

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 907**

21 Número de solicitud: 201590118

51 Int. Cl.:

H01L 51/42 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

05.05.2014

30 Prioridad:

06.05.2013 EP 13166720

16.05.2013 EP 13382181

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.08.2016

71 Solicitantes:

ABENGOA RESEARCH S.L (100.0%)
Calle Energía Solar 1 Campus Palmas Altas
41014 Sevilla ES

72 Inventor/es:

BURSCHKA,, Julian Alexander;
NAZEERUDDIN, Mohammad Khaja;
GRAETZEL, Michael y
AHMAD, Shahzada

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

54 Título: **CÉLULAS SOLARES MESOSCÓPICAS SENSIBILIZADAS CON PEROVSKITA DE ALTO RENDIMIENTO**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un método para producir una célula solar que comprende las etapas de: proporcionar un colector de corriente y una capa nanoporosa; aplicar y/o depositar una película que comprende una o más sales de metal divalente o trivalente sobre dicha capa nanoporosa; exponer y/o poner en contacto la película obtenida en la etapa anterior con una disolución que comprende una o más sales de amonio orgánico en un disolvente, obteniendo de ese modo una capa que comprende una perovskita orgánica-inorgánica; y proporcionar un contraelectrodo. La invención también se refiere a la perovskita orgánica-inorgánica que se obtiene en el método y a la célula solar resultante.

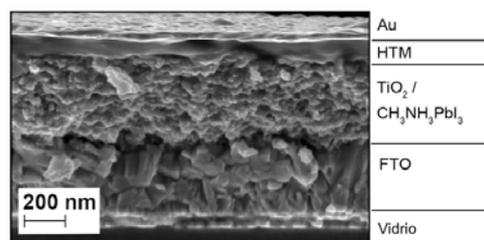


Figura 2

DESCRIPCIÓN**CÉLULAS SOLARES MESOSCÓPICAS SENSIBILIZADAS CON PEROVSKITA DE ALTO RENDIMIENTO**

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a células solares, en particular a células solares sensibilizadas, películas y/o capas de perovskita orgánicas-inorgánicas, heterouniones, electrodos de trabajo, fotoánodos, y a métodos para producir los mismos. La invención se refiere además a métodos de aplicación de perovskitas orgánicas-inorgánicas en una superficie mesoscópica, nanoporosa y/o nanoestructurada.

10

Antecedentes de la invención y problemas que van a solucionarse

15

Las células solares sensibilizadas por colorante (DSC) son una de las tecnologías fotovoltaicas (FV) de tercera generación más prometedoras.¹ Han surgido realizaciones de DSC en estado sólido como aspirantes viables en las que el electrolito se reemplaza por un material de transporte de huecos (HTM) en estado sólido, tal como el derivado de triarilamina 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-espirobifluoreno (espiro-MeOTAD)² o más recientemente una perovskita de haluro de estaño³.

20

A pesar de lograr eficacias de conversión de potencia (ECP) notables del 7%⁴ y el 8,5%³ para los sistemas a base de espiro-MeOTAD y perovskita de haluro de estaño, respectivamente, el rendimiento de las DCS en estado sólido hasta la fecha ha quedado por detrás de sus homólogos líquidos que actualmente alcanzan una PCE del 12,3%.⁵ Las diferencias surgen principalmente de la recombinación de portador de carga 10-100 veces más rápida en el dispositivo en estado sólido en comparación con el homólogo a base de electrolito líquido. Con el fin recoger la mayoría de los portadores de carga fotogenerados, el grosor de la película de óxido nanocrystalina se mantiene habitualmente por debajo de 3 μm reduciéndose la luz que se recoge por el sensibilizador molecular y por tanto la fotocorriente de cortocircuito (J_{sc}) y la eficacia de conversión del dispositivo.⁶ Inspirados por dispositivos fotovoltaicos de película delgada inorgánicos, se han realizado muchos intentos para aumentar la sección transversal de absorción óptica de los recolectores de luz en la DCS en estado sólido.

Un enfoque es reemplazar el sensibilizador molecular por puntos cuánticos

25

30

35

semiconductores, tales como PbS, CdS o Sb_2S_3 , en los que las nanopartículas de semiconductor asumen a menudo un papel doble de absorción de luz y transporte de portadores de carga.⁷ Aunque el rendimiento de células solares a base de puntos cuánticos ha progresado recientemente de una manera impresionante alcanzando una ECP del 7,5%⁸, todavía permanece por debajo de la de otros productos fotovoltaicos mesoscópicos en estado sólido.

Recientemente, Kojima *et al.* introdujeron perovskitas orgánicas-inorgánicas híbridas que pueden procesarse en disolución, de fórmula $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = Br, I$) como sensibilizadores para DSC que alcanzan una ECP del 3,8% conjuntamente con TiO_2 mesoporoso y un electrolito líquido a base de yoduro/triyoduro.⁹ Im *et al.* mejoraron posteriormente la ECP hasta el 6,5% optimizando la composición del electrolito redox.¹⁰ En ambos casos, los dispositivos fotovoltaicos se ven afectados por una escasa estabilidad debido a la rápida disolución de la perovskita en el electrolito líquido. Este problema pudo superarse usando una configuración en estado sólido, empleando el espiro-MeOTAD mencionado anteriormente como transportador de huecos. De esta manera, Kim *et al.* lograron una PCE del 9%.¹¹ Al mismo tiempo, Lee *et al.* mostraron que un dispositivo de este tipo funciona incluso mejor cuando se reemplazaba la película de TiO_2 mesoporosa semiconductora por un andamiaje de Al_2O_3 aislante, lo que indica un transporte de electrones rápido a través de la fase de perovskita.¹² Aunque se alcanza una ECP alta del 10,9% con su célula destacada, Lee *et al.* notificaron una reproducibilidad muy escasa y una gran dispersión del rendimiento del dispositivo fotovoltaico. Desde la publicación de estos estudios pioneros, varias investigaciones han seguido con este concepto.¹³⁻¹⁹ En todo este trabajo previo, el pigmento de perovskita se aplicaba a partir de una disolución de los dos precursores, PbX_2 ($X = I, Br$ o Cl) y CH_3NH_3I , en un disolvente común, es decir, N,N-dimetilformamida (DMF) o γ -butirolactona (GBL).

A partir de la propia experiencia de los inventores, se ha encontrado que existe una falta de control de la morfología de los cristales de perovskita formados durante esta clase de procesamiento en disolución, lo más probable es que ese hecho sea el motivo de la escasa reproducibilidad del rendimiento de las células FV.

La presente invención aborda las desventajas de los dispositivos que comprenden electrolitos líquidos, tales como el problema de evaporación del disolvente y la penetración de agua en la célula solar provocada por la dificultad de un sellado a largo plazo especialmente en pruebas cíclicas de temperatura.

Un objetivo adicional de la invención es proporcionar células solares, en particular células solares en estado sólido que tienen eficacias de conversión aún superiores que los dispositivos de la técnica anterior. Se sugirió que una eficacia de conversión de energía lumínica en potencia eléctrica (η) de aproximadamente el 10% es un nivel necesario para uso comercial.

La invención busca proporcionar una célula solar eficaz que pueda prepararse rápidamente de manera eficaz, reproducible, usando materiales de bajo coste, fácilmente disponibles, usando un procedimiento de fabricación corto basado en etapas de fabricación conocidas industrialmente.

La presente invención aborda los problemas de estabilidad observados con determinadas células solares sensibilizadas.

Sumario de la invención

Notablemente, se notifica una nueva técnica de deposición secuencial para producir películas de perovskita orgánica-inorgánica sobre superficies nanoporosas.

En un aspecto, la invención proporciona métodos que comprenden: una etapa de aplicar y/o depositar una película que comprende y/o consiste esencialmente en una o más sales de metal divalente o trivalente; y una etapa de aplicar y/o depositar una o más sales de haluro de amonio o sales de haluro inorgánico.

La invención proporciona métodos que comprenden las etapas de:

a) aplicar y/o depositar una película que comprende y/o consiste esencialmente en una o más sales de metal divalente o trivalente; y

b) aplicar y/o depositar una o más sales de amonio orgánico, en los que las etapas a) y b) pueden llevarse a cabo en cualquier orden, y en dichas a) y/o b), dicha una o más sales de metal divalente o trivalente y/o dicha una o más sales de amonio orgánico se aplican y/o depositan sobre una superficie y/o capa nanoporosa.

Según una realización, la invención proporciona más específicamente las etapas de:

c) aplicar y/o depositar una película que comprende y/o consiste esencialmente en una o más sales de metal divalente o trivalente sobre una capa nanoporosa;

d) exponer y/o poner en contacto la película obtenida en la etapa a) con una disolución que comprende una o más sales de amonio orgánico en un disolvente.

En un aspecto, la invención proporciona un método para producir una célula solar, comprendiendo el método las etapas a) y b) de la invención.

En un aspecto, la invención proporciona un método para aplicar y/o producir un sensibilizador sobre una capa y/o superficie nanoporosa, comprendiendo el método las etapas a) y b) de la invención.

En un aspecto, la invención proporciona un método para aplicar y/o producir una capa de perovskita sobre una capa y/o superficie nanoporosa, comprendiendo el método las etapas a) y b) de la invención.

En un aspecto, la invención proporciona un método para recubrir una capa nanoporosa y/o una capa semiconductor, comprendiendo el método las etapas a) y b) de la invención.

En un aspecto, la invención proporciona un método para producir un fotoánodo y/o un electrodo de trabajo, por ejemplo para una célula solar, comprendiendo el método las etapas a) y b) de la invención.

En un aspecto, la invención proporciona un método para producir una heterounión, comprendiendo el método las etapas a) y b) de la invención.

En un aspecto, la invención proporciona un método para producir una capa de perovskita orgánica-inorgánica nanocrystalina, comprendiendo el método las etapas a) y b) de la invención.

En un aspecto, la invención proporciona un método para aplicar y/o producir una capa de perovskita sobre una superficie y/o capa que tiene una cualquiera o más de las siguientes características:

- la capa/superficie tiene una razón de área superficial por gramo de 20 a 200 m²/g, preferiblemente de 30 a 150 m²/g y lo más preferiblemente de 60 a 120 m²/g;
 - la capa/superficie comprende y/o se prepara a partir de nanopartículas, tales como nanoláminas, nanocolumnas y/o nanotubos;
 - la capa/superficie es nanocrystalina;
 - la capa/superficie es mesoporosa;
 - la capa/superficie tiene un grosor global de 10 a 3000 nm, preferiblemente de 15 a 1500 nm, más preferiblemente de 20 a 1000 nm, todavía más preferiblemente de 50 a 800 nm y lo más preferiblemente de 100 a 500 nm;
 - la superficie tiene una porosidad del 20 al 90%, preferiblemente del 50 al 80%;
 - la superficie comprende y/o consiste esencialmente en uno o más seleccionados de un óxido de metal, un óxido de metal de transición y un material semiconductor;
- comprendiendo el método las etapas a) y b) de la invención.

En un aspecto, la presente invención proporciona un método para producir una célula solar, comprendiendo el método las etapas de:

- proporcionar un colector de corriente y una capa nanoporosa;
- aplicar y/o depositar una película que comprende y/o consiste esencialmente en una o más sales de metal divalente o trivalente;
- exponer y/o poner en contacto la película obtenida en la etapa anterior con una
- 5 disolución que comprende una o más sales de amonio orgánico en un disolvente, obteniendo de ese modo una capa que comprende una perovskita orgánica-inorgánica; y
- proporcionar un contraelectrodo.

En un aspecto, la invención proporciona un método para producir una célula

10 solar, comprendiendo el método las etapas de:

- proporcionar un colector de corriente;
- aplicar y/o depositar una película que comprende y/o consiste esencialmente en una o más sales de metal divalente o trivalente;
- aplicar y/o depositar una capa que comprende una o más sales de amonio; y
- 15 - proporcionar un contraelectrodo;

en el que dicha una o más sales de metal divalente o trivalente y/o dicha una o más sales de amonio se depositan sobre una capa nanoporosa, formando una capa de perovskita orgánica-inorgánica.

En un aspecto, la invención proporciona un método para producir una capa de

20 perovskita orgánica-inorgánica nanocristalina, comprendiendo el método las etapas de:

- proporcionar una capa nanoporosa;
- aplicar y/o depositar una película que comprende y/o consiste esencialmente en una o más sales de metal divalente o trivalente sobre dicha capa de andamiaje
- 25 nanoporoso;
- exponer la película obtenida en la etapa anterior a una disolución que comprende una o más sales de amonio orgánico en un disolvente, obteniendo de ese modo dicha perovskita orgánica-inorgánica sobre dicha capa de andamiaje nanoporoso.

En un aspecto, la invención proporciona un método para producir a una capa

30 de perovskita orgánica-inorgánica nanocristalina, comprendiendo el método las etapas de:

- aplicar y/o depositar una película que comprende una o más sales de metal divalente o trivalente;
- aplicar y/o depositar una capa que comprende una o más sales de amonio; y,
- 35 - proporcionar un contraelectrodo;

en el que dicha una o más sales de metal divalente o trivalente y/o dicha una o más sales de amonio se depositan sobre una capa nanoporosa, formando una capa de perovskita orgánica-inorgánica sobre dicha capa nanoporosa.

En un aspecto, la invención proporciona una capa de perovskita orgánica-inorgánica nanocristalina.

En aspectos adicionales, la invención proporciona una capa de perovskita orgánica-inorgánica y células solares que pueden obtenerse mediante los métodos de la invención.

En aspectos adicionales, la presente invención proporciona una célula solar que comprende un colector de corriente, una capa nanoporosa, una estructura de andamiaje nanoporoso, una capa de perovskita y un contraelectrodo.

En un aspecto, la invención proporciona una célula solar que comprende una capa nanoporosa y una capa de perovskita orgánica-inorgánica en contacto con dicha capa nanoporosa, en la que dicha perovskita comprende una perovskita orgánica-inorgánica que forma cristales de una longitud de < 50 nm, preferiblemente < 45 nm, más preferiblemente < 40 nm.

En un aspecto, la invención proporciona una célula solar que comprende una capa de perovskita orgánica-inorgánica en contacto con una capa nanoporosa, presentando dicha célula solar una eficacia de conversión de potencia (PCE) de $\geq 12\%$, preferiblemente de $\geq 13\%$ cuando se expone a luz AM 1,5G.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 ilustra la transformación de PbI_2 en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ dentro de los nanoporos de una película de TiO_2 mesoscópica según una realización de la invención descrita en la sección de ejemplos. A) MEB de la sección transversal de una película de TiO_2 mesoporosa infiltrada con PbI_2 . B) Cambio en la densidad óptica a 550 nm de una película de ese tipo monitorizada durante la transformación. C) Cambio en la intensidad de emisión a 520 nm monitorizada durante la transformación. Excitación a 460 nm. D) Cambio en la intensidad de emisión a 775 nm monitorizada durante la transformación. Excitación a 660 nm. E) Espectros de difracción de rayos X de PbI_2 sobre vidrio y TiO_2 poroso/vidrio antes y después de la transformación. El tiempo de inmersión fue de 60 s en ambos casos.

La figura 2 muestra una MEB de la sección transversal de un dispositivo fotovoltaico completo de una realización de la presente invención. Obsérvese que la

capa compacta de TiO_2 delgada presente entre el FTO y el material compuesto mesoscópico no está resuelto en la imagen de MEB.

La figura 3 muestra la caracterización del dispositivo fotovoltaico y estabilidad a largo plazo de células solares según realizaciones de la invención. A) Curvas JV de un dispositivo fotovoltaico medidas a $95,6 \text{ mW cm}^{-2}$ de irradiación solar de AM 1,5G simulada (línea continua) y en la oscuridad (línea discontinua). B) Espectro de IPCE. El eje derecho indica la fotocorriente integrada que se espera que se genere con irradiación de AM 1,5G. C) Espectro de LHE. D) Espectro de APCE derivado del IPCE y LHE. E) Evolución de los parámetros fotovoltaicos con iluminación constante a aproximadamente 100 mW cm^{-2} y 45°C . Durante el envejecimiento, el dispositivo se mantiene a su MPP usando seguimiento de MPP.

La figura 4 muestra las características de JV de una célula solar destacada que alcanza el 15% de PCE según una realización de la invención. Se midieron las curvas de JV a $96,4 \text{ mW cm}^{-2}$ de irradiación solar de AM 1,5G simulada (línea continua) y en la oscuridad (línea discontinua).

