

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 591**

51 Int. Cl.:

**H01L 51/44** (2006.01)

**C01G 21/00** (2006.01)

**H01L 27/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2016 PCT/GB2016/051728**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2016 WO16198889**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2016 E 16729348 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3308414**

54 Título: **Dispositivo fotovoltaico**

30 Prioridad:

**12.06.2015 GB 201510349**

**12.06.2015 GB 201510355**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.07.2019**

73 Titular/es:

**OXFORD PHOTOVOLTAICS LIMITED (100.0%)**  
**Oxford Industrial Park Unit 7-8 Mead Road**  
**Yarnton OX5 1QU, GB**

72 Inventor/es:

**KAMINO, BRETT AKIRA y**  
**PEREZ, LAURA MIRANDA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 720 591 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Dispositivo fotovoltaico

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un dispositivo fotovoltaico que comprende un material de perovskita que tiene tanto un espacio de banda que lo hace adecuado para su uso en dispositivos fotovoltaicos de unión múltiple y estabilidad mejorada, y métodos y formulaciones para producir dicho dispositivo fotovoltaico.

10

## Antecedentes de la invención

15 Durante los últimos cuarenta años, aproximadamente, se ha dado cuenta de la necesidad de reemplazar los combustibles fósiles con fuentes de energía sostenibles más seguras. El nuevo suministro de energía también debe tener un bajo impacto ambiental, ser altamente eficiente y fácil de usar y rentable de producir. Con este fin, la energía solar es vista como una de las tecnologías más prometedoras, no obstante, el alto costo de los dispositivos de fabricación que captan la energía solar, incluyendo altos costes de material, históricamente ha impedido su uso generalizado.

20 Cada sólido tiene su propia estructura de banda de energía característica que determina una amplia gama de características eléctricas. Los electrones son capaces de pasar de una banda de energía a otra, pero cada transición requiere una energía mínima específica y la cantidad de energía requerida será diferente para los diferentes materiales. Los electrones adquieren la energía necesaria para la transición al absorber un fonón (calor) o un fotón (luz). El término "espacio de banda" se refiere al rango de diferencia de energía en un sólido donde no pueden existir estados de electrones, y generalmente significa la diferencia de energía (en voltios de electrones) entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. La eficiencia de un material utilizado en un dispositivo fotovoltaico, como una célula solar, bajo condiciones normales de luz solar es una función del espacio de banda para ese material. Si el espacio de banda es demasiado alto, la mayoría de los fotones de la luz del día no pueden ser absorbidos; si es demasiado bajo, entonces la mayoría de los fotones tienen mucha más energía de la necesaria para excitar los electrones a través del espacio de banda, y el resto se desperdiciará. El límite de Shockley-Queisser se refiere a la cantidad máxima teórica de energía eléctrica que se puede extraer por fotón de luz entrante y es de aproximadamente 1,34 eV. El enfoque de gran parte del trabajo reciente en dispositivos fotovoltaicos ha sido la búsqueda de materiales que tengan un espacio de banda lo más cerca posible de este máximo.

35 Una clase de materiales fotovoltaicos que ha atraído un gran interés ha sido la perovskita de haluro orgánico-inorgánico híbrida. Los materiales de este tipo forman una estructura cristalina  $ABX_3$  que se ha encontrado que muestra un espacio de banda favorable, un alto coeficiente de absorción y largas longitudes de difusión, haciendo tales compuestos ideales como un absorbente en dispositivos fotovoltaicos. Kojima informa sobre los primeros ejemplos de materiales de perovskita de haluro metálico orgánico-inorgánico híbridos, A et al. (2009) Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. J. Am. Chem. Soc., 131 (17), pp.6050-6051 en el que se usaron tales perovskitas como sensibilizador en células fotoelectroquímicas basadas en electrolito líquido. Kojima et al informan que una eficiencia de conversión de energía solar más alta obtenida (o eficiencia de conversión de energía de energía, PCE) del 3,8 %, aunque en este sistema los absorbentes de perovskita decayeron rápidamente y las células disminuyeron su rendimiento luego de solo 10 minutos.

45 En consecuencia, Lee, M. et al, (2012) Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. Science, 338 (6107), pp.643-647 informaron una "célula solar meso-superestructurada" en la que el electrolito líquido fue reemplazado por un conductor de hueco de estado sólido (o material de transporte de hueco, HTM), espiro-MeOTAD. Lee et al. reportaron un aumento significativo en la eficiencia de conversión lograda, mientras que también logra una estabilidad celular mucho mejor como resultado de evitar el uso de un disolvente líquido. En los ejemplos descritos, Las nanopartículas de perovskita  $CH_3NH_3PbI_3$  asumen el papel del sensibilizador dentro de la célula fotovoltaica, inyectar electrones en un andamio de  $TiO_2$  mesoscópico y huecos en el HTM de estado sólido. Tanto el  $TiO_2$  como el HTM actúan como contactos selectivos a través de los cuales se extraen los portadores de carga producidos por fotoexcitación de las nanopartículas de perovskita.

55 El trabajo adicional descrito en el documento WO2013 / 171517 reveló cómo el uso de perovskitas de anión mixto como sensibilizador / absorbente en dispositivos fotovoltaicos, en lugar de perovskitas de un solo anión, resulta en dispositivos fotovoltaicos más estables y altamente eficientes. En particular, este documento revela que la estabilidad superior de las perovskitas de aniones mixtos se destaca por el hallazgo de que los dispositivos exhiben una decoloración de color insignificante durante el proceso de fabricación del dispositivo, mientras que también muestra una eficiencia de conversión de energía solar total de más del 10 %. En comparación, las perovskitas de un solo anión equivalentes son relativamente inestables, con el blanqueo que se produce rápidamente cuando se fabrican películas de perovskitas de haluro único en condiciones ambientales.

65 Más recientemente, el documento WO2014 / 045021 describe dispositivos fotovoltaicos de heterounión planar (PHJ) que comprenden una película delgada de un absorbente de perovskita fotoactivo dispuesto entre capas de tipo n

(transporte de electrones) y tipo p (transporte de huecos). Inesperadamente, se encontró que se podían obtener buenas eficiencias del dispositivo utilizando una película delgada compacta (es decir, sin porosidad efectiva / abierta) de la perovskita fotoactiva, a diferencia del requisito de un compuesto mesoporoso, demostrando que los absorbentes de perovskita pueden funcionar con altas eficiencias en arquitecturas de dispositivos simplificadas.

5 Recientemente, algunas investigaciones sobre la aplicación de perovskitas en dispositivos fotovoltaicos se han centrado en el potencial de estos materiales para mejorar el rendimiento de las células solares convencionales basadas en silicio, combinándolas con una célula basada en perovskita en una disposición tándem / multiunión. En este sentido, un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple comprende varias subcélulas separadas (es decir, cada una con su propia región fotoactiva) que se "apilan" una encima de otra y que juntas convierten más del espectro solar en electricidad, lo que aumenta la eficiencia general del dispositivo. Para hacerlo, cada región fotoactiva de cada subcélula se selecciona de modo que el espacio de banda de la subcélula garantice que absorberá eficientemente los fotones de un segmento específico del espectro solar. Esto tiene dos ventajas importantes sobre los dispositivos fotovoltaicos de unión única convencionales. En primer lugar, la combinación de múltiples regiones / subcélulas fotoactivas con diferentes brechas de banda asegura que una amplia gama de fotones incidentes puede ser absorbida por un dispositivo de unión múltiple, y en segundo lugar, cada región / subcélula fotoactiva será más efectiva para extraer energía de los fotones dentro de la parte relevante del espectro. En particular, el espacio de banda más bajo de un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple será menor que el de un dispositivo de unión simple típico, de tal manera que un dispositivo de unión múltiple podrá absorber fotones que poseen menos energía que aquellos que pueden ser absorbidos por un solo dispositivo de unión. Asimismo, para aquellos fotones que serían absorbidos tanto por un dispositivo de unión múltiple como por un dispositivo de unión simple, el dispositivo de unión múltiple absorberá esos fotones más eficientemente, el hecho de tener espacios de banda más próximos a la energía del fotón reduce las pérdidas de termalización.

