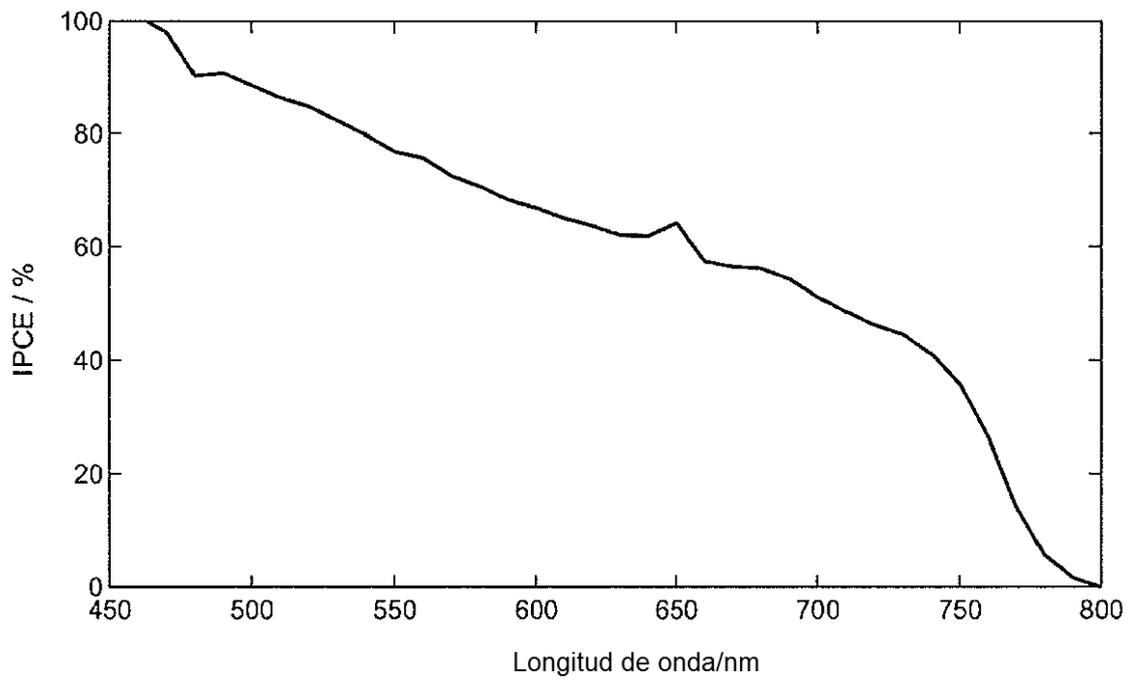


Figura 6

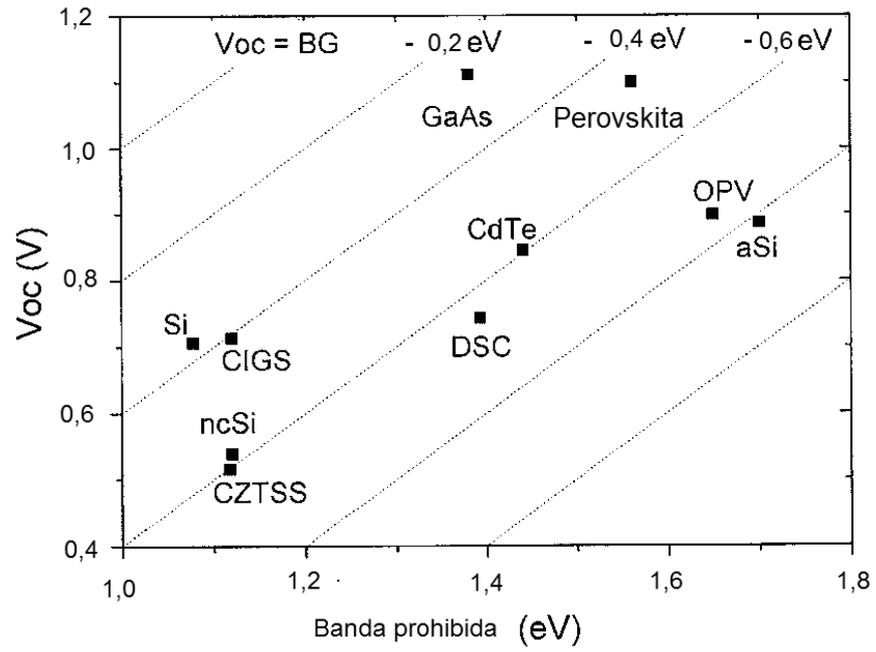


Figura 7