La figura 5 muestra fotografías de MEB de cristales de perovskita AMX_2 depositados sobre sustrato de vidrio de óxido de estaño dopado con flúor obtenido por medio de un procedimiento de dos etapas (E-F) y cristales de AMX_2 obtenidos en un método de una única etapa (A-D) para comparación.

Las figuras 6A y B muestran las curvas J-V de células solares según una realización de la presente invención a 100 MW cm^{-2} de iluminación, antes (A) y después (B) de 500 h de envejecimiento. Se miden las curvas J-V con la misma luz LED blanca que se usó para la prueba de estabilidad.

Las figuras 7A y 7B muestran diferentes realizaciones de células solares de la invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención abarca la formación de una capa de perovskita orgánica-inorgánica.

Preferiblemente, la capa de perovskita orgánica-inorgánica se proporciona sobre una superficie y/o sobre una capa. Preferiblemente, dicha superficie y/o capa está estructurada, por ejemplo estructurada en una nanoescala.

La capa nanoestructurada también puede denominarse andamiaje, ya que forma preferiblemente el soporte de la capa de perovskita que va a depositarse y/o aplicarse sobre la misma. Por ejemplo, la capa nanoestructurada puede denominarse

andamiaje nanoporoso o nanoestructurado o capa de andamiaje, por ejemplo. Además, la capa nanoestructurada tiene preferiblemente una superficie nanoestructurada.

Según una realización, dicha capa nanoestructurada tiene una razón de área superficial por gramo de 20 a 200 m²/g, preferiblemente de 30 a 150 m²/g y lo más preferiblemente de 60 a 120 m²/g.

Según una realización, la capa nanoporosa comprende y/o se prepara a partir de nanopartículas, tales como nanopartículas esféricas, nanoláminas, nanocolumnas, nanotubos y/o nanopartículas de cualquier otra forma geométrica. Las nanopartículas tienen preferiblemente tamaños y/o dimensiones promedio en el intervalo de 2 a 300 nm, preferiblemente de 3 a 200 nm, incluso más preferiblemente de 4 a 150 nm y lo más preferiblemente de 5 a 100 nm. "Dimensión" o "tamaño" con respecto a las nanopartículas significa en el presente documento extensiones en cualquier dirección del espacio, preferiblemente la extensión máxima promedio de las nanopartículas. En el caso de partículas sustancialmente esféricas o elipsoides, se refiere preferiblemente al diámetro promedio. En el caso de nanoláminas, las dimensiones indicadas se refieren a la longitud y el grosor. Preferiblemente, el tamaño de las nanopartículas se determina mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB) o análisis del área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET) tal como se da a conocer por Etgar *et al.*

Según una realización, la capa es nanocristalina. Según una realización, la superficie es mesoporosa. Según una realización, la superficie es nanoporosa.

Según una realización, la capa tiene una porosidad del 20 al 90%, preferiblemente del 50 al 80% tal como se determina mediante análisis del área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Según una realización, la capa nanoporosa comprende y/o consiste esencialmente en uno o más seleccionados de un óxido de metal, un óxido de metal de transición y un material semiconductor.

Según una realización, la capa o superficie nanoporosa tiene un grosor global de 10 a 3000 nm, preferiblemente de 15 a 1500 nm, más preferiblemente de 20 a 1000 nm, todavía más preferiblemente de 50 a 800 nm y lo más preferiblemente de 100 a 500 nm.

Según una realización, la capa nanoporosa comprende o consiste esencialmente en Si, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Ga₂O₃, Y₂O₃, In₂O₃, ZrO₂, HfO₂, SnO₂, Fe₂O₃, ZnO, WO₃, MoO₃, Nb₂O₅, CdS, ZnS, PbS, Bi₂S₃, CdSe, CdTe, SrTiO₃, GaP, InP,

GaAs, CuInS₂, CuInSe₂, CaTiO₃, SrTiO₃, BaSnO₃, Zn₂SnO₄ y combinaciones de los mismos.

Según una realización preferida, la capa nanoporosa comprende, consiste esencialmente en o consiste en uno o más seleccionados de Si, TiO₂, SnO₂, Fe₂O₃,
5 ZnO, WO₃, Nb₂O₅, CdS, ZnS, PbS, Bi₂S₃, CdSe, CdTe, SrTiO₃, GaP, InP, GaAs, CuInS₂, CuInSe₂ y combinaciones de los mismos.

Materiales todavía más preferidos de la capa nanoporosa son Si, TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅ y SrTiO₃, por ejemplo. TiO₂ es el más preferido.

El experto es consciente de cómo producir capas y/o superficies que tienen una
10 o más de las características especificadas anteriormente, por ejemplo superficies nanoporosas o nanoestructuradas. Por ejemplo, la capa puede prepararse mediante serigrafía o recubrimiento por centrifugación, por ejemplo como es convencional para la preparación de capas semiconductoras porosas (por ejemplo TiO₂) en células
solares sensibilizadas por colorante, véanse por ejemplo, Thin Solid Films 516, 4613-
15 4619 (2008) o Etgar *et al.*, Adv. Mater. 2012, 24, 2202-2206. Se han dado a conocer capas y estructuras semiconductoras nanoporosas, por ejemplo, en los documentos EP 0333641 y EP 0606453.

En el caso de que vaya a producirse una célula solar, el andamiaje o la capa nanoestructurada se proporciona preferiblemente sobre un colector de corriente o
20 sobre una subcapa, estando dicha subcapa proporcionada sobre un colector de corriente.

Dicha capa nanoestructurada y/o dicha capa de perovskita está preferiblemente en contacto eléctrico con dicho colector de corriente.

Para el fin de la presente memoria descriptiva, la expresión “en contacto
25 eléctrico con” significa que pueden pasar electrones o huecos de una capa a la otra capa con la que está en contacto eléctrico, al menos en una dirección. En particular, considerando el flujo de electrones en el dispositivo en funcionamiento expuesto a irradiación electromagnética, se considera que las capas a través de las que fluyen electrones y/o huecos están en contacto eléctrico. La expresión “en contacto eléctrico
30 con” no significa necesariamente que los electrones y/o huecos puedan moverse libremente en cualquier dirección entre las capas.

Según una realización, la célula solar de la invención comprende preferiblemente uno o más capas de soporte. La capa de soporte proporciona preferiblemente el soporte físico del dispositivo. Además, la capa de soporte
35 proporciona preferiblemente una protección con respecto al daño físico y por tanto

delimita la célula solar con respecto al exterior, por ejemplo en al menos uno de los dos lados principales de la célula solar. Según una realización, la célula solar puede construirse aplicando las diferentes capas en una secuencia de etapas, unas tras otra, sobre la capa de soporte. Por tanto, la capa de soporte también puede servir como
5 soporte de partida para la fabricación de la célula solar. Pueden proporcionarse capas de soporte sobre sólo uno o sobre ambos lados opuestos de la célula solar.

La capa de soporte, si está presente, es preferiblemente transparente, para dejar pasar la luz a través de la célula solar. Por supuesto, si la capa de soporte se proporciona sobre el lado de la célula solar que no está expuesto directamente a la luz
10 que va a convertirse en energía eléctrica, el soporte no tiene que ser necesariamente transparente. Sin embargo, cualquier capa de soporte proporcionada sobre el lado que está diseñado y/o adaptado para estar expuesto a la luz para el fin de conversión de energía es preferiblemente transparente. "Transparente" significa transparente a al menos una parte, preferiblemente una parte principal de la luz visible. Preferiblemente,
15 la capa de soporte es sustancialmente transparente a todas las longitudes de onda o tipos de luz visible. Además, la capa de soporte puede ser transparente a luz no visible, tal como por ejemplo irradiación UV e IR.

Convenientemente, y según una realización preferida de la invención, se proporciona una capa de soporte conductora, sirviendo dicha capa de soporte
20 conductora como soporte tal como se describió anteriormente así como colector de corriente. Por tanto, la capa de soporte conductora reemplaza a o contiene la capa de soporte y el colector de corriente. La capa de soporte conductora es preferiblemente transparente. Ejemplos de capas de soporte conductoras son vidrio conductor o plástico conductor, que están disponibles comercialmente. Por ejemplo, la capa de
25 soporte conductora comprende un material seleccionado de óxido de estaño dopado con indio (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, óxido de estaño, óxido de estaño dopado con antimonio (ATO), SrGeO₃ y óxido de zinc, recubierto sobre un sustrato transparente, tal como plástico o vidrio.

Según otra realización, el colector de corriente también puede proporcionarse
30 mediante una lámina de metal conductor, tal como por ejemplo una lámina de zinc o titanio. Pueden usarse materiales conductores no transparentes como colectores de corriente, en particular sobre el lado del dispositivo que no está expuesto a la luz que va a capturarse por el dispositivo. Tales láminas de metal se han usado como colectores de corriente, por ejemplo, en dispositivos flexibles, tales como los dados a
35 conocer por Seigo Ito *et al*, Chem. Commun. 2006, 4004-4006.

Según una realización preferida, la capa nanoporosa se proporciona sobre una subcapa y/o capa de óxido de metal. Preferiblemente, la subcapa se proporciona entre el colector de corriente y dicha capa nanoporosa. Preferiblemente, la subcapa es conductora. La subcapa puede prepararse a partir de un óxido de metal.

5 Preferiblemente, se preparara preferiblemente a partir de un material semiconductor denso o compacto. La subcapa puede prepararse a partir de los mismos materiales que la capa de andamiaje nanoporoso, pero es normalmente menos porosa y más densa. La subcapa puede facilitar la aplicación de la superficie y/o capa nanoporosa.

La subcapa tiene preferiblemente un grosor de 1-120 nm (nanómetros). Puede aplicarse, por ejemplo, mediante deposición de capas atómicas (ALD). En este caso, el grosor de esta capa es preferiblemente de 1 nm a 25 nm. La subcapa también puede depositarse mediante pirólisis por pulverización, por ejemplo, que da como resultado normalmente un grosor de preferiblemente 10 nm a 120 nm.

El método de la invención comprende preferiblemente las etapas de:

- 15 a) aplicar y/o depositar una película que comprende una o más sales de metal divalente o trivalente; y
- b) aplicar y/o depositar una o más sales de amonio orgánico, en el que las etapas a) y b) pueden llevarse a cabo en cualquier orden, y en dichas a) y/o b), dicha una o más sales de metal divalente o trivalente y/o dicha una o más sales de amonio orgánico se aplican y/o depositan sobre dicha superficie y/o capa nanoporosa.
- 20

Según una realización, dicha una o más sales de metal divalente o trivalente se seleccionan de sales de fórmula MX_2 o NX_3 , en la que:

M es un catión de metal divalente seleccionado del grupo que consiste en Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+} o Yb^{2+} ;

- 25 N se selecciona del grupo de Bi^{3+} y Sb^{3+} ;

cualquier X se selecciona independientemente de Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , CN^- y NCO^- .

Preferiblemente, dicha sal de metal es MX_2 .

Según una realización preferida, dicha sal de metal es un haluro de metal. Preferiblemente, en el caso de que se usen dos o más sales de metal diferentes, éstas son haluros de metal diferentes.

30

Según una realización, dicha sal de amonio orgánico se selecciona de AX , $AA'X_2$ y BX_2 , seleccionándose independientemente A y A' de cationes monovalentes, orgánicos seleccionados de compuestos de amonio orgánico primario, secundario, terciario o cuaternario, incluyendo sistemas de anillos y heteroanillos que contienen N,

35 teniendo A y A' desde 1 hasta 60 carbonos y de 1 a 20 heteroátomos; y siendo B un

cación bivalente, orgánico seleccionado de compuestos de amonio orgánico primario, secundario, terciario o cuaternario que tienen desde 1 hasta 60 carbonos y de 2 a 20 heteroátomos y que tienen dos átomos de nitrógeno cargados positivamente. Preferiblemente, dicho amonio orgánico se selecciona de AX.

5 Se dan a conocer realizaciones preferidas para A, A', B, M, N y X en otra parte en esta memoria descriptiva, por ejemplo con respecto a perovskitas preferidas de la invención.

En el método de la invención, la etapa a) se lleva a cabo preferiblemente antes de la etapa b), pero la presente invención también abarca, en otras realizaciones, que
10 se lleve a cabo en primer lugar la etapa b) y la etapa a) después.

Según una realización, dicha película de dicha una o más sales de metal divalente o trivalente se aplican y/o depositan (etapa a)) mediante uno cualquiera o más seleccionados de: deposición a partir de una disolución, deposición a partir de una dispersión, por ejemplo, de una dispersión coloidal, deposición mediante
15 evaporación térmica, deposición mediante bombardeo catódico, electrodeposición, deposición de capas atómicas (ALD) y formación de la sal de metal *in situ*, respectivamente, *in situ*. Este último comprende la posibilidad de aplicar y/o depositar la sal de metal divalente o trivalente en un procedimiento de dos o múltiples etapas, por ejemplo depositando un precursor sobre la superficie que posteriormente se
20 transforma en la sal de metal divalente o trivalente.

Los ejemplos de deposición a partir de una disolución abarcan, por ejemplo, depósito por goteo, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por cortina, recubrimiento por pulverización e impresión por chorro de tinta por ejemplo.

25 Según una realización, dicha película de una sal de metal divalente o trivalente se aplica y/o deposita mediante recubrimiento por centrifugación de una disolución de una o más de dichas sales de metal a 2000 rpm o más, preferiblemente 3000 rpm o más. Dicho recubrimiento por centrifugación puede tener lugar a 4000 rpm o más, preferiblemente 5000 rpm o más y lo más preferiblemente a 5500 rpm o más, por
30 ejemplo 6000 rpm o más. Preferiblemente, dicho recubrimiento por centrifugación tiene lugar durante de 1 s (segundo) a 10 minutos, preferiblemente de 2 s a 30 s.

Cuando se aplican y/o depositan más de una sal de metal divalente, las dos sales diferentes pueden aplicarse al mismo tiempo. Por ejemplo, en el caso de deposición a partir de una disolución, la disolución puede contener sales de metal
35 diferentes. Dichas sales de metal diferentes difieren preferiblemente con respecto al

anión. Por consiguiente, las sales de metal MX^i_2 y MX^{ii}_2 , o por ejemplo las sales de metal MX^i_2 y MX^{ii}_2 y MX^{iii}_2 se depositan al mismo tiempo, por ejemplo están presentes en la misma disolución, siendo M un metal definido y siendo X^i , X^{ii} y X^{iii} diferentes aniones seleccionados de los anteriores, preferiblemente diferentes haluros. Por ejemplo, X^i , X^{ii} y X^{iii} son I^- , Cl^- y Br^- , respectivamente.

Según una realización, el método de la invención comprende las etapas de aplicar y/o depositar una película que comprende dos o más seleccionados de MX^i_2 , MX^{ii}_2 y MX^{iii}_2 en los que X^i , X^{ii} y X^{iii} (carga no mostrada) son cada uno diferentes aniones seleccionados de I^- , Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , CN^- y NCO^- , preferiblemente de I^- , Cl^- y Br^- .

Se obtiene una perovskita mixta si la película de sal de metal que comprende MX^i_2 y MX^{ii}_2 , o MX^i_2 , MX^{ii}_2 y MX^{iii}_2 , por ejemplo, puede exponerse a una sal de amonio orgánico según la invención, que puede seleccionarse, independientemente de una cualquiera de AX^i , AX^{ii} y AX^{iii} .

Preferiblemente, si la película de sal de metal comprende MX^i_2 y MX^{ii}_2 , la sal de amonio orgánico se selecciona de sales que comprenden uno de los aniones contenidos en la capa de sal de metal, por ejemplo de AX^i o AX^{ii} .

Según una realización, el método de la invención comprende la etapa (por ejemplo etapa a)) de aplicar y/o depositar una película que comprende Ml_2 y uno seleccionado de MCl_2 y MBr_2 . Por ejemplo, se depositan Ml_2 y MCl_2 o Ml_2 y MBr_2 , respectivamente, a partir de la misma disolución en la que están disueltos. Según una realización, el método de la invención comprende la etapa (por ejemplo etapa b)) de aplicar A a los haluros de metal obtenidos en la etapa anterior. Preferiblemente, M es Pb y/o A es $CH_3NH_3^+$.