25 En un dispositivo de unión múltiple, la región / subcélula fotoactiva superior en la pila tiene el espacio de banda más alto, con el espacio de banda de las regiones / subcélulas fotoactivas inferiores reduciendo hacia la parte inferior del dispositivo. Esta disposición maximiza la extracción de energía del fotón ya que la región / subcélula fotoactiva superior absorbe los fotones de mayor energía al tiempo que permite la transmisión de fotones con menos energía. Cada región / subcélula fotoactiva subsiguiente extrae la energía de los fotones más cercanos a su espacio de banda, minimizando así las pérdidas por termalización. La región / subcélula fotoactiva inferior luego absorbe todos los fotones restantes con energía por encima de su espacio de banda. Al diseñar células de unión múltiple, por lo tanto, es importante elegir regiones / subcélulas fotoactivas con los intervalos de banda correctos para optimizar la captación del espectro solar. En este sentido, para un dispositivo fotovoltaico en tándem que comprende dos regiones / subcélulas fotoactivas, una región / subcélula fotoactiva superior y una región / subcélula fotoactiva inferior, se ha demostrado que la región / subcélula fotoactiva inferior debe tener un espacio de banda de alrededor de 1,1 eV, mientras que la región / subcélula fotoactiva superior debe tener un espacio de banda de alrededor de 1,7 eV (Coutts, T. et al., (2002). Modeled performance of polycrystalline thin-film tandem solar cells. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 10 (3), pp.195 -203).

40 Por consiguiente, ha habido interés en desarrollar células solares híbridas orgánicas e inorgánicas de perovskita para su uso en dispositivos fotovoltaicos en tándem dado que el espacio de banda de estos materiales de perovskita puede ajustarse desde alrededor de 1,5 eV a más de 2 eV variando la composición de haluros de perovskitas de haluros organometálicos (Noh, J. et al., (2013). Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. Nano Letters, p.130321112645008). Sin embargo, hasta la fecha, la estabilidad de la perovskita orgánica-inorgánica híbrida ha demostrado ser un obstáculo para su uso potencial en dispositivos fotovoltaicos comercialmente viables. En particular, mientras que la introducción de haluros mixtos en composiciones híbridas de perovskita permite la sintonización de espacio de banda, estas perovskitas híbridas de haluros mixtos suelen ser incluso menos estables que las perovskitas de haluros simples comparables.

50 H. Choi et al., Nano Energy, vol. 7, pág. 80 - 85 (06.03.2014) observa una mayor eficiencia en un dispositivo fotovoltaico cuando se usa  $Cs_x MA_{1-x} Pb_3$  en lugar de MAPBI<sub>3</sub>.

G.E. Eperon et al., Energy & Environmental Science, vol. 7, pág. 982 - 988 (06.01.2014) observa que  $FAPb_{1-y}Br_{3-y}$  no es cristalino.

55 W.S. Yang et al., Science, vol. 348, n.º 6240, pág. 1234 - 1237 se relaciona con  $(FAPbI_3)_{1-x} (MAPbBr_3)_x$ .

El documento WO2015 / 084961 (11.06.2015) menciona  $Cs (Pb_{1-x} Sr_x) (I_{1-y} Br_y)$ .

60 Sumario de la presente invención

Los inventores han desarrollado un material fotoactivo de perovskita que tiene un espacio que lo hace adecuado para su uso en dispositivos fotovoltaicos de unión múltiple y una estabilidad mejorada. En particular, los inventores han desarrollado un material fotoactivo de perovskita que tiene un espacio de banda en la región de 1,6 a 2,3 eV, para uso en una subcélula superior en un dispositivo fotovoltaico en tándem en combinación con una subcélula inferior de

banda inferior, y eso tiene una estabilidad mejorada. Los inventores también han desarrollado métodos y formulaciones para producir un dispositivo fotovoltaico de este tipo.

5 Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que la introducción de pequeñas cantidades de cationes de cesio (Cs<sup>+</sup>) en una perovskita de haluro metálico de formamidinio ayuda a estabilizar la estructura cristalina a la fase deseada sin causar una reducción en la estabilidad térmica de la perovskita. Esto es particularmente sorprendente ya que es inesperado que una mezcla de cationes FA y Cs dé lugar a una perovskita sólida debido a la diferencia en los tamaños relativos de los cationes FA y Cs.

10 De acuerdo con un primer aspecto, se proporciona un dispositivo fotovoltaico que comprende una región fotoactiva, la región fotoactiva que comprende un material de perovskita de fórmula general (I):



15 en donde A es un formamidinio (HC (NH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>), A' es un catión de cesio (Cs<sup>+</sup>), B es al menos un catión inorgánico divalente, X es yoduro y X' es bromuro; y en donde 0 < x ≤ 0,4 y 0 < y ≤ 3. El espacio de banda del material de perovskita puede ser de 1,60 eV a 2,30 eV, y es preferiblemente de 1,65 eV a 1,75 eV.

20 El catión inorgánico bivalente puede ser cualquier catión metálico divalente, y opcionalmente es al menos un catión seleccionado de Pb<sup>2+</sup> y Sn<sup>2+</sup>. Preferentemente, el catión inorgánico bivalente es un catión plomo (II) (Pb<sup>2+</sup>).

Preferiblemente, el material de perovskita tiene la fórmula:



25 en donde FA es un catión formamidinio ((HC (NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>), Cs es un catión de cesio (Cs<sup>+</sup>), Pb es un catión de plomo (II) (Pb<sup>2+</sup>), I es yoduro (I) y Br es bromuro (Br). Opcionalmente, x es entonces mayor o igual a 0,05 y menor o igual a 0,25, y es preferiblemente igual a 0,05, 0,10, 0,15, 0,20 y 0,25. Opcionalmente, y es mayor que 0 y menor que 1,5, es más preferiblemente mayor que 0 e igual o menor que 1,0, y aún más preferiblemente mayor que 0 e igual o menor que 0,6.

El material de perovskita está configurado preferiblemente para funcionar como un absorbente de luz / fotosensibilizador dentro de la región fotoactiva.

35 La región fotoactiva puede comprender una película delgada del material de perovskita, y preferiblemente el espesor de la película delgada del material de perovskita es de 100 nm a 1000 nm, y más preferiblemente de 200nm a 700nm, y aún más preferiblemente de 300nm a 600nm.

40 La región fotoactiva puede comprender una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n, y una capa del material de perovskita en contacto con la región de tipo n. La región fotoactiva puede comprender una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n, una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; y una capa del material de perovskita dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p.

45 La región fotoactiva puede comprender una capa de material de perovskita sin porosidad abierta. La capa de material de perovskita puede formar entonces una heterounión plana con una o ambas de la región de tipo n y la región de tipo p.

50 De forma alternativa, la capa del material de perovskita puede estar en contacto con un material de andamio poroso que está dispuesto entre la región de tipo n y la región de tipo p. El material de andamio poroso puede comprender o consistir esencialmente en cualquiera de un material dieléctrico y un material de transporte de carga / semiconductor. La capa del material de perovskita puede disponerse entonces dentro de poros de / ser conformes con una superficie del material de andamio poroso. De forma alternativa, la capa del material de perovskita puede llenar los poros del material de andamio poroso y formar una capa de revestimiento sobre el material de andamio poroso, la capa de revestimiento consiste en una capa del material fotoactivo sin porosidad abierta.