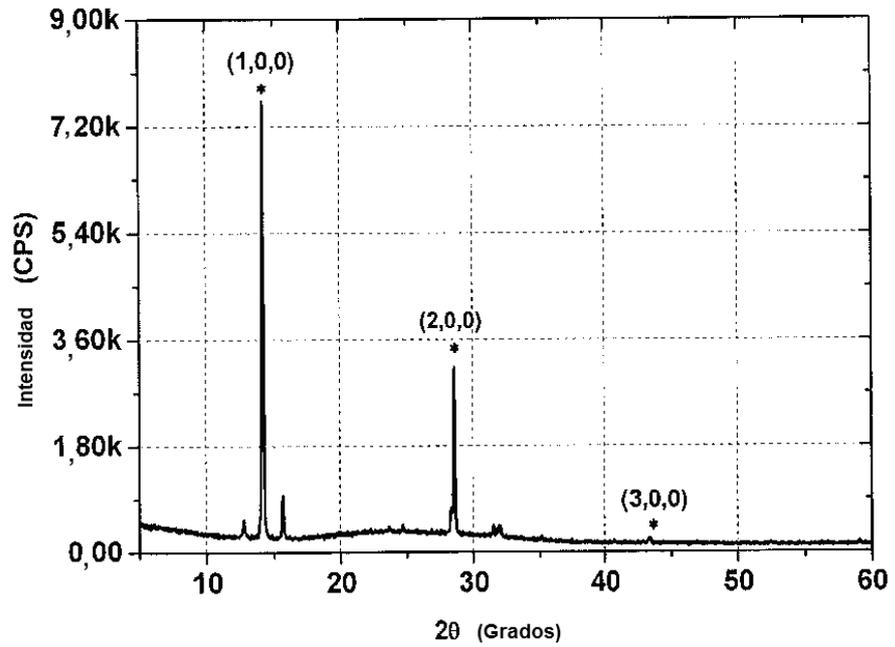


Figura 8

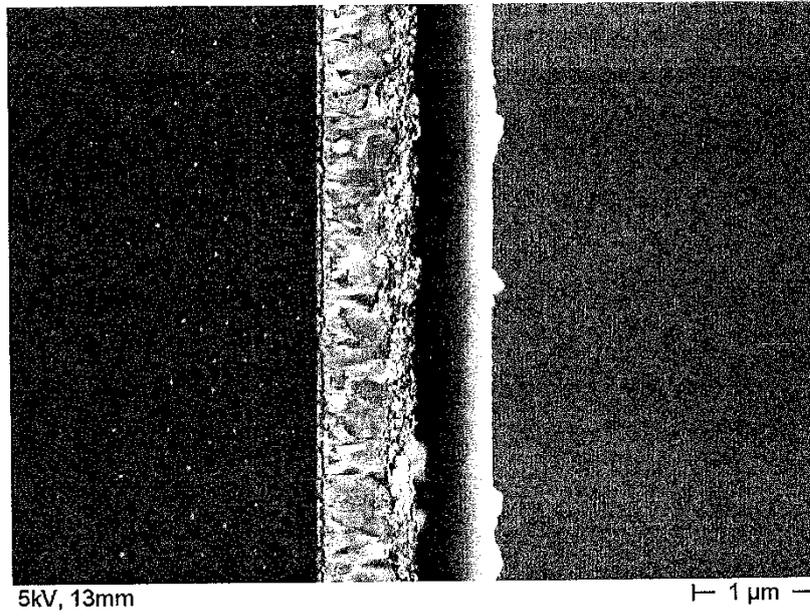


Figura 9