Según otra realización, el método de la invención comprende la etapa (por ejemplo etapa a)) de aplicar y/o depositar una película que comprende MCl_2 y uno seleccionado de Ml_2 y MBr_2 . Por ejemplo, se depositan MCl_2 y Ml_2 o MCl_2 y MBr_2 , respectivamente, a partir de la misma disolución en la que están disueltos. Según una realización, el método de la invención comprende la etapa (por ejemplo etapa b)) de aplicar ACl al haluro de metal obtenido en la etapa anterior. Preferiblemente, M es Pb y/o A es $CH_3NH_3^+$.

Según una realización preferida, la etapa b) comprende aplicar y/o depositar una única sal y/o una sal de amonio orgánico estructuralmente definida. Preferiblemente, no se aplica y/o deposita una mezcla de diferentes sales orgánicas. Preferiblemente, esto es válido independientemente de si se depositó una mezcla de

diferentes sales de metal o un único tipo de sales de metal en el método de la invención.

Según una realización, en la etapa a) puede aplicarse una mezcla de M^iX_2 con $M^{ii}X$ o $M^{iii}X_3$, aplicándose preferiblemente dichos M^iX_2 y uno de $M^{ii}X$ y $M^{iii}X_3$ juntos/al mismo tiempo, por ejemplo depositados a partir de la misma disolución. En este caso, M^{ii} y M^{iii} representan cationes monovalentes o trivalentes, que constituirán un dopaje con una sal de metal monovalente o trivalente, respectivamente. En el resultado, pueden obtenerse sales de metal dopadas de tipo n o de tipo p, y finalmente perovskitas.

Según lo mencionado anteriormente, pueden aplicarse dichas dos sales de metal diferentes, que difieren con respecto al metal, pero que tienen, por ejemplo, aniones idénticos. En este caso, se aplican preferiblemente metales que portan diferentes cargas, dando como resultado perovskitas dopadas.

Según una realización, antes de exponer la película aplicada y/o depositada de dicha sal de metal divalente o trivalente (por ejemplo MX_2 o NX_3 , respectivamente) a dicha disolución de sal de amonio orgánico, dicha sal de metal se humedece previamente exponiéndola a un disolvente en ausencia de dicha sal de amonio orgánico. El disolvente usado para humedecer previamente es preferiblemente el mismo que el disolvente en el que se disuelve dicha sal de amonio orgánico tal como se da conocer en otra parte en esta memoria descriptiva, o es por el contrario un disolvente en el que dicha sal de metal no es o no es fácilmente soluble.

La invención comprende la etapa b) de aplicar y/o depositar una sal de amonio orgánico sobre una capa nanoporosa. Si la etapa b) se lleva a cabo después de la etapa a), comprende preferiblemente o consiste esencialmente en la etapa de exponer o poner en contacto la película obtenida en la etapa a) con una disolución que comprende una o más sales de amonio orgánico en un disolvente.

El disolvente para producir la disolución que comprende dicha una o más sales de amonio orgánico se selecciona preferiblemente de disolventes que son buenos disolventes para la sal de amonio orgánico que va a disolverse pero un mal disolvente para la sal de metal divalente o trivalente, en particular MX_2 o NX_3 . El disolvente también es preferiblemente un mal disolvente (no disuelve) para la perovskita resultante.

La una o más sales de metal divalente o trivalente pueden exponerse a o ponerse en contacto con dicha disolución que comprende la sal de amonio orgánico sumergiendo los cristales y/o la sal de metal en dicha disolución. Por ejemplo, la capa

nanoporosa que comprende la capa de sal de metal depositada (por ejemplo MX_2 o NX_3) puede sumergirse en dicha disolución de la sal de amonio orgánico.

Según una realización, dicha película de sal de metal se expone a o se pone en contacto con dicha disolución durante 10 minutos o menos, preferiblemente 5 minutos
5 o menos, incluso más preferiblemente 1 minuto o menos, o durante los periodos de tiempo facilitados en el párrafo a continuación.

Según una realización, dicha perovskita orgánica-inorgánica se forma en el plazo de < 120 s, preferiblemente < 60 s tras la exposición a dicha disolución. Más preferiblemente, dicha perovskita orgánica-inorgánica se forma en el tiempo de < 45 s,
10 preferiblemente de < 30 s tras la exposición a dicha disolución. En el caso de la inmersión, la capa nanoporosa que comprende la capa de sal de metal depositada puede sumergirse en dicha disolución durante los periodos de tiempo indicados anteriormente (< 120 s, etc.). El tiempo de exposición (puesta en contacto, inmersión) se lleva a cabo preferiblemente durante al menos un segundo, más preferiblemente al
15 menos dos segundos.

Sorprendentemente, el método de la invención produce cristales de sal de metal, en particular cristales de MX_2 o NX_3 , y finalmente cristales de perovskita, de tamaños más pequeños, por ejemplo de longitud más corta que la de los cristales respectivos notificados en la técnica anterior. "Tamaño" o "longitud", para el fin de la
20 presente memoria descriptiva, se refieren a la extensión máxima a lo largo de un eje, y se expresa preferiblemente en nanómetros (nm).

Según una realización, el tamaño de los cristales de dicha película de sal de metal y/o de dicha perovskita orgánica-inorgánica obtenidos en el método de la invención son < 50 nm, preferiblemente < 45 nm, más preferiblemente < 40 nm.
25 Todavía más preferiblemente, dichos cristales son < 35 nm, preferiblemente < 30 nm, lo más preferiblemente < 25 nm.

Preferiblemente, la mayoría de los cristales tienen el tamaño indicado, más preferiblemente al menos el 70% de los cristales. Lo más preferiblemente, están sustancial o totalmente ausentes cristales que son más largos que los indicados
30 anteriormente (por ejemplo, > 50 o > 45 nm, etc.), en particular dentro de los poros de dicha capa nanoporosa, pero preferiblemente en la capa de perovskita como un todo.

Según una realización, la capa que comprende dicha perovskita y/o dicha capa que comprende dicho sensibilizador está sustancialmente libre de dicha sal de metal divalente o trivalente. En otras palabras, la conversión en perovskita es completa y se
35 produce en el plazo de los periodos de tiempo indicados anteriormente, por ejemplo en

el tiempo de 25 segundos o 20 segundos. Esto se aplica en particular en el caso de MX_2 puesto en contacto con AX , produciendo la perovskita AMX_3 tal como se describe en otra parte en esta memoria descriptiva.

Según una realización, los cristales formados durante la etapa de aplicar y/o depositar dicha sal de metal divalente o trivalente, MX_2 o NX_3 , respectivamente, comprenden cristales de politipo 2H sobre dicha capa de andamiaje nanoporoso. Además, dichos MX_2 o NX_3 están presentes en forma de y/o contienen cristales adicionales, que son diferentes de dicho politipo 2H. Sorprendentemente, tales otros cristales están ausentes cuando dicha sal de metal se deposita sobre una superficie plana o una superficie que es diferente de la superficie y/o capa nanoestructurada de la invención.

Según una realización, el material de perovskita orgánica-inorgánica que se usa y/o obtiene en la una o más capas de perovskita comprenden preferiblemente una estructura de perovskita de una cualquiera de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V) y/o (VI) a continuación:

$\text{AA}'\text{MX}_4$	(I)
AMX_3	(II)
$\text{AA}'\text{N}_{2/3}\text{X}_4$	(III)
$\text{AN}_{2/3}\text{X}_3$	(IV)
$\text{BN}_{2/3}\text{X}_4$	(V)
BMX_4	(VI)

en las que A' se selecciona independientemente de los mismos cationes orgánicos monovalentes como A , y A y B son tal como se describen en otra parte en esta memoria descriptiva.

En las fórmulas $\text{AA}'\text{N}_{2/3}\text{X}_4$, $\text{AN}_{2/3}\text{X}_3$ y $\text{BN}_{2/3}\text{X}_4$, "2/3" significa que falta cada tercio de catión de metal. En este caso, la perovskita es deficiente en metal.

Preferiblemente, M es Sn^{2+} o Pb^{2+} , más preferiblemente Pb^{2+} . N se selecciona preferiblemente del grupo de Bi^{3+} y Sb^{3+} .

En las perovskitas de fórmulas (I) a (VI), cualquier X (por ejemplo una cualquiera X en X_4) puede seleccionarse independientemente de Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , CN^- y NCO^- . Preferiblemente, X es halógeno, preferiblemente X se selecciona de Br o I .

Según una realización, todos los aniones en " X_3 " y " X_4 " son idénticos.

Según una realización preferida, " X_3 " y " X_4 " contienen al menos dos aniones diferentes.

Según una realización preferida, "X₃" comprende dos o más haluros, en particular dos. Preferiblemente, X₃ es Xⁱ₂Xⁱⁱ, seleccionándose independientemente Xⁱ y Xⁱⁱ de haluros, preferiblemente de Cl⁻, Br⁻ e I⁻. Preferiblemente, "X₃" se selecciona de I₂Cl o I₂Br, que forman las perovskitas AMI₂Cl y AMI₂Br, respectivamente.

5 Según una realización, A y A' son idénticos, dando como resultado perovskita de las fórmulas A₂MX₄, A₂PbX₄, A₂SnX₄, para las fórmulas (I), (VIII) y (IX) (véase a continuación), por ejemplo. Preferiblemente, A y A' son idénticos y todos los X son idénticos.

10 Según una realización preferida, el material de perovskita tiene la estructura seleccionada de una o más de las fórmulas (I) a (III), preferiblemente (II).

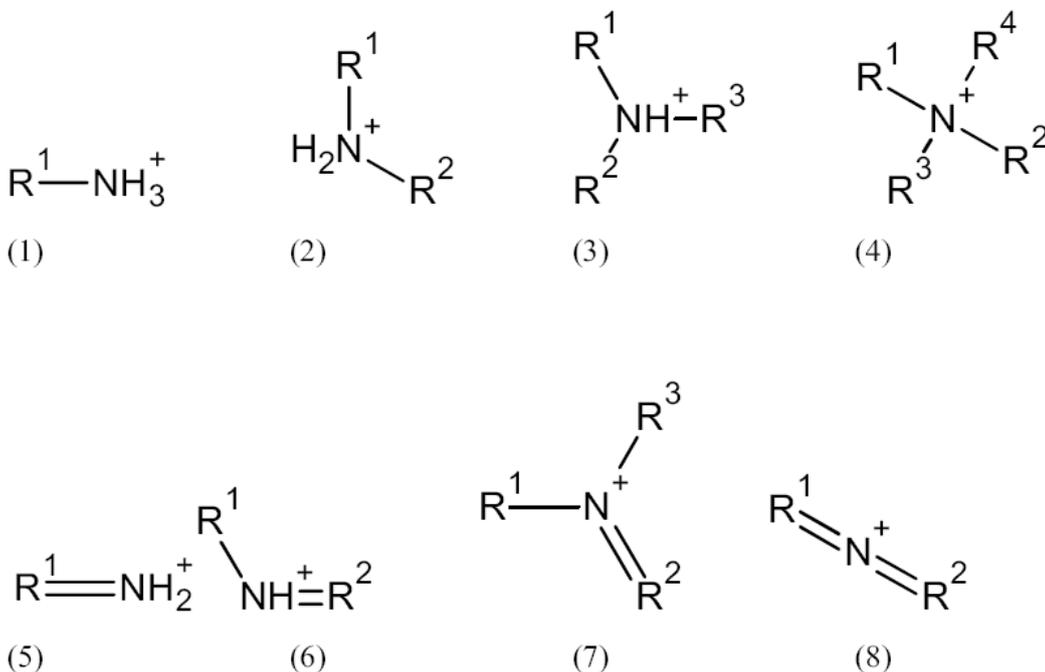
Según una realización preferida, dicha capa de perovskita orgánica-inorgánica comprende una estructura de perovskita de una cualquiera de las fórmulas (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) y (XI) a continuación:

APbX ₃	(V)
ASnX ₃	(VI)
ABiX ₄	(VII)
AA'PbX ₄	(VIII)
AA'SnX ₄	(IX)
BPbX ₄	(X)
B SnX ₄	(XI)

15 en las que A, A', B y X son tal como se definen en otra parte en esta memoria descriptiva. Preferiblemente, X se selecciona preferiblemente de Br⁻ e I⁻, lo más preferiblemente X es I⁻.

Según una realización preferida, dicha capa de perovskita orgánica-inorgánica comprende una estructura de perovskita de las fórmulas (V) a (IX), más preferiblemente (V) y/o (VI) anteriores.

20 Según una realización, A y A', por ejemplo en AX y/o en una cualquiera de las fórmulas (I) a (III), y (V) a (IX), son cationes monovalentes seleccionados independientemente de uno cualquiera de los compuestos de las fórmulas (I) a (8) a continuación:



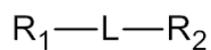
en las que,

uno cualquiera de de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente de sustituyentes orgánicos C1-C15 que comprenden desde 0 hasta 15 heteroátomos.

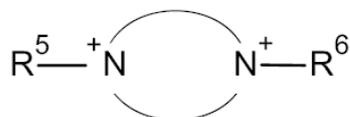
- 5 Según una realización de dicho sustituyente orgánico C1-C15, uno cualquiera, varios o todos los hidrógenos en dicho sustituyente pueden reemplazarse por halógeno y dicho sustituyente orgánico puede comprender hasta quince (15) heteroátomos de N, S u O, y en el que, en uno cualquiera de los compuestos (2) a (8), los dos o más de los sustituyentes presentes (R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , según sea aplicable)
- 10 pueden estar conectados covalentemente entre sí para formar un anillo o sistema de anillos sustituido o no sustituido. Preferiblemente, en una cadena de átomos de dicho sustituyente orgánico C1-C15, cualquier heteroátomo está conectado a al menos un átomo de carbono. Preferiblemente, están ausentes heteroátomos vecinos y/o están ausentes enlaces heteroátomo-heteroátomo en dicho sustituyente orgánico C1-C15
- 15 que comprende desde 0 hasta 15 heteroátomos.

- Según una realización, uno cualquiera de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente de sustituyentes heteroaromáticos o aromáticos C4 a C15 y alifáticos C1 a C15, en los que uno cualquiera, varios o todos los hidrógenos en dicho sustituyente pueden reemplazarse por halógeno y en los que, en uno cualquiera de los
- 20 compuestos (2) a (8), los dos o más de los sustituyentes presentes pueden estar conectados covalentemente entre sí para formar un anillo o sistema de anillos sustituido o no sustituido.

Según una realización, B es un catión bivalente seleccionado de uno cualquiera de los compuestos de fórmulas (9) y (10) a continuación:



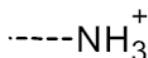
(9)



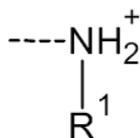
(10)

en las que,

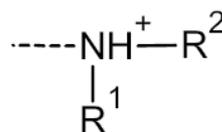
- 5 en el compuesto de fórmula (9), L es una estructura de ligador orgánico que tiene de 1 a 10 carbonos y de 0 a 5 heteroátomos seleccionados de N, S y/u O, en la que uno cualquiera, varios o todos los hidrógenos en dicho L pueden reemplazarse por halógeno;
- en las que uno cualquiera de R_1 y R_2 se selecciona independientemente de uno
- 10 cualquiera de los sustituyentes (20) a (25) a continuación:



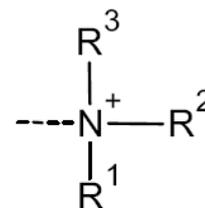
(20)



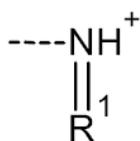
(21)



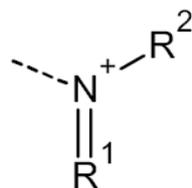
(22)



(23)



(24)



(25)

en las que la línea discontinua en los sustituyentes (20) a (25) representa el enlace mediante el que dicho sustituyente está conectado a la estructura de ligador L;

- en las que R^1 , R^2 y R^3 son independientemente tal como se definieron anteriormente
- 15 con respecto a los compuestos de fórmulas (1) a (8);
- en las que R_1 y R_2 , si son ambos diferentes del sustituyente (20), pueden estar conectados covalentemente entre sí por medio de sus sustituyentes R^1 , R^2 y/o R^3 , según sea aplicable, y en las que uno cualquiera de R^1 , R^2 y R^3 , si está presente, puede estar conectado covalentemente a L o la estructura de anillo del compuesto
- 20 (10), independientemente de si dicho sustituyente está presente en R_1 o R_2 ;

y en las que, en el compuesto de fórmula (10), el círculo que contiene dichos dos átomos de nitrógeno cargados positivamente representa un anillo o sistema de anillos aromático sustituido o no sustituido que comprende de 4 a 15 átomos de carbono y de 2 a 7 heteroátomos, en el que dichos átomos de nitrógeno son heteroátomos de anillo
5 de dicho anillo o sistema de anillos, y en el que el resto de dichos heteroátomos pueden seleccionarse independientemente de N, O y S y en el que R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de H y de sustituyentes tales como R^1 a R^4 . También pueden estar presentes total o parcialmente halógenos que sustituyen a hidrógenos además de y/o independientemente de dichos 2 a 7 heteroátomos.