55 El dispositivo fotovoltaico puede comprender además un primer electrodo y un segundo electrodo, con la región fotoactiva dispuesta entre los electrodos primero y segundo, en el que el primer electrodo está en contacto con la región de tipo n de la región fotoactiva y el segundo electrodo está en contacto con la región de tipo p de la región fotoactiva. El primer electrodo puede entonces comprender un material conductor de la electricidad transparente o semitransparente y el segundo electrodo puede comprender un metal. El primer electrodo puede ser un electrodo colector de electrones, mientras que el segundo electrodo es un orificio recolector de electrodo.

60 El dispositivo fotovoltaico puede comprender además un primer electrodo y un segundo electrodo, con la región fotoactiva dispuesta entre los electrodos primero y segundo, en el que el primer electrodo está en contacto con la región de tipo p de la región fotoactiva y el segundo electrodo está en contacto con la región de tipo n de la región fotoactiva. El primer electrodo puede comprender entonces un material eléctricamente conductor transparente o

semitransparente, y el segundo electrodo puede comprender un metal. El primer electrodo puede ser entonces un electrodo recolector de huecos, mientras que el segundo electrodo es un electrodo colector de electrones.

El dispositivo fotovoltaico puede tener una estructura de unión múltiple que comprende una primera subcélula dispuesta sobre una segunda subcélula, la primera subcélula que comprende la región fotoactiva que comprende el material de perovskita. El dispositivo fotovoltaico puede entonces tener una estructura integrada monolíticamente. En un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple monolíticamente integrado, las dos o más subcélulas fotovoltaicas se depositan directamente una sobre otra y, por lo tanto, están conectadas eléctricamente en serie. El dispositivo fotovoltaico puede entonces comprender además una región intermedia que conecta la primera subcélula a la segunda subcélula, en el que cada región intermedia comprende una o más capas de interconexión.

El dispositivo fotovoltaico que tiene una estructura de unión múltiple puede comprender además un primer electrodo, un segundo electrodo, con la primera subcélula y la segunda subcélula dispuestas entre los electrodos primero y segundo.

El primer electrodo puede estar entonces en contacto con la región de tipo p de la primera subcélula, y en el que el primer electrodo comprende un material eléctricamente conductor transparente o semitransparente. El primer electrodo puede ser entonces un electrodo recolector de huecos, mientras que el segundo electrodo es un electrodo colector de electrones. En un dispositivo tándem, el segundo electrodo estará entonces en contacto con la segunda subcélula.

De forma alternativa, el primer electrodo puede estar en contacto con la región de tipo n de la primera subcélula, y en el que el primer electrodo comprende un material eléctricamente conductor transparente o semitransparente. El primer electrodo puede ser un electrodo colector de electrones, mientras que el segundo electrodo es un orificio recolector de electrodo. En un dispositivo tándem, el segundo electrodo estará entonces en contacto con la segunda subcélula.

Cuando el dispositivo fotovoltaico tiene una estructura de unión múltiple, la segunda subcélula del dispositivo fotovoltaico puede comprender cualquiera de un segundo material de perovskita, silicio cristalino, CdTe, CuZnSnSSe, CuZnSnS, o CuInGaSe (CIGS).

De acuerdo con un segundo aspecto, se proporciona un método para producir un dispositivo fotovoltaico que comprende un material fotoactivo, cuyo material fotoactivo comprende una perovskita de fórmula general (I):



en donde A es un catión formamidinio ( $\text{HC}(\text{NH})_2\text{Z}^+$ ), A' es un catión de cesio ( $\text{Cs}^+$ ), B es al menos un catión inorgánico divalente, X es yoduro y X' es bromuro, y en donde  $0 < x \leq 0,4$  y  $0 < y \leq 3$ . El método comprende una etapa (a) de disponer una segunda región en una primera región, cuya segunda región comprende una capa del material fotoactivo. Por ejemplo, la primera región puede ser una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n.

El método puede comprender además una etapa (b) de disponer una tercera región en la segunda región. La primera región puede ser una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n y la tercera región puede ser entonces una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p. De forma alternativa, la primera región puede ser una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p y la tercera región puede ser entonces una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n.

La etapa (a) de disponer una segunda región en la primera región puede comprender producir una capa sólida del material de perovskita por deposición de solución química. La etapa de producir una capa sólida del material de perovskita por deposición de solución química puede comprender (i) formar una solución precursora que comprende precursores del material de perovskita disuelto en un sistema disolvente, (ii) disponer / depositar una capa de la solución precursora, y (iii) eliminar el sistema de solvente para producir una capa sólida del material de perovskita.

Los precursores del material de perovskita pueden comprender un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ( $\text{HC}(\text{NH})_2\text{Z}^+$ ) (A) y un primer anión haluro, un segundo compuesto precursor que comprende el catión de cesio ( $\text{Cs}^+$ ) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro, y un tercer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el segundo anión haluro, en donde el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X'). Los precursores del material de perovskita pueden comprender además un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro.

De forma alternativa, los precursores del material de perovskita pueden comprender un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ( $\text{HC}(\text{NH})_2\text{Z}^+$ ) (A) y un primer anión haluro, un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ( $\text{HC}(\text{NH})_2\text{Z}^+$ ) (A) y un anión orgánico de sacrificio (Y), un tercer compuesto precursor que comprende el catión de cesio ( $\text{Cs}^+$ ) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro, y un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y un segundo anión haluro, en donde el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y yoduro (X)). Los

precursores del material de perovskita pueden comprender además un quinto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro.

5 El método puede entonces comprender además permitir la extracción de un compuesto volátil que comprende el anión sacrificial orgánico (Y) y el catión formamidinio ( $\text{HC}(\text{NH})_2\text{Z}^+$ ) (A) de la capa depositada de la solución de precursor. Preferiblemente, la etapa de permitir la eliminación de un compuesto volátil comprende calentar la capa depositada de la solución precursora o exponer la capa depositada de la solución precursora.

10 El anión orgánico de sacrificio (Y) puede ser un anión orgánico de fórmula  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{ROCOO}^-$ ,  $\text{RSO}_3^-$ ,  $\text{ROP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}^-$  o  $\text{RO}^-$ , en donde R es H, alquilo  $\text{C}_{1-10}$  sustituido o no sustituido, alqueno  $\text{C}_{2-10}$  sustituido o no sustituido, alquino  $\text{C}_{2-10}$  sustituido o no sustituido, cicloalquilo  $\text{C}_{3-10}$  sustituido o no sustituido, heterociclilo  $\text{C}_{3-10}$  sustituido o no sustituido o arilo sustituido o no sustituido. Preferentemente, el anión orgánico de sacrificio (Y) es cualquiera de formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), propanoato ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ ), butanoato ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ ), pentanoato ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-$ ) y benzoato ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ). Preferentemente, el segundo compuesto precursor es cualquiera de formamidinio ( $\text{HC}(\text{NH})_2\text{Z}^+$ ) acetato de etilo, formamidinio ( $\text{HC}(\text{NH})_2\text{Z}^+$ ) formiato, o formamidinio ( $\text{HC}(\text{NH})_2\text{Z}^+$ ) propanoato.

15 El sistema disolvente puede comprender uno o más disolventes seleccionados de dimetilsulfóxido (DMSO), N, N-dimetilformamida (DMF), N-ciclohexil-2-pirrolidona (CHP) y dimetilacetamida (DMAc), y preferiblemente en donde el sistema disolvente comprende DMF.