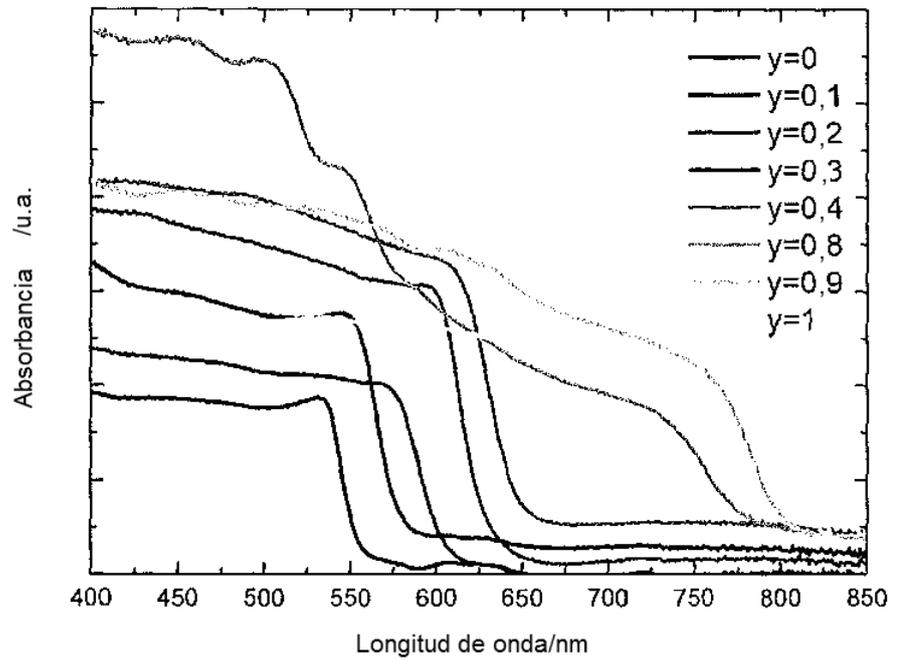


Figura 10(a)

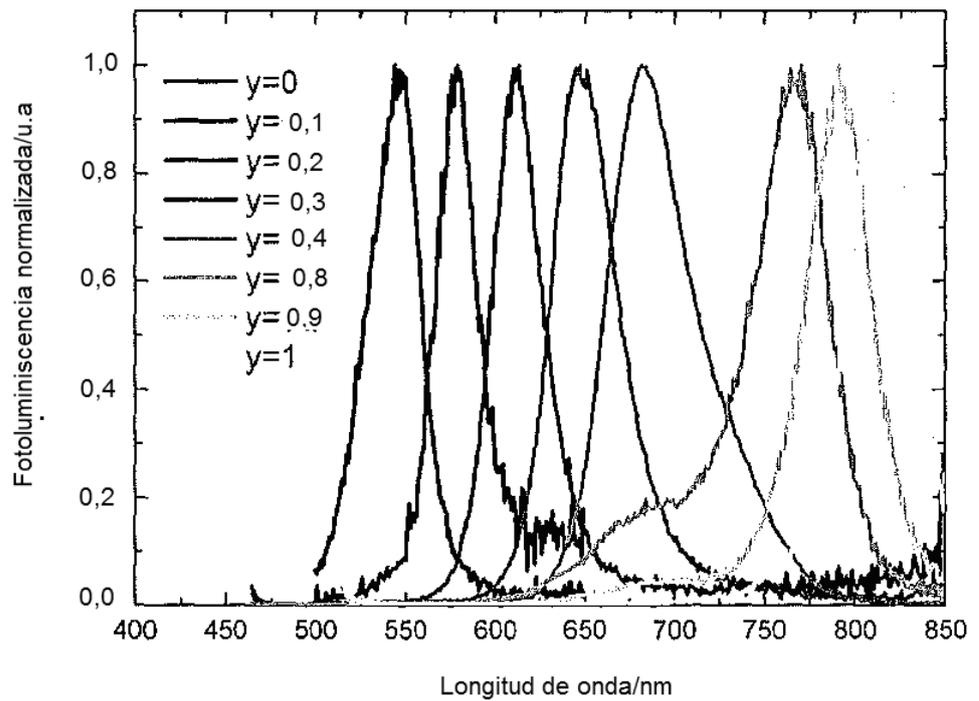


Figura 10(b)