10 Preferiblemente, si el número de carbonos que están en L es reducido, el número de heteroátomos es más pequeño que el número de carbonos. Preferiblemente, en la estructura de anillo de fórmula (10), el número de heteroátomos del anillo es más pequeño que el número de átomos de carbono.

Según una realización, L es una estructura de ligador alifática, aromática o
15 heteroaromática que tiene desde 1 hasta 10 carbonos.

Preferiblemente, la línea discontinua en los sustituyentes (20) a (25) representa un enlace carbono-nitrógeno, que conecta el átomo de nitrógeno mostrado en el sustituyente con un átomo de carbono del ligador.

Según una realización, en el compuesto de fórmula (9), L es una estructura de
20 ligador orgánica que tiene de 1 a 8 carbonos y desde 0 hasta 4 heteroátomos de N, S y/u O, en la que uno cualquiera, varios o todos los hidrógenos en dicho L pueden reemplazarse por halógeno. Preferiblemente, L es una estructura de ligador alifática, aromática o heteroaromática que tiene de 1 a 8 carbonos, en la que uno cualquiera, varios o todos los hidrógenos en dicho L pueden reemplazarse por halógeno.

25 Según una realización, en el compuesto de fórmula (9), L es una estructura de ligador orgánica que tiene de 1 a 6 carbonos y desde 0 hasta 3 heteroátomos de N, S y/u O, en la que uno cualquiera, varios o todos los hidrógenos en dicho L pueden reemplazarse por halógeno. Preferiblemente, L es una estructura de ligador alifática, aromática o heteroaromática que tiene de 1 a 6 carbonos, en la que uno cualquiera,
30 varios o todos los hidrógenos en dicho L pueden reemplazarse por halógeno.

Según una realización, en el compuesto de fórmula (9), dicho ligador L está libre de cualquier heteroátomo de O o S. Según una realización, L está libre de heteroátomos de N, O y/o S.

Según una realización, en el compuesto de fórmula (10), el círculo que contiene
35 dichos dos átomos de nitrógeno cargados positivamente representa un anillo o sistema

de anillos sustituido o no sustituido que comprende de 4 a 10 átomos de carbono y de 2 a 5 heteroátomos (incluyendo dichos dos átomos de N de anillo).

Según una realización, dicho anillo o sistema de anillos en el compuesto de fórmula (10) está libre de cualquier heteroátomo de O o S. Según una realización, dicho anillo o sistema de anillos en el compuesto de fórmula (10) está libre de cualquier heteroátomo de N, O y/o S adicional, además de dichos dos átomos de N de anillo. Esto no excluye la posibilidad de que se sustituyan hidrógenos por halógenos.

Como entenderá el experto, si un anillo, sustituyente, compuesto o ligador aromático comprende 4 carbonos, comprende al menos 1 heteroátomo de anillo, de modo que proporciona un resto aromático.

Según una realización, uno cualquiera de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de sustituyentes orgánicos C1 a C8 que comprenden desde 0 hasta 4 heteroátomos de N, S y/u O, en los que, independientemente de dichos heteroátomos de N, S u O, uno cualquiera, varios o todos los hidrógenos en dicho sustituyente pueden reemplazarse por halógeno, y en los que dos o más de los sustituyentes presentes en el mismo catión pueden estar conectados covalentemente entre sí para formar un anillo o sistema de anillos de sustituido o no sustituido. Preferiblemente, uno cualquiera de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de sustituyentes alifáticos C1 a C8, heteroaromáticos C4 a C8 y aromáticos C6 a C8, en los que dichos sustituyentes aromáticos y heteroaromáticos pueden estar sustituidos adicionalmente.

Según una realización, uno cualquiera de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de sustituyentes orgánicos C1 a C6 que comprenden desde 0 hasta 3 heteroátomos de N, S y/u O, en los que, independientemente de dichos heteroátomos de N, S u O, uno cualquiera, varios o todos los hidrógenos en dicho sustituyente pueden reemplazarse por halógeno, y en los que dos o más de los sustituyentes presentes en el mismo catión pueden estar conectados covalentemente entre sí para formar un anillo o sistema de anillos sustituido o no sustituido. Preferiblemente, uno cualquiera de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de sustituyentes alifáticos C1 a C6, heteroaromáticos C4 a C6 y aromáticos C6 a C8, en los que dichos sustituyentes aromáticos y heteroaromáticos pueden estar sustituidos adicionalmente.

Según una realización, uno cualquiera de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de sustituyentes alifáticos C1 a C4, preferiblemente C1 a C3 y lo más preferiblemente C1 a C2 en los que uno cualquiera, varios o todos los hidrógenos

en dicho sustituyente pueden reemplazarse por halógeno y en los que dos o más de los sustituyentes presentes en el mismo catión pueden estar conectados covalentemente entre sí para formar un anillo o sistema de anillos sustituido o no sustituido.

5 Según una realización, uno cualquiera de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente de alquilo C1 a C10, alquenilo C2 a C10, alquinilo C2 a C10, heteroarilo C4 a C10 y arilo C6 a C10, en los que dichos alquilo, alquenilo y alquinilo, si comprenden 3 o más carbonos, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, en los que dichos heteroarilo y arilo pueden estar sustituidos o no sustituidos, y en los que
10 varios o todos los hidrógenos en R^1 - R^4 pueden reemplazarse por halógeno.

Según una realización, uno cualquiera de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente de alquilo C1 a C8, alquenilo C2 a C8, alquinilo C2 a C8, heteroarilo C4 a C8 y arilo C6 a C8, en los que dichos alquilo, alquenilo y alquinilo, si comprenden 3 o más carbonos, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, en los que
15 dichos heteroarilo y arilo pueden estar sustituidos o no sustituidos, y en los que varios o todos los hidrógenos en R^1 - R^4 pueden reemplazarse por halógeno.

Según una realización, uno cualquiera de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente de alquilo C1 a C6, alquenilo C2 a C6, alquinilo C2 a C6, heteroarilo C4 a C6 y arilo C6, en los que dichos alquilo, alquenilo y alquinilo, si
20 comprenden 3 o más carbonos, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, en los que dichos heteroarilo y arilo pueden estar sustituidos o no sustituidos, y en los que varios o todos los hidrógenos en R^1 - R^4 pueden reemplazarse por halógeno.

Según una realización, uno cualquiera de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente de alquilo C1 a C4, alquenilo C2 a C4 y alquinilo C2 a C4, en los
25 que dichos alquilo, alquenilo y alquinilo, si comprenden 3 o más carbonos, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y en los que varios o todos los hidrógenos en R^1 - R^4 pueden reemplazarse por halógeno.

Según una realización, uno cualquiera de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente de alquilo C1 a C3, preferiblemente C1 a C2, alquenilo C2 a C3, preferiblemente C2 y alquinilo C2 a C3, preferiblemente C2, en los que dichos alquilo,
30 alquenilo y alquinilo, si comprenden 3 o más carbonos, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y en los que varios o todos los hidrógenos en R^1 - R^4 pueden reemplazarse por halógeno.

Según una realización, uno cualquiera de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona
35 independientemente de alquilo C1 a C4, más preferiblemente C1 a C3 e incluso más

preferiblemente C1 a C2. Lo más preferiblemente, uno cualquiera de R¹, R², R³ y R⁴ son metilo. De nuevo, dicho alquilo puede estar completa o parcialmente halogenado.

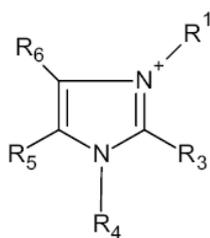
Según una realización, A, A' y B son cationes monovalentes (A, A') y bivalentes (B), respectivamente, seleccionados de anillos C5 a C6 sustituidos y no sustituidos que comprenden uno, dos o más heteroátomos de nitrógeno, en los que uno (para A y A') o dos (para B) de dichos átomos de nitrógeno está(n) cargado(s) positivamente. Pueden seleccionarse sustituyentes de tales anillos de halógeno y de alquilos C1 a C4, alquénilos C2 a C4 y alquínilos C2 a C4 tal como se definió anteriormente, preferiblemente de alquilos C1 a C3, alquénilos C3 y alquínilos C3 tal como se definió anteriormente. Dicho anillo puede comprender heteroátomos adicionales, que pueden seleccionarse de O, N y S. Se muestran a modo de ejemplo cationes orgánicos bivalentes B que comprenden dos átomos de N de anillo cargados positivamente, por ejemplo, mediante el compuesto de fórmula (10) anteriormente. Tales anillos pueden ser por ejemplo aromáticos o alifáticos.

A, A' y B también pueden comprender un sistema de anillos que comprende dos o más anillos, siendo al menos uno de los mismos de anillo C5 a C6 sustituido y no sustituido tal como se definió anteriormente. El círculo trazado elípticamente en el compuesto de fórmula (10) también puede representar un sistema de anillos que comprende, por ejemplo, dos o más anillos, pero preferiblemente dos anillos. Además, si A y/o A' comprende dos anillos, pueden estar presentes heteroátomos de anillo adicionales, que no están preferiblemente cargados, por ejemplo.

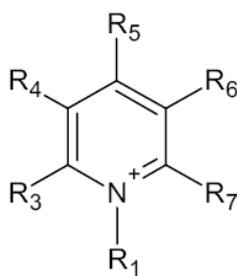
Sin embargo, según una realización, los cationes orgánicos A, A' y B comprenden uno (para A, A'), dos (para B) o más átomo(s) de nitrógeno pero están libres de cualquier O o S, o cualquier otro heteroátomo, con la excepción de halógenos, que pueden sustituir a uno o más átomos de nitrógeno en el catión A y/o B.

A y A' comprenden preferiblemente un átomo de nitrógeno cargado positivamente. B comprende preferiblemente dos átomos de nitrógeno cargados positivamente.

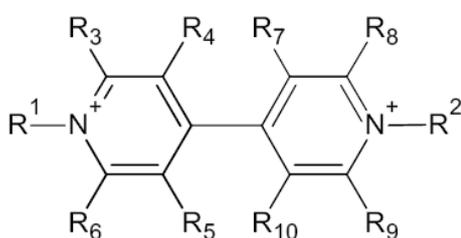
A, A' y B pueden seleccionarse de los anillos o sistemas de anillos a modo de ejemplo de las fórmulas (30) y (31) (para A) y desde (32) hasta (34) (para B) a continuación:



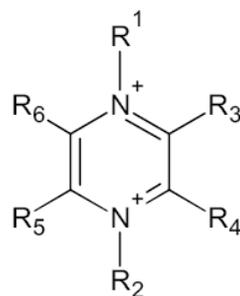
(30)



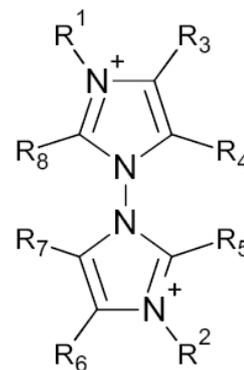
(31)



(32)



(33)



(34)

en las que R^1 y R^2 son, independientemente, tal como se definió anteriormente, y R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 y R_{10} se seleccionan independientemente de H, halógeno y sustituyentes tal como se definió anteriormente para R^1 a R^4 . Preferiblemente, R_3 - R_{10} se seleccionan de H y halógeno, lo más preferiblemente H.

En los cationes orgánicos A, A' y B, pueden reemplazarse hidrógenos por halógenos, tales como F, Cl, I y Br, preferiblemente F o Cl. Se espera que una sustitución de este tipo reduzca las propiedades higroscópicas de la capa o capas de perovskita y, por tanto, pueda proporcionar una opción útil para el fin de la presente memoria descriptiva.

En lo que respecta a las células solares de la invención y los métodos de producción de las mismas, dicha célula solar comprende preferiblemente una capa intermedia seleccionada de (a) un material de transporte de huecos, (b) una capa protectora y (c) un líquido iónico, aplicándose dicha capa intermedia después de obtener dicha capa de perovskita. La capa intermedia se aplica preferiblemente después de y/o sobre la capa de perovskita.

Por "material de transporte de huecos", "material que transporta huecos", "material que transporta cargas", "material de transporte de huecos orgánico" y "material de transporte de huecos inorgánico", y similares, se entiende cualquier material o composición en el que se transportan cargas por movimiento de huecos o electrones (movimiento electrónico) a través de dicho material o composición. Por

tanto, el “material de transporte de huecos” es un material eléctricamente conductor. Tales materiales que transportan huecos, etc., son diferentes de electrolitos. En estos últimos, se transportan cargas por difusión de moléculas.

Según una realización preferida de la célula solar de la invención, dicha capa intermedia comprende un material de transporte de huecos seleccionado de materiales de transporte de huecos orgánicos e inorgánicos.

Según una realización preferida, dicha capa intermedia comprende un material de transporte de huecos orgánico. Preferiblemente, la célula solar de la invención comprende una capa intermedia, en particular un material de transporte de huecos orgánico, situado entre dicha una o más capas de perovskita y un contraelectrodo.

El experto es consciente de una gran variedad de materiales de transporte de huecos orgánicos, tales como los polímeros conductores dados a conocer en otra parte en esta memoria descriptiva. Por ejemplo, en el documento WO2007107961, se da a conocer un conductor de huecos orgánico líquido y no líquido, que puede usarse para el fin de la presente invención. Además, en el documento EP 1160888 y otras publicaciones se dan a conocer materiales de transporte de huecos orgánicos (“agente eléctricamente conductor orgánico”).

Materiales de transporte de huecos orgánicos preferidos para el fin de la presente invención son espiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis-N,N-di-p-metoxifenilamina-9,9'-espirobifluoreno) y derivados de PTAA (poli(triarilamina)) tales como (poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amina]) o (poli[bis(4-fenil)(4-butilfenil)amina]). El documento US 2012/0017995, que da a conocer materiales de transporte huecos adicionales, se incorpora completamente en el presente documento como referencia.

Se indica que el término “orgánico” en las expresiones “material de transporte de huecos orgánico”, “capa de transporte de huecos orgánica”, “material de transporte de cargas orgánico” y similares no excluye la presencia de componentes adicionales. Pueden seleccionarse componentes adicionales de (a) uno o más dopantes, (b) uno o más disolventes, (c) uno o más otros aditivos tales como compuestos iónicos, y (d) combinaciones de los componentes mencionados anteriormente, por ejemplo. En el material de transporte de cargas orgánico, tales componentes adicionales pueden estar presentes en cantidades del 0-30% en peso, el 0-20% en peso, el 0-10% en peso, lo más preferiblemente el 0-5% en peso.

Ejemplos de compuestos iónicos que pueden estar presentes en materiales de transporte de huecos orgánicos son TBAPF₆, NaCF₃SO₃, LiCF₃SO₃, LiClO₄ y Li[(CF₃SO₂)₂N].

Ejemplos de otros compuestos que pueden estar presentes en materiales de transporte de huecos orgánicos son aminas, 4-terc-butilpiridina, 4-nonil-piridina, imidazol, N-metilbencimidazol, por ejemplo.

Según otra realización, la capa intermedia comprende y/o consiste esencialmente en un material de transporte de huecos inorgánico. Una amplia variedad de materiales de transporte de huecos inorgánicos está disponible comercialmente. Ejemplos no limitativos de materiales de transporte de huecos inorgánicos son CuNCS, CuI, MoO₃ y WO₃. El material de transporte de huecos inorgánico puede estar dopado o no.

10 Según una realización, la capa intermedia, por ejemplo dicho material de transporte de huecos orgánico o inorgánico, elimina huecos del material de perovskita y/o proporciona nuevos electrones desde el contraelectrodo hasta el sensibilizador. En otros términos, el material de transporte de huecos transporta electrones desde el contraelectrodo hasta la capa de material de perovskita.