20 De forma alternativa, la etapa de producir una capa sólida del material de perovskita por deposición de solución química puede comprender (i) formar una primera solución de precursor que comprende uno o más precursores del material de perovskita disuelto en un primer sistema disolvente, (ii) disponer / depositar una capa de la primera solución precursora, (iii) eliminar el primer sistema de solvente para formar una capa sólida que comprende uno o más precursores, (iii) formar una segunda solución precursora que comprende uno o más precursores adicionales del material de perovskita disuelto en un segundo sistema disolvente, y (iv) tratar la capa sólida que comprende uno o más precursores con la segunda solución precursora y, por lo tanto, reaccionar el o más precursores y uno o más precursores adicionales para producir una capa sólida del material de perovskita.

25 El uno o más precursores del material de perovskita pueden comprender entonces un primer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y un primer anión haluro. Los uno o más precursores del material de perovskita puede comprender entonces un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ( $\text{HC}(\text{NH})_2\text{Z}^+$ ) (A) y, o bien la primera anión haluro o un segundo anión haluro, y un tercer precursor compuesto que comprende el catión de cesio ( $\text{Cs}^+$ ) (A') y el segundo anión haluro, en donde el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X').

30 El primer sistema disolvente puede comprender uno o más disolventes seleccionados de dimetilsulfóxido (DMSO), N, N-dimetilformamida (DMF), N-ciclohexil-2-pirrolidona (CHP) y dimetilacetamida (DMAc), y preferiblemente en donde el sistema disolvente comprende DMAc. El segundo sistema de solvente comprende uno o más solventes que son capaces de disolver uno o más precursores adicionales y que son ortogonales a uno o más solventes del primer sistema de solvente. Opcionalmente, el segundo sistema disolvente comprende 2-propanol (IPA).

35 Cuando el dispositivo fotovoltaico tiene una estructura de unión múltiple que comprende una primera subcélula y una o más subcélulas adicionales, en donde la primera subcélula comprende la capa del material de perovskita, el método puede comprender además proporcionar una subcélula adicional, disponer una región intermedia en la subcélula adicional y formar la primera subcélula en la región intermedia.

Breve descripción de los dibujos

40 Se describirá ahora la presente invención de forma particularmente detallada a modo de ejemplo con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1a ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión única;

La figura 1b ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple;

45 La figura 2a ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita que tiene una estructura regular;

La figura 2b ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita que tiene una estructura invertida;

50 La figura 3a ilustra esquemáticamente un ejemplo de dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita que tiene una arquitectura de célula de absorción extremadamente delgada (ETA);

La figura 3b ilustra esquemáticamente un ejemplo de dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita que tiene una arquitectura de célula solar meso-supersuperestructurada (MSSC);

La figura 3c ilustra esquemáticamente un ejemplo de dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita que tiene una arquitectura de unión plana / planar;

55 La figura 4a ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple basado en perovskita que tiene una estructura regular;

La figura 4b ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple basado en perovskita que tiene una estructura invertida;

La figura 5a ilustra esquemáticamente un ejemplo de dispositivo fotovoltaico en tándem basado en perovskita que tiene una subcélula de fondo de silicio cristalino;

5 La figura 5b ilustra esquemáticamente un ejemplo de dispositivo fotovoltaico en tándem basado en perovskita que tiene una subcélula inferior CIGS, CIS, o CZTSSe;

La figura 5c ilustra esquemáticamente un ejemplo de dispositivo fotovoltaico en tándem basado en perovskita que tiene una subcélula inferior que comprende un segundo material de perovskita fotosensible / absorbente de luz;

La figura 6a muestra el patrón de DRX de cuatro materiales diferentes de perovskita;

10 La figura 7a muestra una imagen SEM de un material de perovskita de fórmula general  $MA_{1-x}Cs_xPb_{3-y}Br_y$ ;

La figura 7b muestra una imagen SEM de un material de perovskita de fórmula general  $FA_{1-x}Cs_xPb_{3-y}Br_y$ ;

La figura 8 muestra los espectros de absorbancia UV-Vis de cuatro materiales diferentes de perovskita de fórmula general  $FA_{1-x}Cs_xPb_{3-y}Br_y$ ;

15 Las figuras 9a y 9b muestran los espectros de absorbancia UV-Vis de cinco materiales diferentes de perovskita de fórmula general  $MA_{1-x}Cs_xPb_{3-y}Br_y$ ;

La figura 10 muestra fotografías de cuatro materiales de perovskita de diferentes composiciones (A a D) antes, durante y después de las pruebas de estabilidad térmica;

La figura 11 muestra el patrón de DRX de cinco materiales diferentes de perovskita;

20 La figura 12 muestra el patrón de DRX de otros cinco materiales de perovskita diferentes; y

La figura 13 muestra el patrón de DRX de otros cuatro materiales diferentes de perovskita.

## Descripción detallada

### Definiciones

25 El término "fotoactivo", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a una región, capa o material que es capaz de responder a la luz fotoeléctricamente. Una región fotoactiva, por lo tanto, la capa o el material es capaz de absorber la energía transportada por los fotones en la luz, lo que resulta en la generación de electricidad (por ejemplo, generando pares de electrones o excitones).

30 El término "perovskita", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a un material con una estructura cristalina tridimensional relacionada con la de  $CaTiO_3$  o un material que comprende una capa de material, que capa tiene una estructura relacionada con la de  $CaTiO_3$ . La estructura de  $CaTiO_3$  puede representarse por la fórmula  $ABX_3$ , en donde A y B son cationes de diferentes tamaños y X es un anión. En la célula unitaria, los cationes A están en (0, 0, 0), los cationes B están en (1/2, 1/2, 1/2) y los aniones X están en (1/2, 1/2, 0). El catión A suele ser más grande que el catión B. El experto apreciará que cuando A, B y X son variados, los diferentes tamaños de iones pueden hacer que la estructura del material de perovskita se distorsione alejándose de la estructura adoptada por  $CaTiO_3$  a una estructura distorsionada de menor simetría. La simetría también será menor si el material comprende una capa que tiene una estructura relacionada con la de  $CaTiO_3$ . Los materiales que comprenden una capa de material de perovskita son bien conocidos. Por ejemplo, la estructura de los materiales que adoptan la estructura tipo  $K_2NiF_4$  comprende una capa de material de perovskita. El experto apreciará que un material de perovskita puede representarse por la fórmula  $[A][B][X]_3$ , donde [A] es al menos un catión, [B] es al menos un catión y [X] es al menos un anión. Cuando la perovskita comprende más de un catión A, los diferentes cationes A pueden distribuirse en los sitios A de forma ordenada o desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un catión B, los diferentes cationes B pueden distribuirse en los sitios B de forma ordenada o desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un X anión, los diferentes X aniones pueden distribuirse en los sitios X de forma ordenada o desordenada. La simetría de una perovskita que comprende más de un catión A, más de un catión B o más de un catión X, A menudo será inferior a la de  $CaTiO_3$ .