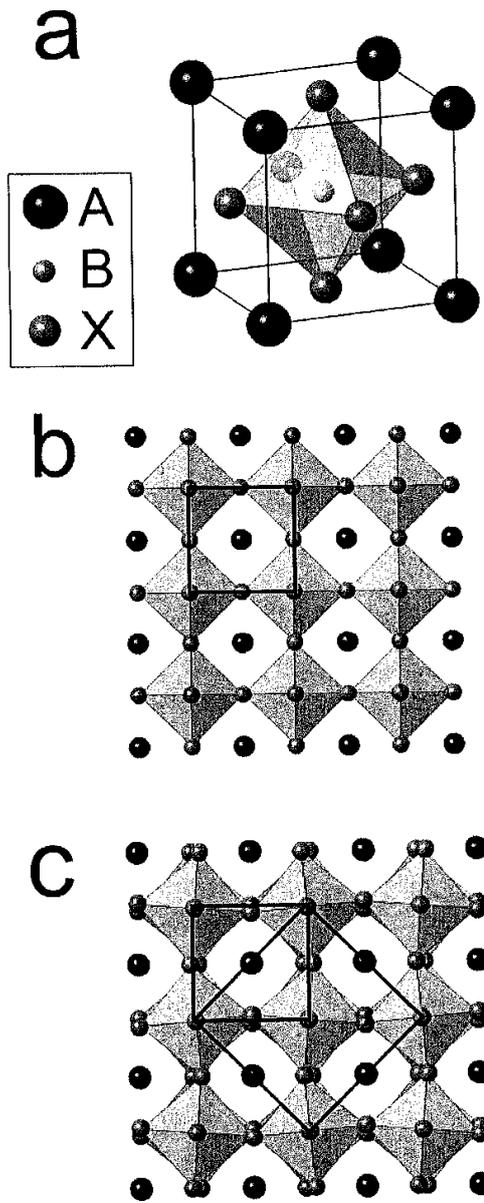


Figura 11(a-c)

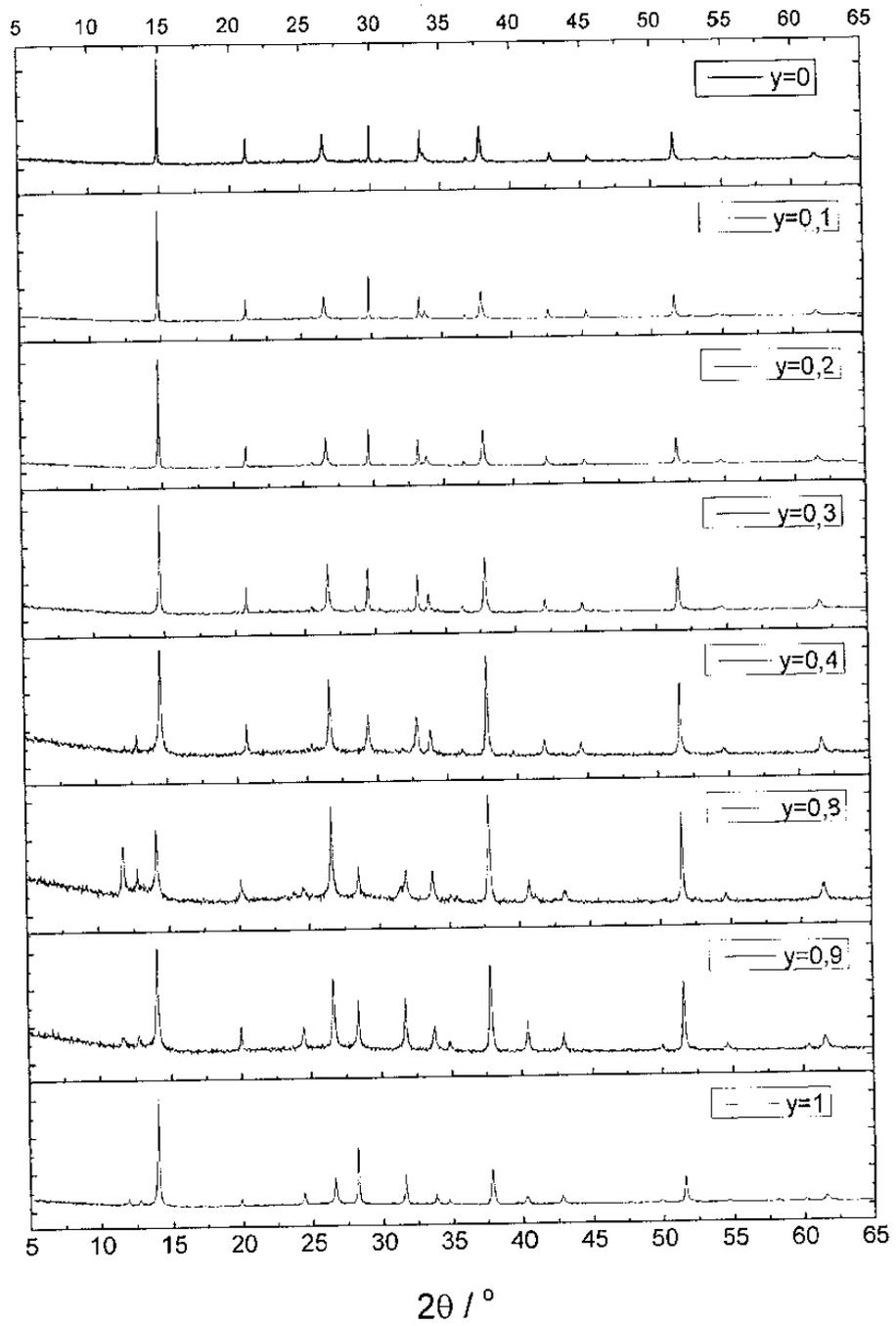


Figura 11(d)