15 La capa intermedia puede comprender y/o consistir esencialmente en una capa protectora. Según una realización, la capa protectora comprende preferiblemente un óxido de metal. En particular, la capa protectora puede comprender o consistir esencialmente en un material seleccionado de óxido de Mg, óxido de Hf, óxido de Ga, óxido de In, óxido de Nb, óxido de Ti, óxido de Ta, óxido de Y y óxido de Zr. Óxido de
20 Ga es un material preferido para dicha capa protectora. La capa protectora tiene preferiblemente un grosor de no más de 5 nm, preferiblemente de 4 nm o menos, incluso más preferiblemente de 3 nm o menos y lo más preferiblemente de 2 nm o menos. Según realizaciones preferidas, la capa protectora tiene un grosor de 1,5 nm o menos, e incluso 1 nm o menos. Dicha “capa protectora” de metal es preferiblemente
25 una “capa tampón”.

Según una realización de la célula solar y/o heterounión de la invención, dicha capa protectora se proporciona por deposición de capas atómicas (ALD). Por ejemplo, se depositan de 2 a 7 capas mediante ALD de modo que se proporciona dicha capa protectora. Por consiguiente, dicha capa protectora son preferiblemente múltiples
30 capas de óxido de metal.

Según una realización, la capa protectora es tal como se da a conocer en la solicitud internacional PCT/1132011/055550, presentada el 8 de diciembre de 2011, que se incorpora completamente en el presente documento como referencia.

Según otra realización, la capa intermedia está ausente y dicho contraelectrodo y/o capa de metal está en contacto directo con dicha capa de perovskita y/o no está separada por ninguna capa o medio adicional de dicha capa de perovskita.

El contraelectrodo recubre la capa de perovskita orgánica-inorgánica o, si está presente, la capa intermedia hacia el interior de la célula. El contraelectrodo puede formar la capa más externa y por tanto una de las superficies externas de la célula. También es posible que esté presente un sustrato o capa de soporte sobre un lado del contraelectrodo.

El contraelectrodo comprende generalmente un material catalíticamente activo, adecuado para proporcionar electrones y/o rellenar huecos hacia el interior del dispositivo. El contraelectrodo, por ejemplo, puede comprender uno o más materiales seleccionados de (el grupo que consiste en) Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, C, polímero conductor, óxido conductor tal como óxido de estaño dopado con indio (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, óxido de estaño, óxido de estaño dopado con antimonio (ATO), SrGeO₃ y una combinación de dos o más de los mencionados anteriormente, por ejemplo. Pueden seleccionarse polímeros conductores de polímeros que comprenden polianilina, polipirrol, politiofeno, polibenceno, polietilendioxitiofeno, polipropilendioxitiofeno, poliacetileno, y combinaciones de dos o más de los mencionados anteriormente, por ejemplo. Tales polímeros conductores pueden usarse como materiales de transporte de huecos.

El contraelectrodo puede aplicarse tal como es convencional, por ejemplo mediante evaporación térmica del material de contraelectrodo sobre la capa de perovskita o sobre la capa intermedia, si está presente.

El contraelectrodo se conecta preferiblemente a un colector de corriente, que entonces se conecta al circuito externo. Tal como se detalla con respecto al primer lado del dispositivo, un soporte conductor tal como plástico o vidrio conductor puede conectarse eléctricamente al contraelectrodo en el segundo lado.

La célula solar de la invención es preferiblemente una célula solar en estado sólido.

La célula solar de la invención es preferiblemente una célula solar sensibilizada, tal como una célula solar sensibilizada por colorante (DSC), en la que dicha perovskita orgánica-inorgánica es y/o funciona como colorante y/o sensibilizador.

Según una realización, una célula solar según una realización de la invención presenta una eficacia de conversión de potencia (PCE) de $\geq 13,5\%$, preferiblemente de $\geq 14\%$, más preferiblemente de $\geq 14,5\%$ y lo más preferiblemente de $\geq 15\%$,

cuando se expone a luz AM 1,5G. Preferiblemente, la PCE es de $\geq 14,2\%$, $\geq 14,4\%$, $\geq 14,6\%$, $\geq 14,8\%$. La PCE se determina preferiblemente tal como se da a conocer en los ejemplos y en las condiciones especificadas en los mismos.

El fotoánodo y/o electrodo de trabajo de la célula solar de la invención puede formarse por la capa nanoporosa, opcionalmente junto con la capa de perovskita. Según una realización, el fotoánodo y/o electrodo de trabajo está formado por la perovskita. Esto se aplica, por ejemplo, si la capa nanoporosa no es un semiconductor y/o no es conductora, sino que cumple exclusivamente una función de aumento de superficie y/o una función de soporte estructural para la perovskita. En este caso, la capa de perovskita también está preferiblemente en contacto físico directo con dicha subcapa y/o está en contacto eléctrico con dicho colector de corriente.

Las figuras 7 A y B muestran a modo de ejemplo las células solares 1 y 1.1. Las mismas capas tienen los mismos números de referencia.

En la célula solar mostrada en la figura 7A, el número de referencia 2 representa un colector de corriente y/o una capa conductora. Un lado de dicho colector de corriente 2 está orientado hacia la parte inferior y/o el exterior de la célula y por tanto forma un primer lado 7 de la célula solar. La capa nanoporosa 3 está prevista sobre dicho colector de corriente 2. El número de referencia 4 representa la capa de perovskita, que está en contacto directo con y/o sobre la capa nanoporosa 3. El contraelectrodo 6, que puede prepararse a modo de ejemplo a partir de un metal, proporciona el lado superior o segundo 8 de la célula solar, orientado hacia el exterior de la célula. Hacia el interior, el contraelectrodo 6 está en contacto directo con la capa de perovskita 4. Está ausente una capa intermedia 5 en la célula solar mostrada en la figura 7 A. La capa de perovskita 4 sirve como sensibilizador y/o como material de transporte de huecos. Tras la iluminación, se excitan electrones en la capa de perovskita y se inyectan en el material semiconductor de la capa nanoporosa 3. Desde allí, los electrones se empujan mediante el colector de corriente 2 hasta un circuito externo (no mostrado). Se toman nuevos electrones del circuito externo (no mostrado) conectado al contraelectrodo 6, que inyecta los electrones en la capa de perovskita 4, cerrando de ese modo el circuito eléctrico.

La célula solar 1.1 mostrada en la figura 7B comprende una capa de soporte transparente 12, que forma una capa de soporte conductora 13 junto con el colector de corriente 2. Están presentes una subcapa 10 y una capa intermedia 5. La capa intermedia comprende preferiblemente un material de transporte de huecos orgánico.

En una realización a modo de ejemplo, la invención se basa en la deposición de PbI_2 mediante procesamiento en disolución sobre el andamiaje de óxido nanocrystalino en una primera etapa y la posterior transformación del PbI_2 en el pigmento de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanoscópico deseado poniéndolo en contacto con una disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en un disolvente que no disuelve fácilmente el PbI_2 .

Se encuentra que la reacción se produce en el plazo de unos segundos y permite tener un control mucho mejor sobre la morfología de la perovskita en comparación con la ruta empleada anteriormente. Este método se emplea para la fabricación de células solares sensibilizadas con perovskita. El uso de este nuevo procedimiento no sólo da como resultado una excelente reproducibilidad del rendimiento de dispositivos fotovoltaicos, sino que también permite alcanzar un rendimiento estable y un nuevo récord de PCE del 15,0% usando espiro-MeOTAD como transportador de huecos.

La presente invención se ilustrará ahora adicionalmente por medio de ejemplos. Estos ejemplos no limitan el alcance de esta invención, que se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos:

Preparación de materiales nanocompuestos de perovskita

Se prepararon las películas de TiO_2 (anatasa) mesoporosas mediante recubrimiento por centrifugación de una disolución de partículas de TiO_2 (anatasa) coloidales sobre una subcapa de TiO_2 compacta de 30 nm de grosor. Se depositó esta última mediante pirólisis por pulverización en aerosol sobre un sustrato de vidrio recubierto con óxido conductor transparente (TCO) que actúa como contacto frontal eléctrico de la célula solar. Entonces se introdujo PbI_2 en los nanoporos de TiO_2 mediante recubrimiento por centrifugación usando una disolución 1,0 M en DMF mantenida a 70°C. Usando una concentración de PbI_2 alta de este tipo, es crítico obtener la alta carga de las películas de TiO_2 mesoporosas requeridas para producir células solares de rendimiento superior. Se proporcionan detalles experimentales adicionales en la sección de métodos.

La figura 1a presenta una fotografía de MEB de la sección transversal de la película así preparada. La ausencia de cualquier cristal de PbI_2 que sobresalga de la superficie de la capa de anatasa mesoporosa muestra que el método de infiltración conduce a una estructura en la que el PbI_2 está contenido completamente dentro de los nanoporos de la película de TiO_2 . Se encuentra que el material compuesto

resultante tiene aproximadamente la misma absorbancia óptica que la de una película de PbI_2 compacta de 200 nm de grosor y se estima a partir de las mediciones ópticas y la porosidad de película conocida del 70% que la fracción del espacio poroso en la película de anatasa mesoscópica ocupada por nanocristales de yoduro de plomo es de aproximadamente el 60%.

Al sumergir la película de material compuesto de $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$ en una disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol (10 mg ml^{-1}), cambia instantáneamente su color de amarillo a marrón oscuro, lo que indica la formación de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Se monitorizó la dinámica de la reacción de inserción mediante emisión y absorción óptica así como espectroscopía de difracción de rayos X (XRD). La figura 1b muestra que el crecimiento temporal de la absorción de perovskita a 550 nm es prácticamente completo unos cuantos segundos tras la exposición de la película de TiO_2 cargada con PbI_2 a la disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Un pequeño aumento adicional de la absorbancia que se produce en una escala de tiempo de 100 s que contribuye sólo en un pequeño porcentaje al aumento total de la señal se atribuye a cambios morfológicos que producen una dispersión de luz potenciada. La conversión va acompañada por una extinción de la emisión de PbI_2 a 425 nm (figura 1c) y un aumento concomitante de la luminiscencia de perovskita a 775 nm (figura 1d). Esta última emisión pasa a través de un máximo que disminuye hasta un valor estacionario. Esta disminución surge de la autoabsorción de la luminiscencia por la perovskita formada durante la reacción de inserción. Se ajustaron las trazas a una función biexponencial produciendo los tiempos de decaimiento insertados en la figura. Obsérvese que el aumento de la intensidad de emisión antes de la extinción en la figura 1c es un artefacto óptico que surge de la apertura del compartimento de muestras para la adición de la disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$.

Las curvas de color verde y rojo en la figura 1e muestran los espectros de difracción de polvo de rayos X medidos antes y tras poner en contacto la película de material nanocompuesto de $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$ con la disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, respectivamente. Para comparación, se recubrió por centrifugación el PbI_2 también sobre un sustrato de vidrio plano y se expuso la película resultante de la misma manera a una disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ como el material nanocompuesto de $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$. A partir de una comparación con datos de la bibliografía, el PbI_2 depositado mediante recubrimiento por centrifugación a partir de una disolución en DMF cristaliza en la forma del politipo 2H hexagonal, la modificación de PbI_2 más común.²⁰ Además, los resultados muestran que sobre un sustrato de vidrio plano crecen cristales en una orientación preferente a lo largo del eje c, de ahí la aparición de sólo cuatro picos de difracción que

corresponden a los planos reticulares (001), (002), (003) y (004) (curva de color negro, figura 1e). Para el PbI_2 cargado sobre una película de TiO_2 mesoporosa (curva de color verde, figura 1e), se encuentran tres picos de difracción adicionales que no se originan a partir de TiO_2 , lo que sugiere que el andamiaje de anatasa induce una orientación diferente para el crecimiento de cristales de PbI_2 . Sólo los picos marcados como (2) y (3) en la figura 1e pueden atribuirse a los planos reticulares (110) y (111) del politipo 2H. El pico (1) se asigna a una variante de PbI_2 diferente cuya identificación está fuera del alcance de este informe en vista del gran número de politipos que se han notificado para PbI_2 .²¹

10 Durante la reacción de inserción, se observa la aparición de una serie de picos de difracción nuevos que concuerdan bien con los datos de la bibliografía de la fase tetragonal de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.²² Sin embargo, cuando se deposita PbI_2 sobre una película plana (curva de color azul, figura 1e), la conversión en perovskita tras la puesta en contacto con la disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ es incompleta, estando presente una gran cantidad de PbI_2 sin reaccionar incluso tras un tiempo de inmersión de 45 minutos. Esto concuerda con la observaciones de Liang *et al.*²³, que notificaron que la intercalación de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ apenas avanzaba más allá de la superficie de películas de PbI_2 delgadas, requiriendo la transformación completa de la estructura de cristal varias horas. La advertencia de tales tiempos de conversión largos es que la perovskita se disuelve en la disolución de yoduro de metilamonio a lo largo de periodos más largos, restringiendo el tiempo de exposición y dificultando la transformación.

En llamativo contraste con el comportamiento de películas delgadas de yoduro de plomo depositadas sobre un soporte plano, la conversión de nanocristales de PbI_2 en la película de titania mesoporosa es prácticamente completa en una escala de tiempo de segundos tal como resulta evidente a partir de la desaparición inmediata de su pico de difracción más intenso (001) y la aparición concomitante de las reflexiones de XRD para la perovskita tetragonal. Cuando los cristales de PbI_2 están contenidos dentro del andamiaje de TiO_2 mesoporoso, su crecimiento está limitado a aprox. 22 nm por el tamaño de poro del huésped. De manera importante, se encuentra que la limitación de los cristales de PbI_2 a tal tamaño pequeño potencia drásticamente su tasa de conversión en la perovskita, que es completa en el plazo de unos cuantos segundos de la puesta en contacto con la disolución de yoduro de metilamonio. Por otro lado, cuando se deposita sobre una superficie plana, se forman unidades cristalinas de PbI_2 más grandes en el intervalo de tamaño de 50-200 nm tal como se muestra mediante las fotografías de MEB presentadas en las figuras 5 (e/f). La figura 5

también muestra que se forman cristales grandes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con una gran distribución de tamaño cuando se deposita la perovskita en una única etapa a partir de una disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbI_2 en GBL o DMF.

Específicamente, las figuras 5 A-D) muestran $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ depositada mediante recubrimiento por centrifugación sobre un sustrato de vidrio de óxido de estaño dopado con flúor usando una disolución mixta de PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (razón molar 1:1) en disolvente de A, B) γ -butirolactona (GBL) o C, D) N,N-dimetilformamida (DMF). En ambos casos, la cobertura de superficie es baja y se expone el FTO desnudo. En las figuras E, F) se obtiene $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ usando el método de deposición secuencial. El tiempo de inmersión de la película de PbI_2 en la disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/2$ -propanol fue de 30 s. En comparación con el método de una única etapa, la deposición secuencial produce unidades cristalinas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mucho más pequeñas y una cobertura completa de la superficie de FTO.

Un hallazgo clave del presente trabajo es que el confinamiento del PbI_2 dentro de la red nanoporosa de la película de TiO_2 facilita enormemente su conversión en el pigmento de perovskita. Además, el andamiaje mesoporoso del huésped fuerza a la perovskita a adaptarse a una nanomorfología similar como el precursor de PbI_2 . Tal como se mostrará a continuación, tales nanoestructuras de materiales compuestos son muy eficaces en la recogida de luz solar y su conversión en energía eléctrica, abriendo una nueva ruta para producir células solares con estabilidad y rendimiento fotovoltaico excelentes.

Rendimiento fotovoltaico

Se usó la técnica de deposición secuencial para fabricar células solares mesoscópicas empleando el derivado de triarilamina espiro-MeOTAD como material de transporte de huecos (HTM). La figura 2 muestra una imagen de MEB de la sección transversal de un dispositivo típico. La película de TiO_2 mesoporosa tenía un grosor optimizado de aproximadamente 350 nm y se infiltró con los nanocristales de perovskita usando el procedimiento de dos etapas mencionado anteriormente. Se depositó posteriormente el HTM mediante recubrimiento por centrifugación. Penetra en el volumen de poro disponible restante y forma un recubrimiento de 100 nm de grosor sobre la parte superior de la estructura del material compuesto. Se evaporó a vacío térmicamente una capa de oro delgada a vacío sobre el HTM formando el contacto posterior del dispositivo.