50 Como se menciona en el párrafo anterior, el término "perovskita", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a (a) un material con una estructura cristalina tridimensional relacionada con la de  $CaTiO_3$  o (b) un material que comprende una capa de material, en donde la capa tiene una estructura relacionada con la de  $CaTiO_3$ . Aunque estas dos categorías de perovskita pueden usarse en los dispositivos de acuerdo con la invención, es preferible en algunas circunstancias usar una perovskita de la primera categoría, (a), es decir, una perovskita que tiene una estructura de cristal tridimensional (3D). Tales perovskitas típicamente comprenden una red 3D de células unitarias de perovskita sin ninguna separación entre capas. Perovskitas de la segunda categoría, (b), por otro lado, incluyen perovskitas que tienen una estructura en capas bidimensional (2D). Las perovskitas que tienen una estructura en capas 2D pueden comprender capas de células unitarias de perovskita que están separadas por moléculas (intercaladas); un ejemplo de tal perovskita en capas 2D es [2-(1-ciclohexenil)etilamonio]<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>. Las perovskitas en capas 2D tienden a tener altas energías de enlace de excitones, lo que favorece la generación de pares de electrones unidos (excitones), en lugar de transportistas de carga libre, bajo fotoexcitación. Los pares de huecos de electrones unidos pueden no ser lo suficientemente móviles para alcanzar el contacto tipo p o tipo n, donde pueden transferirse (ionizarse) y generar carga libre. Por consiguiente, para generar carga libre, la energía de enlace del excitón tiene que ser superada, lo que representa un coste energético para el proceso de generación de carga y se traduce en un menor voltaje en una célula fotovoltaica y una menor eficiencia. Por otro lado, las perovskitas que tienen una estructura cristalina 3D tienden a tener energías de enlace de excitón mucho más bajas (en el orden de la energía térmica) y, por lo tanto, pueden generar portadores libres directamente después de la fotoexcitación. En consecuencia, el semiconductor de perovskita

empleado en los dispositivos y procesos de la invención es preferiblemente una perovskita de la primera categoría, (a), es decir, una perovskita que tiene una estructura cristalina tridimensional. Esto es particularmente preferible cuando el dispositivo optoelectrónico es un dispositivo fotovoltaico.

5 El material de perovskita empleado en la presente invención es uno que es capaz de absorber luz y, por lo tanto, generar portadores de carga libre. De este modo, la perovskita empleada es un material de perovskita que absorbe la luz. Sin embargo, el experto apreciará que el material de perovskita también podría ser un material de perovskita capaz de emitir luz, aceptando cargas, tanto electrones como huecos, que posteriormente se recombinan y emiten luz. De este modo, la perovskita empleada puede ser una perovskita emisora de luz.

10 Como la persona experta apreciará, el material de perovskita empleado en la presente invención puede ser una perovskita que actúa como un tipo n, semiconductor que transporta electrones cuando está foto-dopado. De forma alternativa, puede ser una perovskita que actúa como un semiconductor transportador de huecos tipo p cuando se foto-dopa. De este modo, la perovskita puede ser de tipo n o p, o puede ser un semiconductor intrínseco. En una realización preferida, la perovskita empleada es una que actúa como un tipo n, semiconductor que transporta electrones cuando está foto-dopado. El material de perovskita puede exhibir un transporte de carga bipolar y, por lo tanto, actuar como semiconductor tipo n y tipo p. En particular, la perovskita puede actuar como semiconductor tanto de tipo n como de tipo p, dependiendo del tipo de unión formada entre la perovskita y un material adyacente.

20 Normalmente, el semiconductor de perovskita utilizado en la presente invención es un material fotosensibilizante, es decir, un material que es capaz de realizar tanto la fotogeneración como el transporte de carga.

25 El término "anión mixto", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a un compuesto que comprende al menos dos aniones diferentes. El término "haluro" se refiere a un anión de un elemento seleccionado del Grupo 17 de la Tabla Periódica de los Elementos, es decir, de un halógeno. Normalmente, anión haluro se refiere a un anión fluoruro, un anión cloruro, un anión bromuro, un anión yoduro o un anión astatide.

30 El término "perovskita de halogenuro metálico", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a una perovskita, cuya fórmula contiene al menos un catión metálico y al menos un anión haluro. El término "perovskita haluro organometálico", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a una perovskita de haluro metálico, cuya fórmula contiene al menos un catión orgánico.

35 El término "material orgánico" toma su significado normal en la técnica. Normalmente, un material orgánico se refiere a un material que comprende uno o más compuestos que comprenden un átomo de carbono. Como la persona experta lo entendería, un compuesto orgánico puede comprender un átomo de carbono unido covalentemente a otro átomo de carbono, o a un átomo de hidrógeno, o a un átomo de halógeno, o a un átomo de calcógeno (por ejemplo, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio, o un átomo de telurio). La persona experta entenderá que el término "compuesto orgánico" no incluye típicamente compuestos que son predominantemente iónicos tales como carburos, por ejemplo.

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

45 El término "semiconductor", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a un material con una conductividad eléctrica de magnitud intermedia entre la de un conductor y un dieléctrico. Un semiconductor puede ser un semiconductor de tipo n, un semiconductor de tipo p o un semiconductor intrínseco.

50 El término "dieléctrico", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere al material que es un aislante eléctrico o un conductor de corriente eléctrica muy pobre. El término dieléctrico, por lo tanto, excluye materiales semiconductores tales como titanio. El término dieléctrico, tal y como se utiliza en el presente documento, por lo general, se refiere a materiales que tienen un espacio de banda igual o superior a 4,0 eV (el espacio de banda de titanio es de aproximadamente 3,2 eV).

55 El término "tipo n", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a una región, capa o material que comprende un semiconductor extrínseco con una mayor concentración de electrones que de huecos. En los semiconductores de tipo n, los electrones son, por lo tanto, portadores mayoritarios y los huecos son los portadores minoritarios, y por lo tanto son materiales de transporte de electrones. El término "región de tipo n", tal y como se utiliza en el presente documento, por lo tanto, se refiere a una región de uno o más materiales de transporte de electrones (es decir, de tipo n). De manera similar, el término "capa de tipo n" se refiere a una capa de un material que transporta electrones (es decir, de tipo n). Un material transportador de electrones (es decir, un tipo n) podría ser un solo compuesto transportador de electrones o material elemental, o una mezcla de dos o más compuestos transportadores de electrones o materiales elementales. Un compuesto o material elemental que transporta electrones puede estar sin doparse o doparse con uno o más elementos dopantes.

65 El término "tipo p", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a una región, capa o material que comprende un semiconductor extrínseco con una mayor concentración de huecos que los electrones. En

semiconductores tipo p, los huecos son la mayoría de los portadores y los electrones son los portadores minoritarios y, por lo tanto, son materiales de transporte de huecos. El término "región de tipo p", tal y como se utiliza en el presente documento, por lo tanto, se refiere a una región de uno o más materiales de transporte de huecos (es decir, tipo p). De manera similar, el término "capa de tipo p" se refiere a una capa de un material de transporte de huecos (es decir, de tipo p). Un material de transporte de huecos (es decir, de tipo p) podría ser un compuesto o material elemental de transporte de huecos, o una mezcla de dos o más compuestos de transporte de huecos o materiales elementales. Un material de transporte de huecos o material elemental se puede no dopar o dopar con uno o más elementos dopantes.

El término "espacio de banda", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción en un material. El experto en la materia puede medir fácilmente el espacio entre bandas de un material sin una experimentación excesiva.

El término "capa", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a cualquier estructura que tiene una forma sustancialmente laminar (por ejemplo, que se extiende sustancialmente en dos direcciones perpendiculares, pero limitada en su extensión en la tercera dirección perpendicular). Una capa puede tener un espesor que varía según la extensión de la capa. Normalmente, una capa tiene un espesor aproximadamente constante. El "espesor" de una capa, tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere al espesor promedio de una capa. El espesor de las capas se puede medir fácilmente, por ejemplo, utilizando microscopía, tal como microscopía electrónica de una sección transversal de una película, o por perfilometría de superficie, por ejemplo, utilizando un perfilómetro de lápiz.