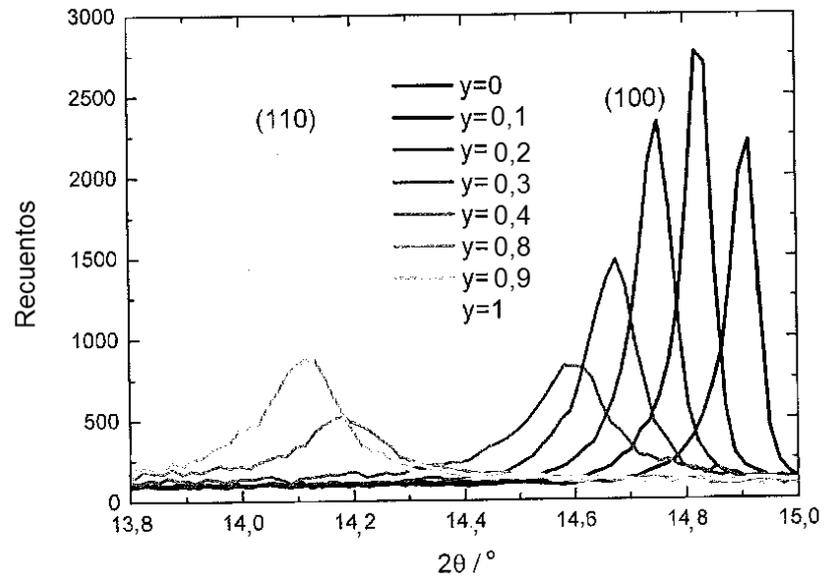


Figura 11(e)

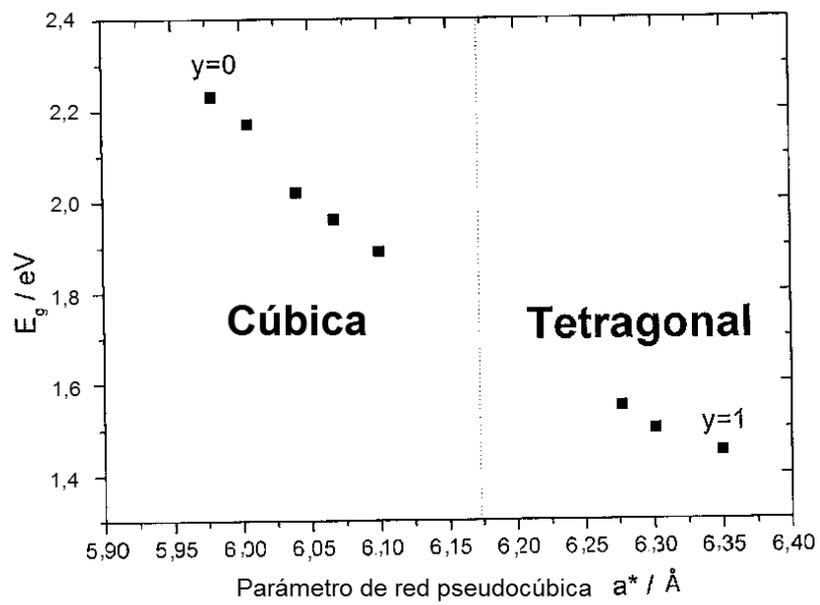


Figura 11(f)

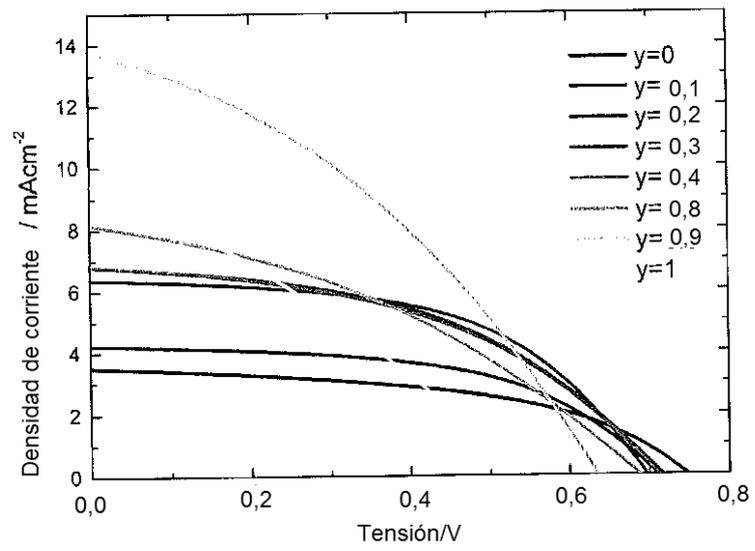


Figura 12(a)