Se midieron las características de corriente-voltaje de las células solares bajo irradiación de masa de aire (AM) simulada 1,5 global (G) y en la oscuridad. La figura 3a muestra curvas JV medidas a una intensidad de luz de $95,6 \text{ mW cm}^{-2}$ para un dispositivo típico. A partir de esto se deducen valores para la fotocorriente de cortocircuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y el factor de relleno (FF) de 17,1 mA cm^{-2} , 992 mV y 0,73, respectivamente, produciendo una PCE del 12,9% (tabla 1). Se muestran en la tabla 2 datos estadísticos sobre un lote más grande de diez dispositivos fotovoltaicos. A partir del valor de PCE promedio del $12,0 \pm 0,5\%$ y la desviación estándar pequeña, se infiere que pueden producirse productos fotovoltaicos con un rendimiento excelente y una reproducibilidad alta empleando el nuevo método notificado en el presente documento.

La figura 3b muestra el espectro de eficacia de conversión de fotón incidente en electrón (IPCE) o eficacia cuántica externa (EQE) para la célula de perovskita. La generación de fotocorriente comienza a 800 nm de acuerdo con el hueco de banda de la $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, que alcanza valores pico de más del 90% en la región de color azul del espectro. Al integrar el solapamiento del espectro de IPCE con el flujo de fotones solares AM 1,5G, se produce una densidad de corriente de $18,4 \text{ mA cm}^{-2}$, que concuerda excelentemente con la densidad de fotocorriente medida, extrapolada a $17,9 \text{ mA cm}^{-2}$ a la intensidad solar convencional AM 1,5 de 100 mW cm^{-2} . Esto confirma que cualquier desajuste entre la luz solar simulada y la AM 1,5G convencional es insignificamente pequeño. La comparación con la absorbancia o eficacia de recogida de luz (LHE) representada en la figura 3e revela que los valores de IPCE bajos en el intervalo de 600 a 800 nm resultan de la absorción más pequeña de la perovskita en esta región espectral. Esto también se refleja en el espectro de la eficacia cuántica interna (IQE) o eficacia de conversión de fotón absorbido en electrón (APCE) que puede deducirse a partir de IPCE y LHE y que se muestra en la figura 3d. El espectro de APCE presenta valores por encima del 90% a lo largo de toda la región visible sin corrección para pérdidas por reflexión, lo que indica que el dispositivo logra un rendimiento cuántico cercano a la unidad para la generación y recogida de portadores de carga.

En un intento para aumentar la carga del absorbedor de perovskita sobre la estructura de TiO_2 y obviar la falta de absorción en la región de color rojo del espectro, se modificaron ligeramente las condiciones para la deposición del precursor de PbI_2 así como la reacción de transformación. Se proporcionan detalles en la sección experimental. Las características de JV de una célula destacada que se fabricó de

esta manera se representan en la figura 4. A partir de estos datos, se deducen valores de 20,0 mA cm⁻², 993 mV y 0,73 para J_{sc}, V_{oc}, y FF, respectivamente, produciendo una PCE del 15,0% medida a una intensidad de luz de 96,4 mW cm⁻². Hasta donde saben los inventores, esta es la eficacia de conversión de potencia más alta notificada hasta
5 ahora para células solares inorgánicas-orgánicas híbridas u orgánicas y cualquier dispositivo fotovoltaico procesado en disolución. En comparación con los datos mostrados en la figura 3a, el dispositivo se beneficia de una fotocorriente significativamente superior que se atribuye a la carga superior de la película de titania porosa con el pigmento de perovskita que mejora la respuesta al color rojo de la
10 célula.

Estabilidad a largo plazo

Con el fin de someter a prueba la estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos a
15 base de perovskita preparados usando el procedimiento mencionado anteriormente, se sometió una célula sellada a absorción de luz a largo plazo a una intensidad de luz de aprox. 100 mW cm⁻² y 45°C. Se encapsuló el dispositivo en argón y se mantuvo en condiciones de funcionamiento óptimas durante el envejecimiento usando seguimiento de punto de potencia máxima (MPP). Se encuentra una estabilidad a largo plazo muy
20 prometedora ya que el dispositivo fotovoltaico mantiene más del 80% de su PCE inicial tras un periodo de 500 h. Incluso de manera más importante, no se observa ningún cambio en la fotocorriente de cortocircuito, lo que indica que no hay fotodegradación del colector de luz de perovskita. Por tanto, la disminución en PCE se debe sólo a una
25 disminución en tanto el potencial de circuito abierto como el FF, mientras que la forma similar de ambos decaimientos sugiere que están vinculados ambos al mismo mecanismo de degradación. El cambio en estos dos parámetros se debe a una disminución en la resistencia en derivación tal como resulta evidente a partir de la figura 6 en la que se muestran las curvas JV del dispositivo antes y después del
procedimiento de envejecimiento.

30

Conclusiones

En conclusión, el método de deposición secuencial para la fabricación de células solares mesoscópicas sensibilizadas con perovskita presentado en el presente documento proporciona un medio para lograr un rendimiento fotovoltaico excelente
35 con alta reproducibilidad. La eficacia de conversión de potencia del 15% lograda con el

mejor dispositivo es un nuevo récord para dispositivos fotovoltaicos procesados en disolución y células solares inorgánicas-orgánicas híbridas u orgánicas en general. Los hallazgos permiten completamente nuevas rutas para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos a base de perovskita ya que cualquier estructura de haluro de metal preformada puede convertirse en la perovskita deseada mediante esta reacción de inserción sencilla. Un hallazgo clave de la investigación es que la tasa de conversión se potencia enormemente confinando el haluro de metal dentro de los nanoporos del huésped de óxido de metal que actúa como andamiaje. Las células solares que se fabricaron usando este procedimiento muestran no sólo un rendimiento excelente sino que también muestran una estabilidad a largo plazo muy prometedora en condiciones de prueba prolongadas, lo que da esperanzas de que esta nueva clase de células solares mesoscópicas encuentren aplicaciones extendidas.

RESUMEN DE LOS MÉTODOS:

Fabricación del dispositivo. Se recubrieron sustratos de vidrio de TCO impresos con una capa compacta de TiO_2 mediante pirólisis por pulverización en aerosol. Entonces se depositó una capa de TiO_2 mesoporosa de 350 nm de grosor compuesta por partículas de 20 nm de tamaño mediante recubrimiento por centrifugación. Se infiltraron las películas de TiO_2 mesoporosas con PbI_2 mediante recubrimiento por centrifugación de una disolución de PbI_2 1,0 M en DMF que se mantuvo a 70°C y se secó posteriormente a 70°C durante 30 min. Para formar la perovskita, se sumergieron las películas en una disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol (10 mg ml^{-1}) durante 20 s, se aclaró con 2-propanol y se secó a 70°C durante 30 min. Entonces se depositó el material que transporta huecos mediante recubrimiento por centrifugación de una disolución de espiro-MeOTAD, 4-terc-butilpiridina, bis(trifluorometilsulfonil)imiduro de litio y tris(bis(trifluorometilsulfonil)imiduro) de tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-terc-butilpiridin)cobalto (III) en clorobenceno. Se evaporaron térmicamente 80 nm de oro sobre la parte superior del dispositivo para formar el contacto posterior. Para la fabricación del dispositivo destacado, se usaron condiciones ligeramente modificadas: En primer lugar, se depositó por centrifugación PbI_2 durante 5 s en lugar de de 90 s y, en segundo lugar, se sometieron las muestras a un “humedecimiento previo” mediante inmersión en 2-propanol durante 1-2 s antes de la inmersión en la disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/2\text{-propanol}$.

Caracterización del dispositivo. Se registraron las características de corriente-voltaje aplicando un sesgo de potencial externo a la célula mientras se registraba la

fotocorriente generada con un multímetro digital. Se llevaron a cabo todas las mediciones usando una apertura de metal de $0,285 \text{ cm}^2$ para definir el área activa del dispositivo.

Estabilidad a largo plazo. Se sellaron dispositivos en argón usando un polímero de fusión en caliente y se sometieron a absorción de luz constante a aproximadamente 100 mW cm^{-2} . La fuente de luz fue una serie de LED de color blanco. Durante las pruebas, se mantuvieron los dispositivos a su punto de potencia máxima (MPP) mediante control electrónico y una temperatura de aproximadamente 45°C . Se registraron automáticamente curvas JV cada 2 horas.

Espectroscopía óptica. Se depositaron películas de TiO_2 mesoporosas sobre portaobjetos de vidrio microscópicos y se infiltraron con PbI_2 siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente. Se colocaron entonces las muestras verticalmente en una cubeta de 10 mm de longitud de recorrido. Entonces se inyectó rápidamente una disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol en la cubeta mientras se monitorizaba o bien la fotoluminiscencia o bien la transmisión óptica.

TABLAS:

Tabla 1. Rendimiento FV a intensidades de luz diferentes.

Intensidad	J_{sc}	V_{oc}	FF	PCE
$mW \text{ cm}^{-2}$	$mA \text{ cm}^{-2}$	mV	-	%
9,3	1,7	901	0,77	12,6
49,8	8,9	973	0,75	13,0
95,6	17,1	992	0,73	12,9

Tabla 2. Extensión experimental del rendimiento FV.

Célula	V_{oc}	J_{sc}	FF	PCE
-	mV	$mA \text{ cm}^{-2}$	-	%
1	990	17,8	0,70	12,2
2	996	17,7	0,72	12,6
3	971	17,1	0,71	11,7
4	992	17,9	0,73	12,9
5	978	16,3	0,71	11,4
6	962	16,9	0,73	11,9
7	972	18,1	0,68	12,0
8	986	17,4	0,71	12,2
9	963	17,5	0,69	11,5
10	959	17,6	0,66	11,2
Promedio	977 ± 14	$17,4 \pm 0,5$	$0,70 \pm 0,02$	$12,0 \pm 0,5$

20

SECCIÓN DE MÉTODOS:

Materiales. A menos que se establezca lo contrario, se adquirieron todos los materiales de Sigma-Aldrich (Suiza) o Acros Organics (Bélgica) y se usaron tal como se recibieron. Se adquirió espiro-MeOTAD de Merck KGaA (Alemania). Se sintetizó

5 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ según un procedimiento notificado.¹¹

Fabricación del dispositivo. En primer lugar, se limpiaron sustratos de vidrio recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) impresos con láser (Tec 15, Pilkington) mediante ultrasonificación en una disolución de lavado acuosa, alcalina, se aclararon con agua desionizada, etanol y acetona y se sometieron a un tratamiento

10 con O_3/UV durante 30 min. Entonces se depositó una capa compacta de TiO_2 de 20-40 nm de grosor sobre los sustratos mediante pirólisis por pulverización en aerosol a 450°C usando una disolución de bis(acetilacetonato) de diisopropóxido de titanio comercial (al 30% en 2-propanol, Sigma-Aldrich) diluida en etanol (1:39, razón en volumen) como precursor y oxígeno como gas portador. Tras enfriar hasta temperatura

15 ambiente, se trataron entonces los sustratos en una disolución acuosa 0,02 M de TiCl_4 durante 30 min. a 70°C , se lavaron con agua desionizada y se secaron a 500°C durante 20 min. Se depositó la capa de TiO_2 mesoporosa compuesta por partículas de 20 nm de tamaño mediante recubrimiento por centrifugación a 5000 rpm durante 30 s usando una pasta de TiO_2 comercial (Dyesol 18NRT, Dyesol), diluida en etanol (2:7,

20 razón en peso). Tras secar a 125°C , se calentaron gradualmente las películas de TiO_2 hasta 500°C , se hornearon a esta temperatura durante 15 min. y se enfriaron hasta temperatura ambiente. Antes de su uso, se secaron de nuevo las películas a 500°C durante 30 min. Se disolvió PbI_2 en N,N-dimetilformamida con agitación vigorosa y se mantuvo la disolución a 70°C durante la deposición. Se infiltraron entonces las

25 películas de TiO_2 mesoporosas con PbI_2 mediante recubrimiento por centrifugación con una disolución de PbI_2 1,0 M a 6500 rpm durante 90 s y se secaron a 70°C durante 30 min. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se sumergieron las películas en una disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol (10 mg ml^{-1}) durante 20 s, se aclararon con 2-propanol y se secaron a 70°C durante 30 min. Entonces se depositó el material que

30 transporta huecos mediante recubrimiento por centrifugación a 4000 rpm durante 30 s. Se preparó la formulación de recubrimiento por centrifugación disolviendo 72,3 mg de (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9-espirobifluoreno) (espiro-MeOTAD), 28,8 μl 4-terc-butilpiridina (TBP), 17,5 μl de una disolución madre de bis(trifluorometilsulfonil)imiduro de litio (LiTFSI) 520 mg ml^{-1} en acetonitrilo y 29 μl de

35 una disolución madre de tris(bis(trifluorometilsulfonil)imiduro) de tris(2-(1H-pirazol-1-il)-

4-terc-butilpiridina)cobalto (III) 300 mg ml⁻¹ en acetonitrilo en 1 ml de clorobenceno. Finalmente, se evaporaron térmicamente 80 nm de oro sobre la parte superior del dispositivo para formar el contacto posterior. Se llevó a cabo la fabricación del dispositivo en condiciones atmosféricas controladas y una humedad del < 1%. Para la
5 fabricación del dispositivo destacado que presenta una PCE del 15%, se usaron condiciones ligeramente modificadas: En primer lugar, se depositó por centrifugación Pbl₂ a 6500 rpm durante 5 s. En segundo lugar, se sometieron las muestras a un “humedecimiento previo” mediante inmersión en 2-propanol durante 1-2 s antes de la inmersión en la disolución de CH₃NH₃I/2-propanol.

10 **Caracterización de dispositivo.** Se registraron las características de corriente-voltaje aplicando un sesgo de potencial externo a la célula mientras se registraba la fotocorriente generada con un multímetro digital (Keithley modelo 2400). La fuente de luz fue una lámpara de xenón de 450 W (Oriol) equipada con un filtro de luz solar Schott K 113 Tempax (Praezisions Glas & Optik GmbH) con el fin de ajustar el
15 espectro de emisión de la lámpara a la AM 1,5G convencional. Se registraron los espectros de eficacia de conversión fotón incidente en electrón (IPCE) como función de la longitud de onda bajo un sesgo de luz blanca constante de aproximadamente 5 mW/cm² suministrada por una serie de LED blancos. Se enfocó el haz de excitación procedente de una lámpara de xenón de 300 W (ILC Technology) a través de un
20 monocromador doble Gemini-180 (Jobin Yvon Ltd.) y se interrumpió a aproximadamente 2 Hz. Se registró la señal usando un amplificador modelo SR830 DSP Lock-In (Stanford Research Systems). Se llevaron a cabo todas las mediciones usando una apertura de metal no reflector de 0,285 cm² para definir el área activa del dispositivo y evitar la dispersión de luz a través de los lados.

25 **Estabilidad a largo plazo.** Para pruebas de estabilidad a largo plazo, se sellaron los dispositivos en argón usando un polímero de fusión en caliente de 50 μ m de grosor y un cubreobjetos microscópico y se sometieron a absorción de luz constante a aproximadamente 100 mW cm⁻². La fuente de luz fue una serie de LED blancos (LXM3-PW51 4000K, Philips). Durante las pruebas, se mantuvieron los dispositivos a
30 su punto de potencia máxima (MPP) usando seguimiento de MPP y una temperatura de aproximadamente 45°C. Se tomó una medición automática IV a intensidades de luz diferentes (el 0%, el 1%, el 10%, el 50% y el 100% del sol) cada 2 h.

Espectroscopía óptica. Se depositaron películas de TiO₂ mesoporosas sobre portaobjetos de vidrio microscópicos y se infiltraron con Pbl₂ siguiendo el
35 procedimiento mencionado anteriormente. Entonces se colocaron las muestras

verticalmente en una cubeta convencional de 10 mm de longitud de recorrido usando un soporte de teflón. Entonces se inyectó rápidamente una disolución de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en 2-propanol en la cubeta mientras se monitorizaba o bien la fotoluminiscencia o bien la transmisión óptica. Se llevaron a cabo las mediciones de fotoluminiscencia en un espectrofluorómetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog. Se llevaron a cabo las mediciones de absorción óptica en un espectrofotómetro Varian Cary 5.

Mediciones de difracción de rayos X (XRD). Para las mediciones de XRD se depositaron materiales nanocompuestos de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$ sobre portaobjetos de vidrio microscópicos usando los procedimientos mencionados anteriormente. Se registraron diagramas de polvo de rayos X en un instrumento X'Pert MPD PRO de PANalytical equipado con un tubo cerámico (ánodo de Cu, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), un monocromador de grafito (002) secundario y un detector RTMS X'Celerator, y se hizo funcionar en geometría BRAGG-BRENTANO. Se montaron las muestras tal como estaban, y se ajustaron la máscara de haz y la rendija de divergencia automática a las dimensiones de las películas delgadas. Se escogió un tamaño de etapa de $0,008^\circ$ y un tiempo de adquisición de hasta 7,5 min./ $^\circ$.