El término "poroso", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a un material dentro del cual se disponen los poros. De este modo, por ejemplo, en un material poroso los poros son volúmenes dentro del cuerpo del material donde no hay material. Los poros individuales pueden ser del mismo tamaño o diferentes tamaños. El tamaño de los poros se define como el "tamaño de poro". El tamaño límite de un poro, para la mayoría de los fenómenos en los que están implicados los sólidos porosos, es la de su dimensión más pequeña que, en ausencia de cualquier otra precisión, se conoce como el ancho del poro (es decir, el ancho de un poro con forma de hendidura, el diámetro de un poro cilíndrico o esférico, etc.). Para evitar un cambio engañoso en la escala al comparar poros cilíndricos y con forma de hendidura, uno debe usar el diámetro de un poro cilíndrico (en lugar de su longitud) como su "ancho de poro" (Rouquerol, J. et al., (1994) Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 66 (8)). Las siguientes distinciones y definiciones se adoptaron en documentos anteriores de IUPAC (J. Haber. (1991) Manual on catalyst characterization (Recommendations 1991). Pure and Applied Chemistry.): los microporos tienen anchos (es decir, tamaños de poros) menores que 2 nm; los mesoporos tienen anchos (es decir, tamaños de poros) de 2 nm a 50 nm; y los macroporos tienen anchos (es decir, tamaños de poros) de más de 50 nm. Además, se puede considerar que los nanoporos tienen anchos (es decir, tamaños de poros) de menos de 1 nm.

Los poros en un material pueden incluir poros "cerrados" así como poros abiertos. Un poro cerrado es un poro en un material que es una cavidad no conectada, es decir, un poro que está aislado dentro del material y no está conectado a ningún otro poro y, por lo tanto, no puede accederse a él mediante un fluido al que está expuesto el material. Un "poro abierto" por otro lado, sería accesible mediante tal fluido. Los conceptos de porosidad abierta y cerrada se discuten en detalle en J. Rouquerol et al.

Open porosity, por lo tanto, se refiere a la fracción del volumen total del material poroso en el que el flujo de fluido podría tener lugar efectivamente. Por lo tanto, excluye los poros cerrados. El término "porosidad abierta" es intercambiable con los términos "porosidad conectada" y "porosidad efectiva", y en la técnica comúnmente se reduce simplemente a "porosidad". El término "sin porosidad abierta", tal y como se utiliza en el presente documento, por lo tanto, se refiere a un material sin porosidad efectiva. De este modo, un material sin porosidad abierta normalmente no tiene macroporos ni mesoporos. Un material sin porosidad abierta puede comprender microporos y nanoporos, sin embargo. Dichos microporos y nanoporos son típicamente demasiado pequeños para tener un efecto negativo en un material para el que se desea una baja porosidad.

Además, los materiales policristalinos son sólidos que se componen de una serie de cristalitos o granos separados, con límites de grano en la interfaz entre dos cristalitos o granos en el material. Por lo tanto, un material policristalino puede tener tanto porosidad interparticular / intersticial como porosidad intraparticular / interna. Los términos "porosidad entre partículas" y "porosidad intersticial", tal y como se utilizan en el presente documento, se refieren a los poros entre los cristalitos o granos del material policristalino (es decir, los límites de grano), mientras que los términos "porosidad intraparticular" y "porosidad interna", tal y como se utilizan en el presente documento, se refieren a poros dentro de los cristalitos individuales o granos del material policristalino. Por otro lado, un solo cristal o material monocristalino es un sólido en el que la red cristalina es continua e ininterrumpida en todo el volumen del material, de tal manera que no hay límites de grano y no hay porosidad interparticular / intersticial.

El término "capa compacta", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a una capa sin mesoporosidad o macroporosidad. Una capa compacta a veces puede tener microporosidad o nanoporosidad.

El término "material de andamio", tal y como se utiliza en el presente documento, por lo tanto, se refiere a un material que es capaz de actuar como soporte para otro material. El término "material de andamio poroso", tal y como se utiliza

en el presente documento, por lo tanto, se refiere a un material que es en sí mismo poroso y que es capaz de actuar como soporte para otro material.

El término "transparente", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere al material u objeto que permite que la luz visible pase a través de casi nada, de manera que los objetos que se encuentran detrás se puedan ver claramente. El término "semitransparente", tal y como se utiliza en el presente documento, por lo tanto, se refiere a un material u objeto que tiene una transmisión (referida alternativamente y de manera equivalente como una transmisión) a la luz visible intermedia entre un material u objeto transparente y un material u objeto opaco. Normalmente, un material transparente tendrá una transmisión promedio para la luz visible (generalmente luz con una longitud de onda de 370 a 740 nm) de alrededor del 100 %, o de 90 a 100 %. Normalmente, un material opaco tendrá una transmisión promedio para la luz visible de alrededor del 0 %, o de 0 a 5 %. Un material u objeto semitransparente tendrá típicamente una transmisión promedio para luz visible de 10 a 90 %, típicamente 40 a 60 %. A diferencia de muchos objetos translúcidos, los objetos semitransparentes no suelen distorsionar o desenfocar las imágenes. La transmisión para la luz se puede medir utilizando métodos de rutina, por ejemplo, comparando la intensidad de la luz incidente con la intensidad de la luz transmitida.

El término "electrodo", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a un material u objeto conductor a través del cual la corriente eléctrica entra o sale de un objeto, sustancia o región. El término "electrodo negativo", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a un electrodo a través del cual los electrones dejan un material u objeto (es decir, un electrodo de recolección de electrones). Un electrodo negativo se conoce normalmente como un "ánodo". El término "electrodo positivo", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a un electrodo a través del cual los huecos dejan un material u objeto (es decir, un electrodo recolector de huecos). Un electrodo positivo se conoce típicamente como un "cátodo". Dentro de un dispositivo fotovoltaico, los electrones fluyen desde el electrodo / cátodo positivo al electrodo / ánodo negativo, mientras que los huecos fluyen desde el electrodo / ánodo negativo al electrodo / cátodo positivo.

El término "electrodo frontal", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere al electrodo provisto en ese lado o superficie de un dispositivo fotovoltaico que está destinado a ser expuesto a la luz solar. Por lo tanto, típicamente se requiere que el electrodo frontal sea transparente o semitransparente para permitir que la luz pase a través del electrodo a las capas fotoactivas provistas debajo del electrodo frontal. El término "electrodo posterior", tal y como se utiliza en el presente documento, por lo tanto, se refiere al electrodo provisto en ese lado o superficie de un dispositivo fotovoltaico que es opuesto al lado o superficie que está destinado a ser expuesto a la luz solar.

El término "transportista de carga" se refiere a una región, capa o material a través del cual un portador de carga (es decir, una partícula que lleva una carga eléctrica), es libre de moverse. En semiconductores, los electrones actúan como portadores de carga negativa móvil y los huecos actúan como cargas positivas móviles. El término "transportador de electrones" por lo tanto se refiere a una región, capa o material a través del cual los electrones pueden fluir fácilmente y que normalmente reflejará huecos (un hueco es la ausencia de un electrón que se considera un portador móvil de carga positiva en un semiconductor). Al contrario, el término "transportador de huecos" se refiere a una región, capa o material a través del cual los huecos pueden fluir fácilmente y eso reflejará típicamente los electrones.

El término "que consiste esencialmente en" se refiere a una composición que comprende los componentes de los cuales consiste esencialmente así como a otros componentes, siempre que los otros componentes no afecten materialmente las características esenciales de la composición. Normalmente, una composición que consiste esencialmente en ciertos componentes comprenderá mayor o igual al 95 % en peso de esos componentes o mayor o igual al 99 % en peso de esos componentes.

El término "compuesto volátil", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a un compuesto que se elimina fácilmente por evaporación o descomposición. Por ejemplo, un compuesto que se elimina fácilmente por evaporación o descomposición a una temperatura menor o igual a 150 °C, o por ejemplo a una temperatura menor o igual a 100 °C, sería un compuesto volátil. El "compuesto volátil" también incluye compuestos que se eliminan fácilmente por evaporación a través de productos de descomposición. De este modo, un compuesto volátil X puede evaporarse fácilmente mediante la evaporación completa de las moléculas de X, o un compuesto volátil X puede evaporarse fácilmente al descomponerse para formar dos compuestos Y y Z que se evaporan fácilmente. Por ejemplo, las sales de amonio pueden ser compuestos volátiles y pueden evaporarse como moléculas de la sal de amonio o como productos de descomposición, por ejemplo, amonio y un compuesto de hidrógeno (por ejemplo, un haluro de hidrógeno). De este modo, un compuesto volátil X puede tener una presión de vapor relativamente alta (por ejemplo, mayor o igual a 500 Pa) o puede tener una presión de descomposición relativamente alta (por ejemplo, mayor o igual a 500 Pa para uno o más de los productos de descomposición), que también puede ser referida como una presión de disociación.