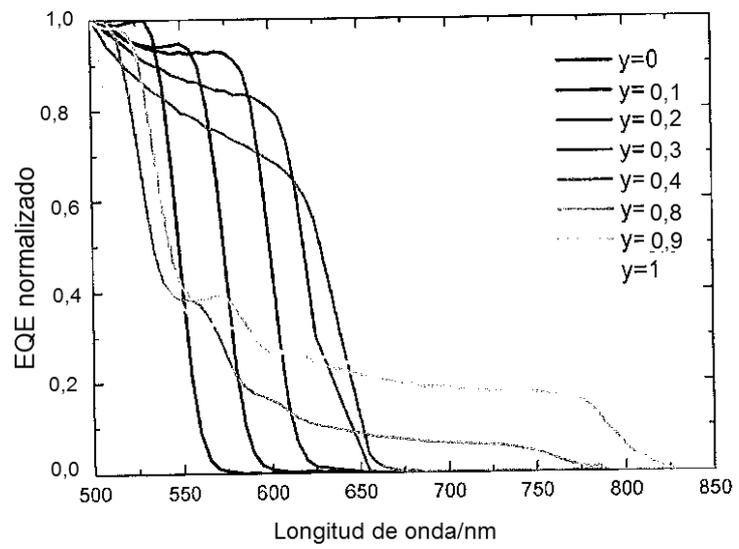


Figura 12(b)