BIBLIOGRAFÍA:

1. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* 2010, 110, 6595-6663.
2. Bach, U. *et al.* Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature* 1998, 395, 583-585.
3. Chung, I. Lee, B.; He, J.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature* 2012, 485, 486-489.
4. Burschka, J. *et al.* Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)piridine)cobalt(III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *J Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 18042-18045.
5. Yella, A. *et al.* Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science* 2011, 334, 629-634.
6. Schmidt-Mende, L.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Efficiency improvement in solid-state-dye-sensitized photovoltaics with an amphiphilic ruthenium-dye. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 013504.
7. Hodes, G.; Cahan, D. All-solid-state, semiconductor-sensitized nanoporous solar cells. *Acc. Chem. Res.* 2012, 45, 705-713. 8.

8. Ning[†], D, Zhitomirsky[†], D, Adinolfi, V, Sutherland, B, Xu, J, Voznyy, O, Maraghechi, P, Lan, X, Hoogland, S, Yuan, R, Sargent E.H. Graded doping for enhanced colloidal quantum dot photovoltaics. *Adv. Mater.* 2013, 25,1719-1723.
9. Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as
5 visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050-6051.
10. Im, J.-H. *et al.* 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale* 2011, 3, 4088-4093.
11. Kim, H.-S. *et al.* Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci. Rep.* 2012, 2, 591.
- 10 12. Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science* 2012, 338, 643-647.
13. Etgar, L. *et al.* Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterjunction solar cells. *J Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 17396-17399.
- 15 14. Im, J.-H.; Chung, J.; Kim, S.-J.; Park, N.-G. Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH₃CH₂NH₃)PbI₃. *Nanoscale Res. Lett.* 2012, 7, 353.
15. Edri, E.; Kirmayer, S.; Cahen, D.; Hodes, G. High open-circuit voltage solar cells based on organic-inorganic lead bromide perovskite. *Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 897-
20 902.
16. Crossland, E. J. W. *et al.* Mesoporous TiO₂ single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance. *Nature* 2013, 495, 215-219.
17. Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells.
25 *Nano Lett.* 2013, DOI: 10.1021/n1400349b.
18. Cal, B.; Xing, Y.; Yang, Z.; Zhang, W.-H.; Qiu, J. High performance hybrid solar cells sensitized by organolead halide perovskites. *Energy Environ. Sci.* 2013, DOI: 10.1039/c3ee40343b.
19. Qui, J. *et al.* All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide
30 perovskite sensitizer and one-dimensional TiO₂ nanowire arrays. *Nanoscale* 2013, 5, 3245-3248.
20. ICSD Collection Code 68819, Inorganic Crystal Structure Database (ICSD, <http://www.fiz-karlsruhe.com/icsd.html>).
21. Beckmann, A. A review of polytypism in lead iodide. *Cryst. Res. Technol.* 2010, 45,
35 20 455-460.

22. Baikie, T. *et al.* Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitized solar cell applications. *J. Mater. Chem. A* 2013, DOI 10.1039/c3ta10518k.
23. Liang, K.; Mitzi, D. B.; Prikas, M. T. Synthesis and characterization of organic-
5 inorganic perovskite thin films prepared using a versatile two-step dipping technique. *Chem. Mater.* 1998, 10, 403-411.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir una célula solar, comprendiendo el método las etapas de:
- 5
- proporcionar un colector de corriente y una capa nanoporosa;
 - aplicar y/o depositar una película que comprende una o más sales de metal divalente o trivalente sobre dicha capa nanoporosa;
 - exponer y/o poner en contacto la película obtenida en la etapa anterior con
- 10 una disolución que comprende una o más sales de amonio orgánico en un disolvente, obteniendo de ese modo una capa que comprende una perovskita orgánica-inorgánica; y
- proporcionar un contraelectrodo.
2. Método para producir una capa de perovskita orgánica-inorgánica nanocristalina, comprendiendo el método las etapas de:
- 15
- proporcionar una capa nanoporosa;
 - aplicar y/o depositar una película de una o más sales de metal divalente o trivalente sobre dicha capa nanoporosa;
 - exponer y/o poner en contacto la película obtenida en la etapa anterior con
- 20 una disolución que comprende una o más sales de amonio orgánico en un disolvente, obteniendo de ese modo una capa que comprende una perovskita orgánica-inorgánica.
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha perovskita orgánica-inorgánica se forma en el plazo de < 120 s,
- 25 preferiblemente < 60 s tras la exposición a dicha disolución.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha película de sal de metal se expone durante 10 minutos o menos a dicha disolución.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
- 30 dicha película de dicha una o más sales de metal divalente o trivalente se aplican y/o depositan mediante uno o más métodos seleccionados de: deposición a partir de una disolución, deposición a partir de una dispersión (por ejemplo, de una dispersión coloidal), deposición mediante evaporación térmica o bombardeo catódico, electrodeposición, deposición de capas atómicas (ALD)
- 35 y formación de dicha sal de metal *in situ*.

6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha película de dicha una o más sales de metal divalente o trivalente se aplican y/o depositan mediante recubrimiento por centrifugación de una disolución de dicha sal de metal a 3000 rpm o más, preferiblemente 4000 rpm o más.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, antes de exponer la película de dicha una o más sales de metal a dicha disolución de haluro de amonio orgánico, dicha película se humedece previamente exponiéndola a un disolvente en ausencia de dicho haluro de amonio orgánico.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha capa nanoporosa se caracteriza por una o más de las siguientes características:
- tiene una razón de área superficial por gramo de 20 a 200 m²/g, preferiblemente de 30 a 150 m²/g y lo más preferiblemente de 60 a 120 m²/g;
 - comprende y/o se prepara a partir de nanopartículas, tales como nanoláminas, nanocolumnas y/o nanotubos;
 - es nanocristalina;
 - es mesoporosa;
 - tiene un grosor global de 10 a 3000 nm, preferiblemente de 15 a 1500 nm, más preferiblemente de 20 a 1000 nm, todavía más preferiblemente de 50 a 800 nm y lo más preferiblemente de 100 a 500 nm;
 - tiene una porosidad del 20 al 90%, preferiblemente del 50 al 80%;
 - comprende y/o consiste esencialmente en un óxido de metal y/o un material semiconductor.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha una o más sales de metales divalentes o trivalentes, respectivamente, tienen la fórmula MX₂ y NX₃;
- en la que M es un catión de metal divalente seleccionado del grupo que consiste en Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Pd²⁺, Cd²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Eu²⁺ o Yb²⁺;
- N se selecciona del grupo de Bi³⁺ y Sb³⁺;
- cualquier X se selecciona independientemente de Cl⁻, Br⁻, I⁻, NCS⁻, CN⁻ y NCO⁻;
- en el que dicha sal de amonio orgánico se selecciona de AX, AA'X₂ y BX₂, seleccionándose independientemente A y A' de cationes monovalentes,

- orgánicos seleccionados de compuestos de amonio orgánico primario, secundario, terciario o cuaternario, incluyendo sistemas de anillos y heteroanillos que contienen N, teniendo A y A' desde 1 hasta 60 carbonos y de 1 a 20 heteroátomos; y siendo B un catión bivalente, orgánico seleccionado de
- 5 compuestos de amonio orgánico primario, secundario, terciario o cuaternario que tienen desde 1 hasta 60 carbonos y de 2 a 20 heteroátomos y que tienen dos átomos de nitrógeno cargados positivamente.
10. Célula solar que puede obtenerse mediante la reivindicación 1 o una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9.
- 10 11. Célula solar según la reivindicación 10 en la que la capa de perovskita orgánica-inorgánica está sustancialmente libre de una o más sales de metal divalente o trivalente.
12. Célula solar según la reivindicación 10 que comprende cristales de politipo 2H de una o más sales de metal divalente o trivalente sobre la capa nanoporosa y
- 15 cristales adicionales de dicha una o más sales de metal que son diferentes de dicho politipo 2H.
13. Capa de perovskita que puede obtenerse mediante una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9.
14. Célula solar que comprende una capa nanoporosa y una capa de perovskita
- 20 orgánica-inorgánica en contacto con dicha capa, en la que dicha perovskita comprende una perovskita orgánica-inorgánica que forma cristales de una longitud de < 50 nm, preferiblemente < 45 nm, más preferiblemente < 40 nm.