#### *Estructura del dispositivo*

Las figuras 1a y 1b ilustran esquemáticamente dispositivos fotovoltaicos 100a, 100b de acuerdo con la presente invención. En las figuras 1a y 1b, los dispositivos fotovoltaicos 100a, 100b cada uno comprende un electrodo frontal transparente o semitransparente 101a, 101b y un electrodo trasero 102a, 102b, con una región fotoactiva 110a, 110b

dispuesto entre los electrodos frontal y posterior, en el que la región fotoactiva comprende un material de perovskita de fórmula general (I):



en donde A es un catión formamidinio ( $HC(NH_2)_2^+$ ), A' es un catión de cesio ( $Cs^+$ ), B es al menos un catión inorgánico divalente, y X es yoduro y X' es bromuro, siendo el valor de x mayor que 0 e igual o menor que 0,4 y el valor de y mayor que 0 y menor o igual que 3.

El material de perovskita está configurado para funcionar como un absorbente de luz / fotosensibilizador dentro de la región fotoactiva. Además, el material de perovskita en la región fotoactiva también puede configurarse para proporcionar transporte de carga. En este sentido, los materiales de perovskita pueden actuar no solo como un absorbente de luz (es decir, fotosensibilizador) sino también como un material semiconductor tipo n, de tipo p o intrínseco (tipo i) (transportador de carga). Por lo tanto, un material de perovskita puede actuar como fotosensibilizador y como material semiconductor de tipo n. Por lo tanto, el material de perovskita puede asumir los roles de absorción de luz y transporte de carga de largo alcance.

En la figura 1a, el dispositivo fotovoltaico 100a ilustrado incluye una única región fotoactiva 110a dispuesta entre los electrodos frontal 101a y trasero 102a, en donde la región fotoactiva 110a comprende un material de perovskita de fórmula general (I). La figura 1a ilustra, por lo tanto, un dispositivo fotovoltaico de unión única.

La figura 1b luego ilustra un dispositivo fotovoltaico con múltiples conexiones 100b que incluye una primera subcélula 110b en la que la región fotoactiva comprende un material de perovskita de fórmula general (I) y una o más subcélulas 120 adicionales dispuestas entre el electrodo frontal 101b y trasero 102b. En particular, La figura 1b ilustra un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple monolíticamente integrado en el que cada subcélula 110b, 120 está conectado a una subcélula adyacente por una región intermedia 130 que comprende una o más capas de interconexión (por ejemplo, una capa de recombinación o una unión de túnel). En un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple monolíticamente integrado, las subcélulas individuales están conectadas eléctricamente en serie, lo que resulta en la necesidad de una capa de recombinación o una unión de túnel y una coincidencia de corriente. Por otro lado, en un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple apilado mecánicamente, las subcélulas individuales están provistas de contactos eléctricos separados y, por lo tanto, no requieren una adaptación de corriente. Sin embargo, el tamaño y el coste adicionales de los contactos y sustratos adicionales, y las dificultades de dispersión del calor hacen que las estructuras apiladas mecánicamente sean menos favorables que las estructuras integradas monolíticamente.

Las figuras 2a y 2b ilustran esquemáticamente realizaciones separadas de dispositivos fotovoltaicos de unión única 100a que tienen una región fotoactiva 110a que comprende un material de perovskita de fórmula general (I). En cada una de estas realizaciones, la región fotoactiva 110a comprende una región de tipo n 111a que comprende al menos una capa de tipo n, una región de tipo p 112a que comprende al menos una capa de tipo p, y una capa del material de perovskita 113a dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p.

La región de tipo n comprende una o más capas de tipo n. A menudo, la región de tipo n es una capa de tipo n, es decir, una sola capa de tipo n. En otras realizaciones, sin embargo, la región de tipo n puede comprender una capa de tipo n y una capa de bloqueo de excitón de tipo n o capa de bloqueo de orificio separada.

Una capa de bloqueo de excitón es un material que tiene un espacio de banda más amplio que el material fotoactivo, pero tiene una banda de conducción o una banda de cenefa que coinciden estrechamente con las del material fotoactivo. Si la banda de conducción (o los niveles más bajos de energía de la órbita molecular desocupada) de la capa de bloqueo del excitón se alinean estrechamente con la banda de conducción del material fotoactivo, luego, los electrones pueden pasar del material fotoactivo a la capa de bloqueo del excitón y pasar a través de la capa de bloqueo del excitón y al material fotoactivo, lo que llamamos una capa de bloqueo del excitón de tipo n. Un ejemplo de esto es bathocuproina (BCP), como se describe en P. Peumans, A. Yakimov, y S.R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells" J. Appl. Phys. 93, 3693 (2001) y Masaya Hirade, y Chihaya Adachi, "Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance" Appl. Phys. Lett. 99, 153302 (2011),

Una capa de tipo n es una capa de un material que transporta electrones (es decir, un tipo n). Un material de tipo n puede ser un solo compuesto de tipo n o material elemental, o una mezcla de dos o más compuestos de tipo n o materiales elementales, que puede ser sin dopar o dopado con uno o más elementos dopantes. Una capa de tipo n puede comprender un material inorgánico u orgánico de tipo n.

Un material inorgánico adecuado de tipo n puede seleccionarse de un óxido metálico, un sulfuro de metal, un selenuro de metal, un telururo de metal, una perovskita, Si amorfo, un semiconductor del grupo IV de tipo n, un semiconductor del tipo III-V de tipo n, un semiconductor del grupo II-VI de tipo n, un semiconductor del grupo I-VII de tipo n, un semiconductor del grupo IV-VI de tipo n, un semiconductor V-VI del grupo de tipo n, y un semiconductor del grupo II-V de tipo n, cualquiera de los cuales puede ser dopado o no dopado. Normalmente, el material de tipo n se selecciona de un óxido de metal, un sulfuro de metal, un selenuro de metal y un telururo de metal. De este modo, el material de

tipo n puede comprender un material inorgánico seleccionado de óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tantalio tungsteno, indio, galio, neodimio, paladio, cadmio, o un óxido de una mezcla de dos o más de dichos metales; un sulfuro de cadmio, estaño, cobre, zinc o un sulfuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; un seleniuro de cadmio, zinc, indio, galio o un seleniuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; o un telururo de cadmio, zinc, cadmio o estaño, o un telururo de una mezcla de dos o más de dichos metales.

Ejemplos de otros semiconductores que pueden ser materiales adecuados de tipo n, por ejemplo, si son n-dopados, incluyen los semiconductores elementales o compuestos del grupo IV; Si amorfo; semiconductores del grupo III-V (por ejemplo, arseniuro de galio); semiconductores del grupo II-VI (por ejemplo, seleniuro de cadmio); semiconductores del grupo I-VII (por ejemplo, cloruro cuproso); semiconductores del grupo IV-VI (por ejemplo, seleniuro de plomo); semiconductores del grupo V-VI (por ejemplo, telururo de bismuto); y semiconductores del grupo II-V (por ejemplo, arseniuro de cadmio).

También se pueden emplear otros materiales de tipo n, incluyendo materiales de transporte de electrones orgánicos y polímeros, y electrolitos. Ejemplos adecuados incluyen, pero no se limitan a, un fullereno o un derivado de fullereno, un material orgánico transportador de electrones que comprende perileno o un derivado del mismo, o poli {[N, N0-bis (2-octildodecil) -naftaleno-1,4,5,8-bis (dicarboximida) -2,6-diil] -alt -5,50- (2,20-bitiofeno)} (P (NDI2OD-T2)).