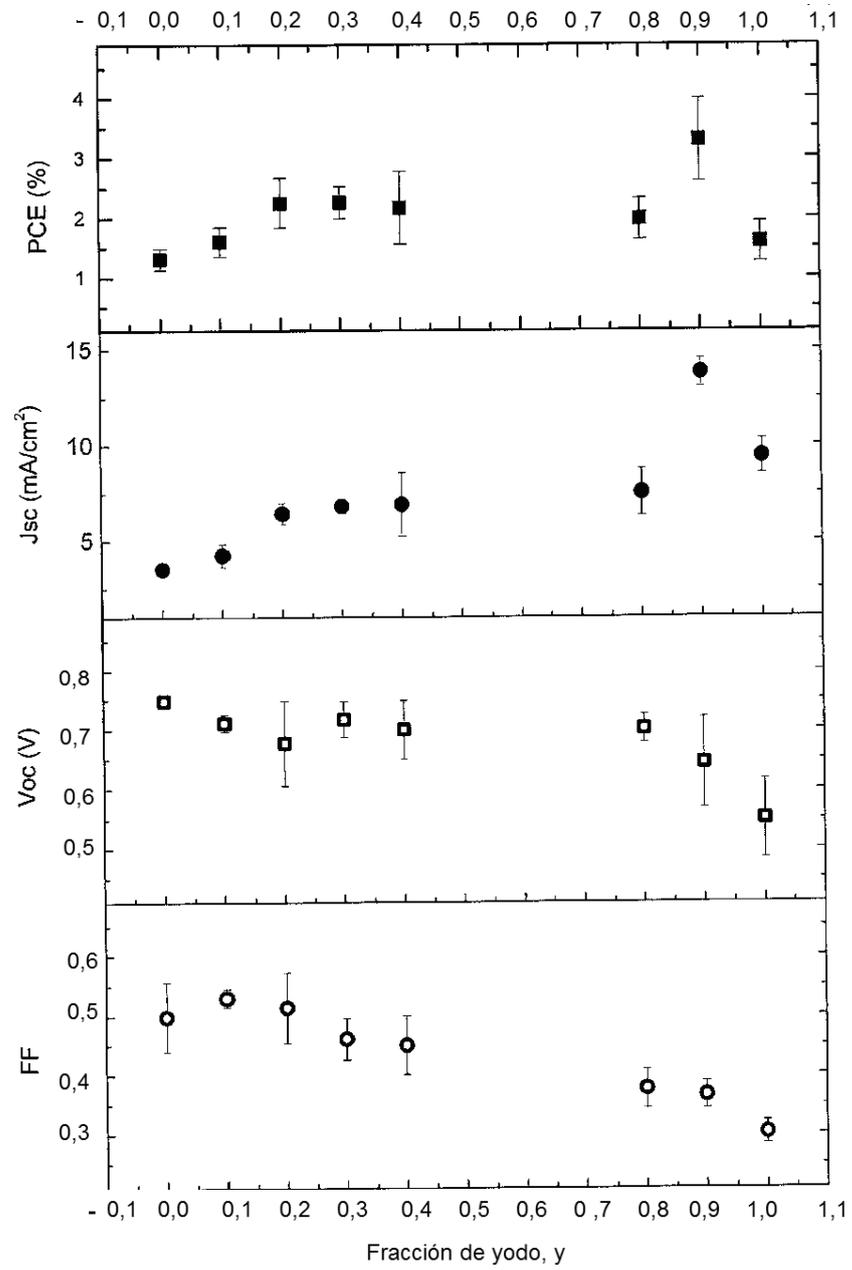


Figura 12(c)