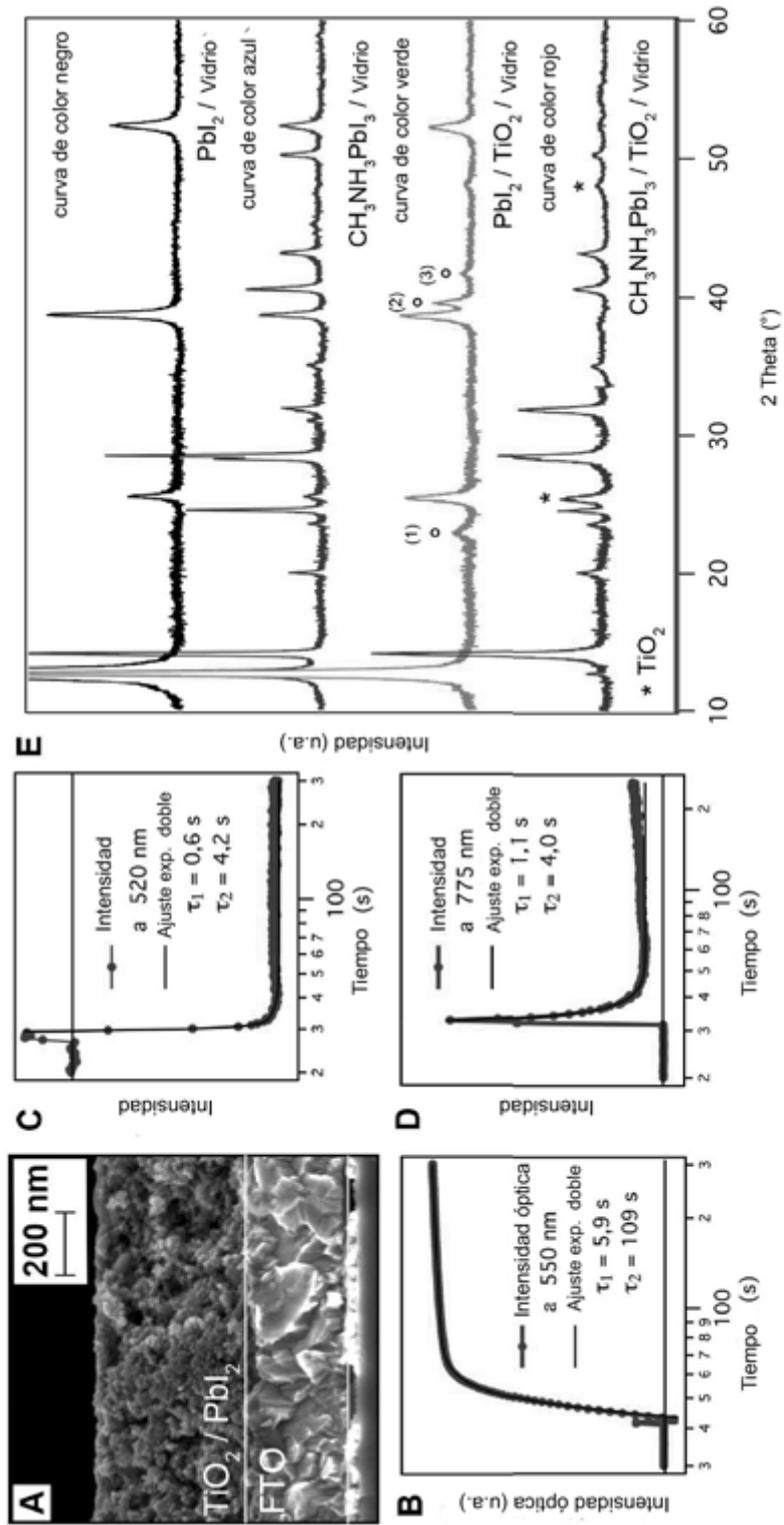


Figura 1

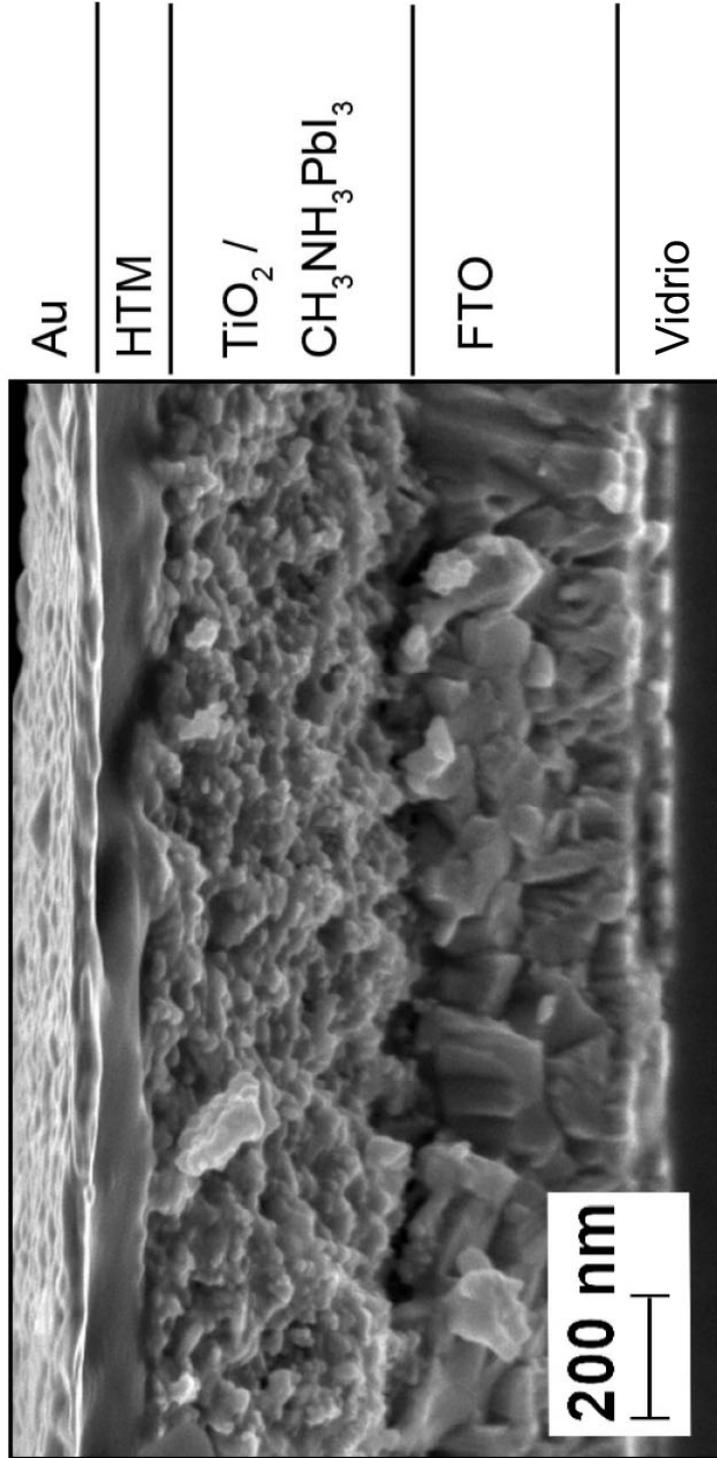


Figura 2

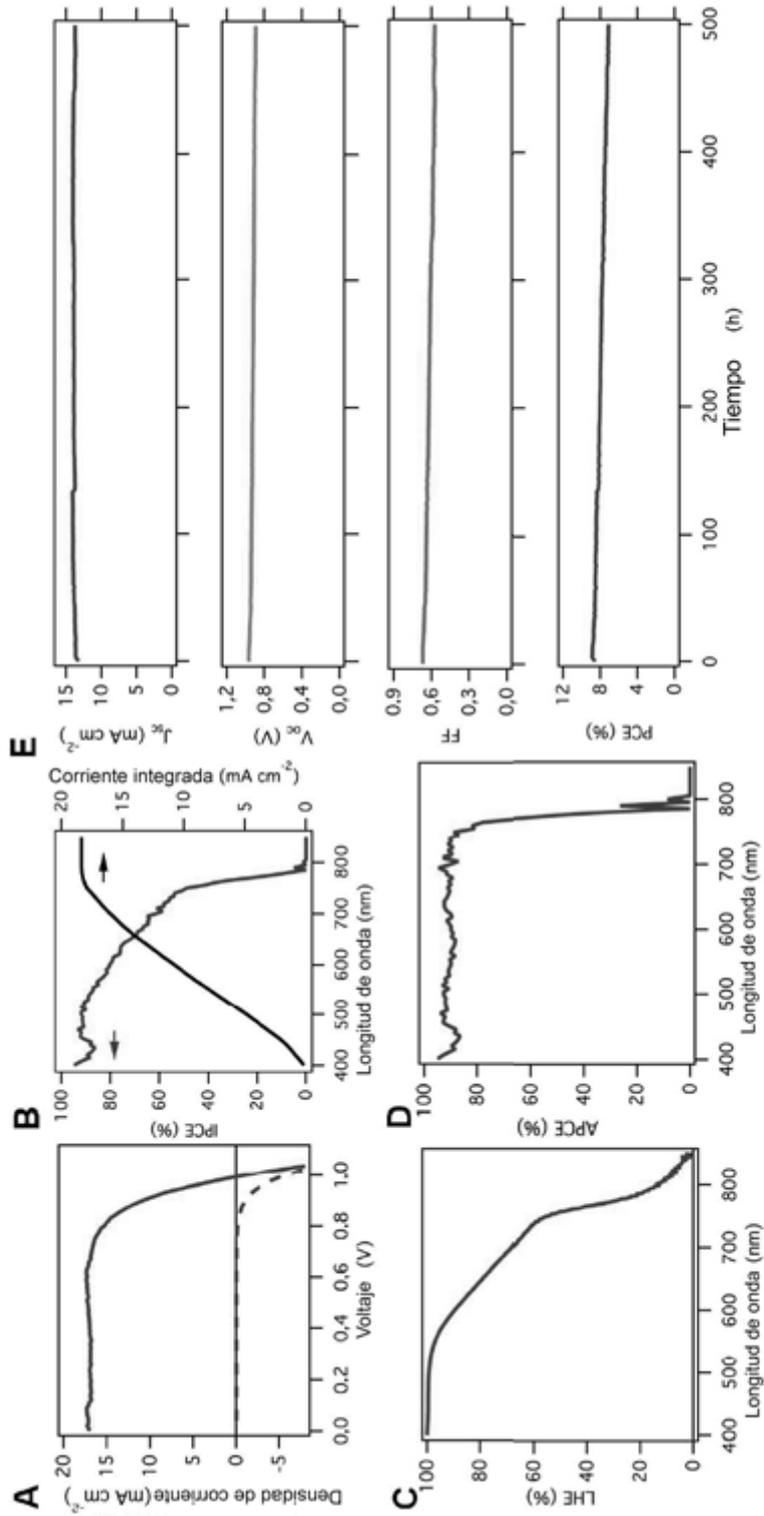


Figura 3

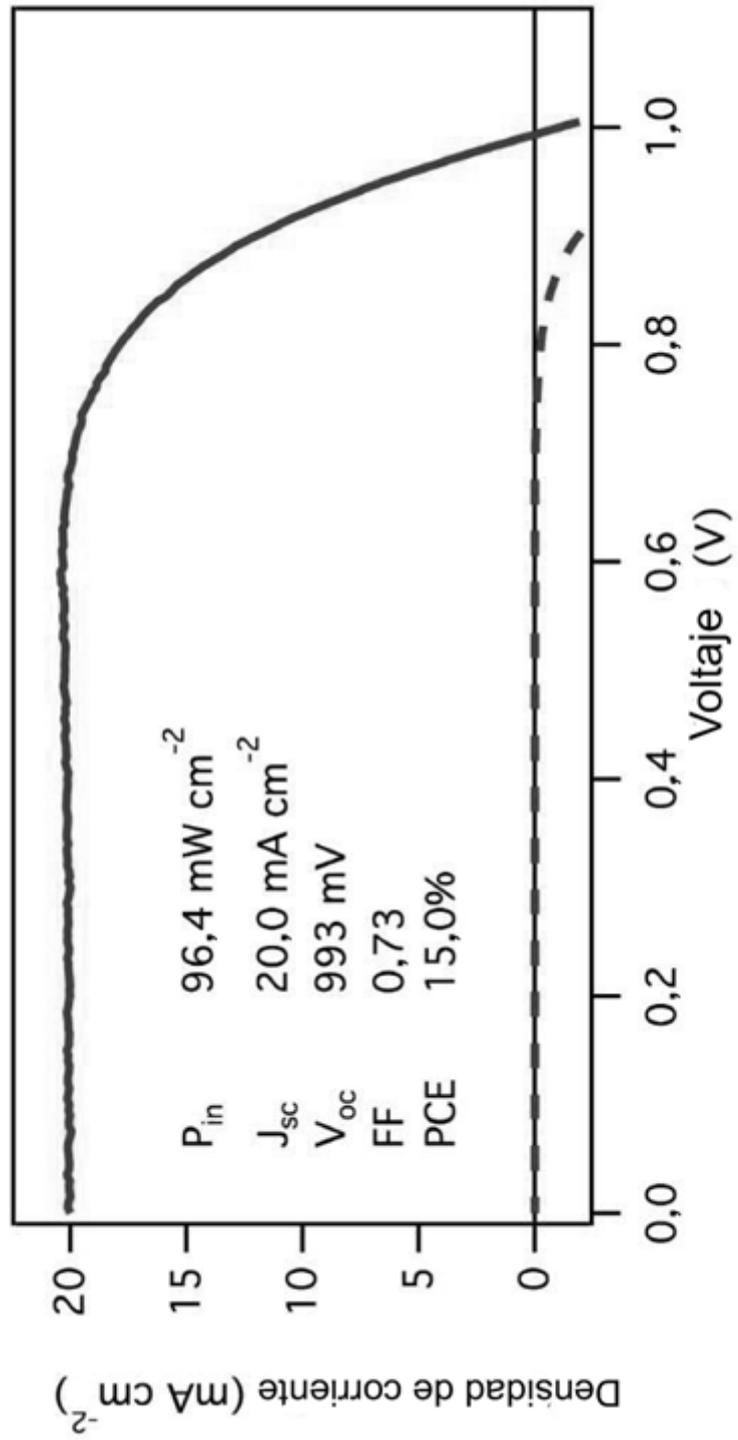


Figura 4

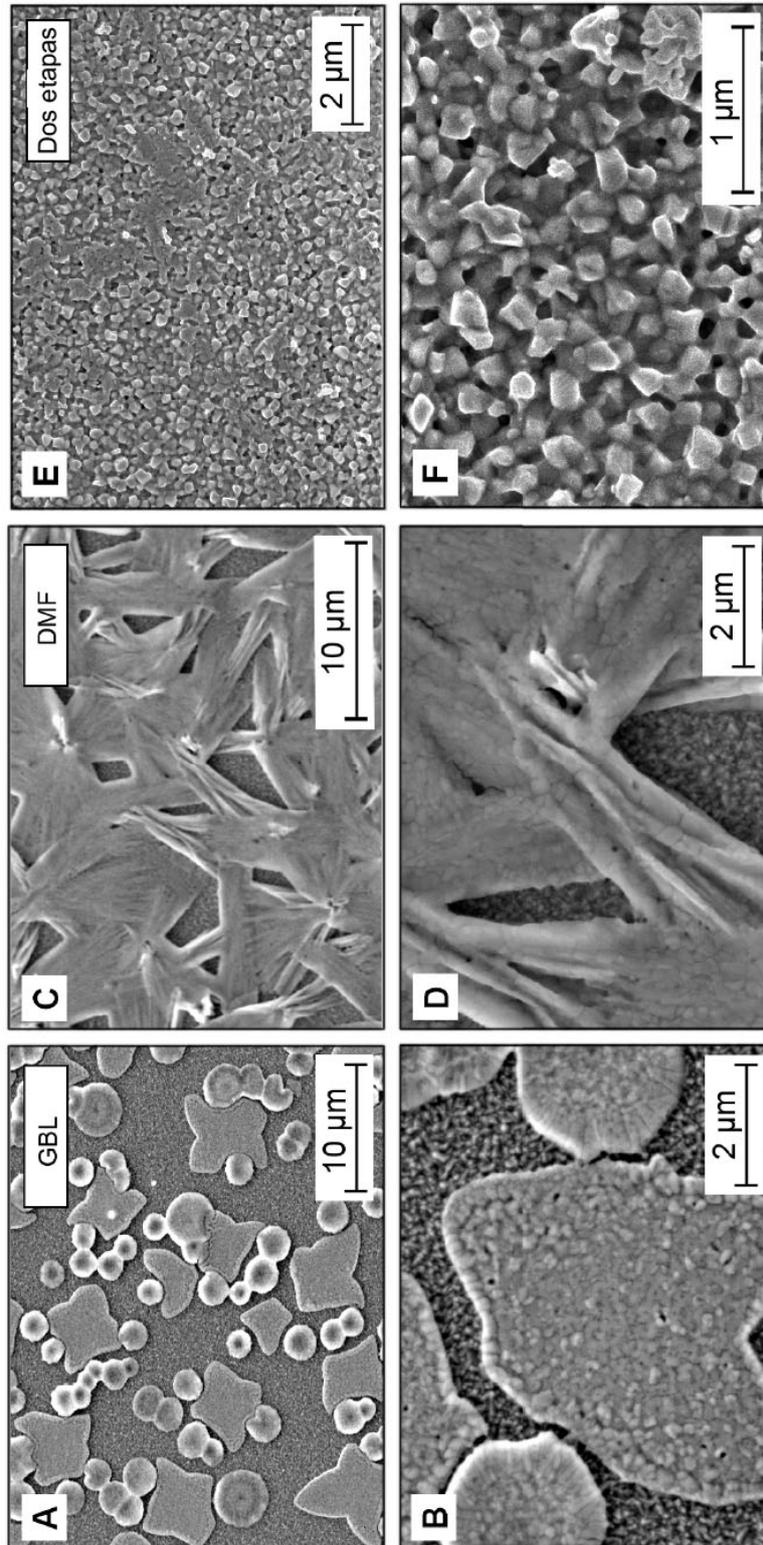


Figura 5

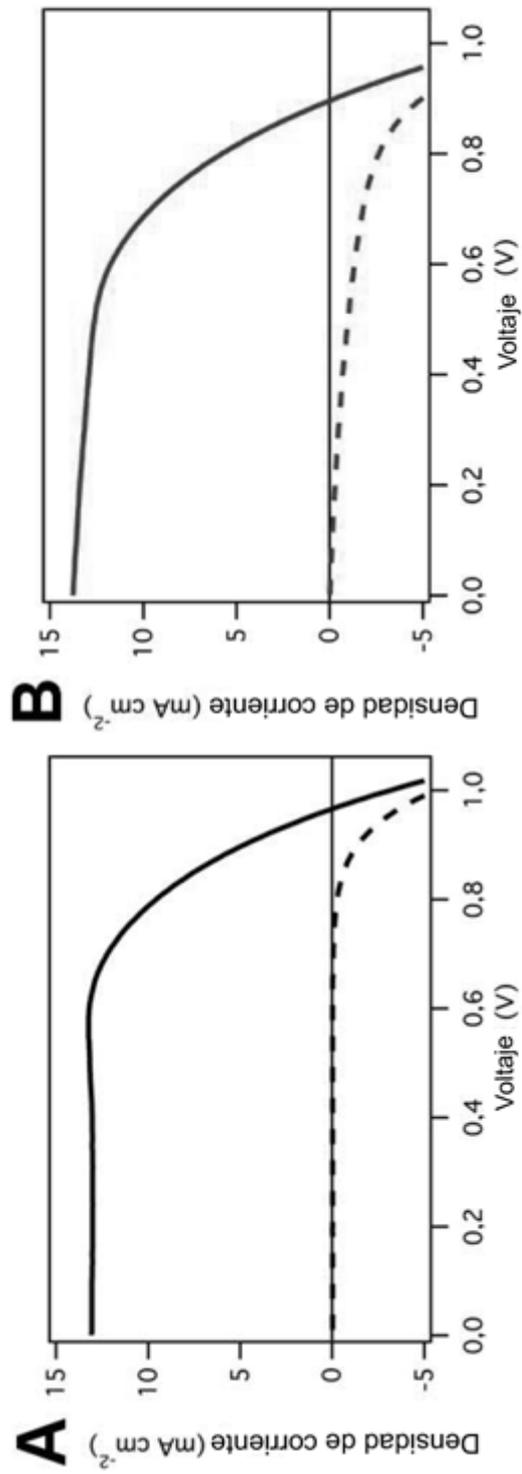


Figura 6

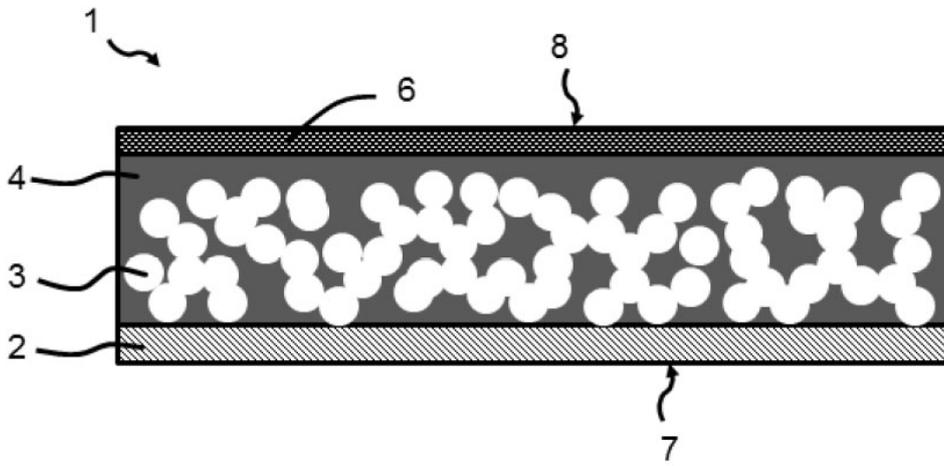


Figura 7A

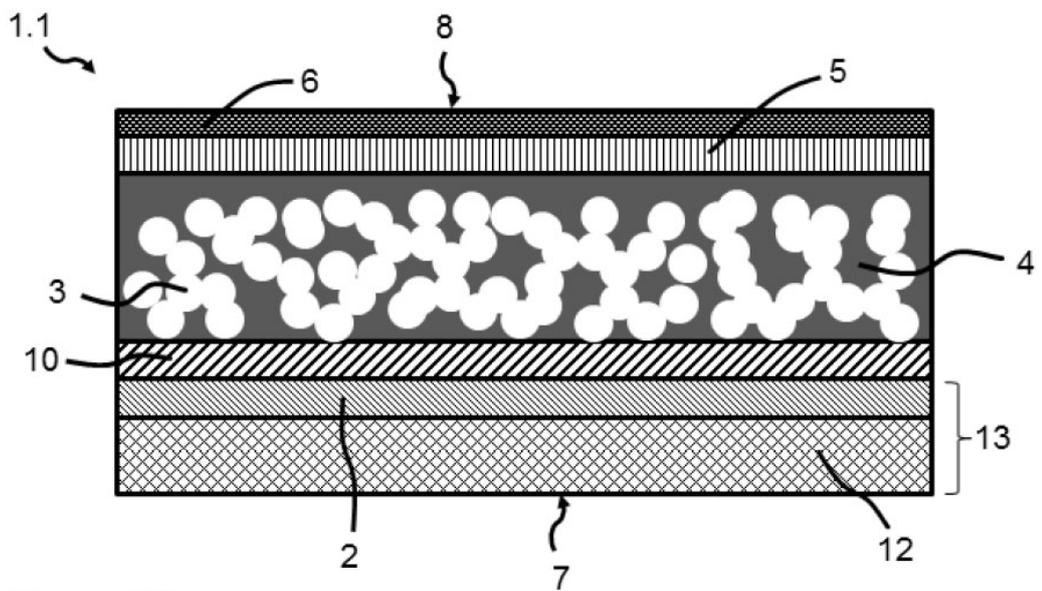


Figura 7B