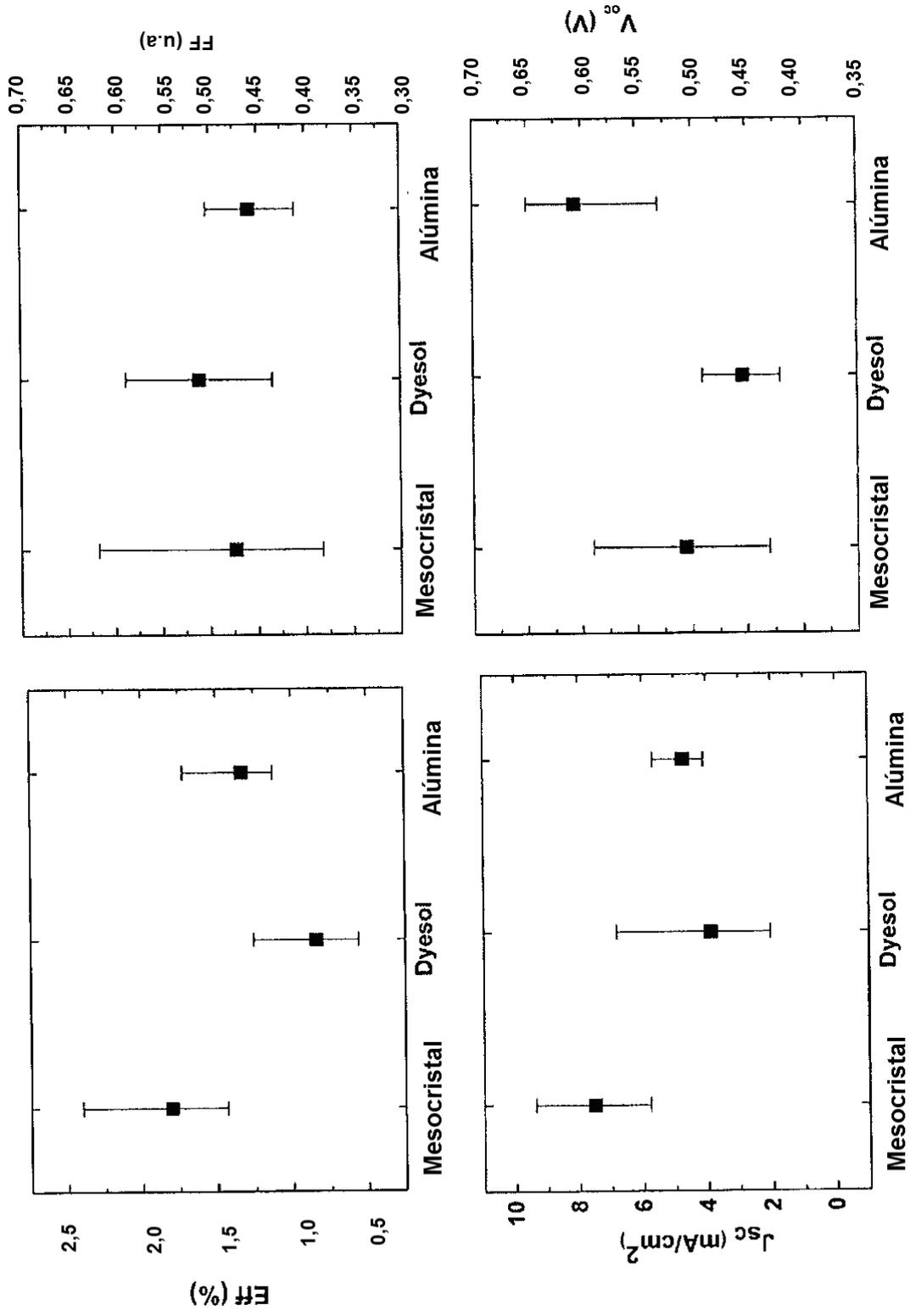


Figura 13

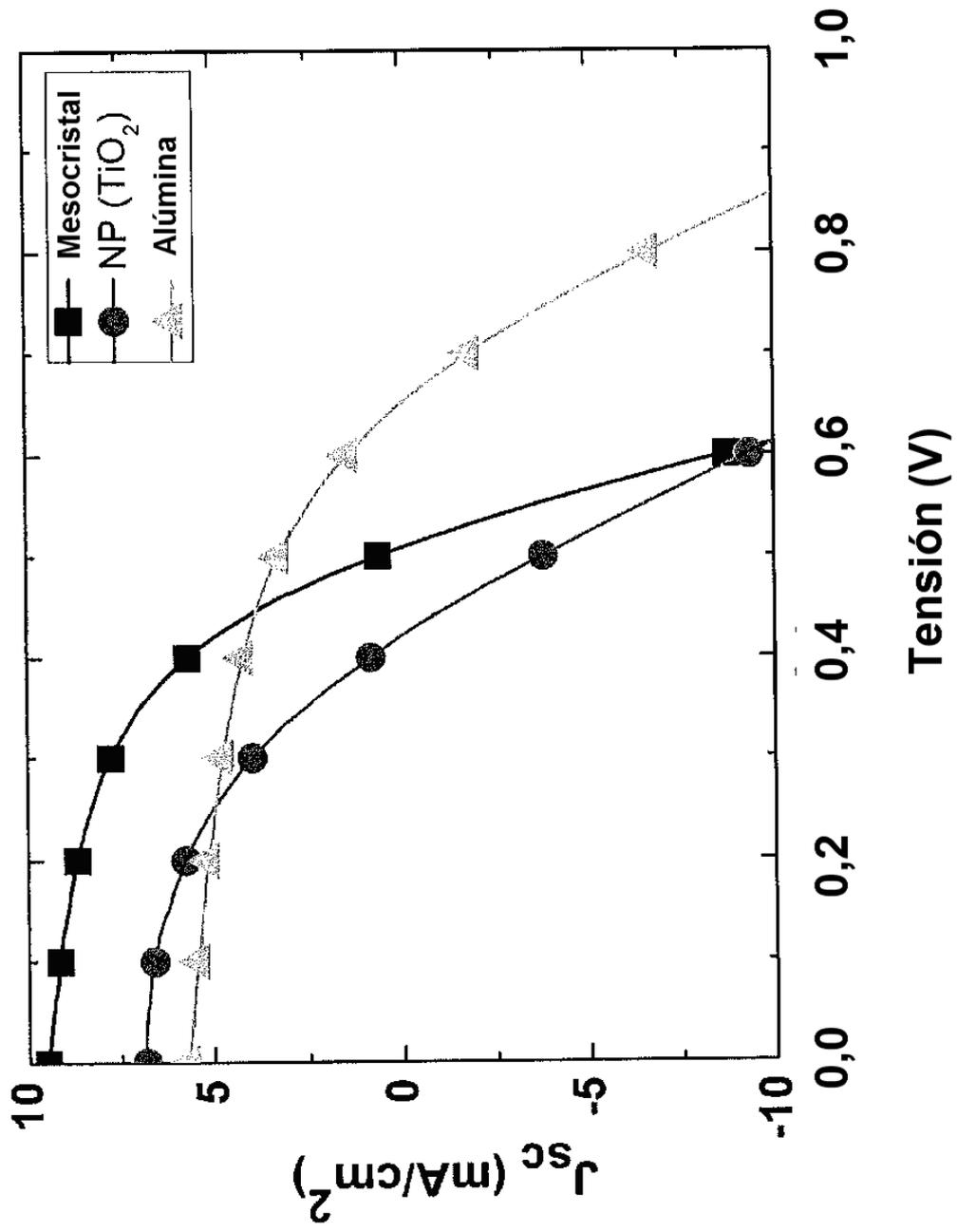


Figura 14