La región de tipo p comprende una o más capas de tipo p. A menudo, la región de tipo p es una capa de tipo p, es decir, una sola capa de tipo p. En otras realizaciones, sin embargo, la región de tipo p puede comprender una capa de tipo p y una capa de bloqueo de excitón de tipo p o capa de bloqueo de electrones. Si la banda de valencia (o los niveles más altos de energía orbital molecular ocupada) de la capa de bloqueo del excitón está alineada con la banda de valencia del material fotoactivo, luego, los huecos pueden pasar del material fotoactivo a la capa de bloqueo del excitón y pasar a través de la capa de bloqueo del excitón y al material fotoactivo, y llamamos a esto una capa de bloqueo del excitón de tipo p. Un ejemplo de esto es la tris [4- (5-feniltiofen-2-il) fenil] amina, como se describe en Masaya Hirade, y Chihaya Adachi, "Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance" Appl. Phys. Lett. 99, 153302 (2011).

Una capa de tipo p es una capa de un material de transporte de huecos (es decir, de tipo p). El material de tipo p puede ser un solo compuesto de tipo p o material elemental, o una mezcla de dos o más compuestos de tipo p o materiales elementales, que puede ser sin dopar o dopado con uno o más elementos dopantes. Una capa de tipo p puede comprender un material inorgánico u orgánico de tipo p.

Los materiales de tipo p adecuados pueden seleccionarse entre transportadores de huecos poliméricos o moleculares. Los materiales adecuados de tipo p incluyen transportadores de huecos moleculares, transportadores de huecos poliméricos y transportadores de huecos de copolímero. Un material de tipo p puede ser, por ejemplo, un material de transporte de huecos moleculares, un polímero o copolímero que comprende uno o más de los siguientes restos: tiofenilo, fenelenilo, ditiazolilo, benzotiazolilo, diketopirrololpirrolilo, etoxiditiofenilo, amino, trifenil amino, carbozolilo, etileno dioxitiofenilo, dioxitiofenilo o fluorenilo. De este modo, un material de tipo p empleado en el dispositivo fotovoltaico de la invención puede comprender, por ejemplo, cualquiera de los materiales de transporte de huecos moleculares mencionados anteriormente, polímeros o copolímeros. En una realización, las regiones tipo p comprenden un material de transporte de huecos.

Una capa tipo p del dispositivo fotovoltaico puede comprender espiro-OMeTAD (2,2', 7,7'-tetrakis- (N, N-di-p-metoxifenilamina) -9,9'-espirobifluoreno)), P3HT (poli (3-hexiltiofeno)), PCPDTBT (poli [2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diilo [4, 4-bis (2-etilhexil) -4H-ciclopenta [2,1-b: 3,4-b'] ditiofeno-2, 6-diilo]]), PVK (poli (N-vinilcarbazol)), poli (3-hexiltiofeno), poli [N, N-difenil-4-metoxifenilamina-4', 4"-diilo], sextiofeno, 9,10-bis (feniletinil) antraceno, 5,12-bis (feniletinil) naftaceno, diindenoperileno, 9,10-difenilantreno, PEDOT-TMA, PEDOT: PSS, perfluoropentaceno, perileno, poli (óxido de fenileno), poli (sulfuro de p-fenileno), quinacridona, rubreno, 4- (dimetilamino) benzaldehído difenilhidracona, 4- (dibencilamino) benzaldehído-N, Ndifenilhidracona o ftalocianinas.

El dispositivo ilustrado en la figura 2a tiene lo que se considera una estructura regular para un dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita en el que el electrodo frontal 101a está en contacto con la región de tipo n 111a de la región fotoactiva 110a y el electrodo trasero 102a está en contacto con la región de tipo p 112a de la región fotoactiva 110a (Docampo, P. et al. (2013) Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. Nat Comms, 4). El electrodo frontal 101a, por lo tanto, funciona como un electrodo negativo (colector de electrones), mientras que el electrodo trasero 102a funciona como un electrodo positivo (recolector de huecos).

A modo de ejemplo, en la estructura de dispositivo ejemplar ilustrada en la figura 2a, el electrodo frontal puede comprender un óxido conductor transparente (TCO) tal como óxido de indio dopado con estaño (ITO), flúor dopado con óxido de estaño (FTO), etc., la región de tipo n puede comprender una o más capas de material de tipo n (por ejemplo, cuando cada capa de material de tipo n puede comprender un material de tipo n seleccionado de los detallados anteriormente), la región de tipo p puede comprender una o más capas de material de tipo p (por ejemplo, donde cada capa de material de tipo p puede comprender un material de tipo p seleccionado de los detallados

anteriormente), y el electrodo posterior puede comprender una función de trabajo alta metal como el oro (Au), plata (Ag), níquel (Ni), Paladio (Pd), platino (Pt) o aluminio (Al).

5 Por otro lado, el dispositivo ilustrado en la figura 2b tiene lo que se considera una estructura invertida para un dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita en el que el electrodo frontal 101a está en contacto con la región de tipo p 112a de la región fotoactiva 110a y el electrodo trasero 102a es en contacto con la región de tipo n 111a de la región fotoactiva 110a. Por lo tanto, el electrodo frontal 101a funciona como un electrodo positivo (recolector de huecos), mientras que el electrodo trasero 102a funciona como un electrodo negativo (recolector de electrones).

10 A modo de ejemplo, en la estructura de dispositivo ejemplar ilustrada en la figura 2b, el electrodo frontal puede comprender un óxido conductor transparente (TCO) tal como óxido de indio dopado con estaño (ITO), flúor dopado con óxido de estaño (FTO), etc., la región de tipo p puede comprender una o más capas de material de tipo p (por ejemplo, cuando cada capa de material de tipo p puede comprender un material de tipo p seleccionado de los detallados anteriormente), la región de tipo n puede comprender una o más capas de material de tipo n (por ejemplo, donde cada capa de material de tipo n puede comprender un material de tipo n seleccionado de los detallados anteriormente), y el electrodo posterior puede comprender una función de trabajo alta metal como el oro (Au), plata (Ag), níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt) o aluminio (Al).

20 Ambos dispositivos ilustrados en las figuras 2a y 2b incluyen una región de tipo n y una región de tipo p, con el material fotoactivo de perovskita dispuesto entre la región de tipo n y la región de tipo p, de modo que la región de tipo n (transporte eléctrico) y la región de tipo p (transporte de huecos) actúen para transportar la carga generada en el material de perovskita hacia los electrodos respectivos. Sin embargo, también es posible que tales dispositivos incluyan solo una región de transporte de carga. En particular, se ha demostrado que los dispositivos fotovoltaicos funcionales que comprenden una perovskita fotoactiva pueden formarse sin ningún material de transporte de huecos, de modo que la perovskita fotoactiva esté en contacto directo con un electrodo y / o capa de metal (ver Etgar, L., Gao, P. y Xue, Z., 2012. Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cells. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134 (42), pp 17396 -17399). En tales dispositivos, la perovskita fotoactiva asume los roles de recolector de luz y transportador de huecos, de modo que un hueco adicional que transporta material es redundante.

30 Las figuras 3a a 3c ilustran algunas realizaciones ejemplares de un dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita.

35 En las figuras 3a y 3b, la región fotoactiva 110a del dispositivo fotovoltaico 100a comprende una región porosa 114a, en donde la región porosa 114a comprende una capa del material de perovskita 113a de fórmula (I) que está en contacto con un material poroso de soporte 115a que está dispuesto entre la región de tipo n 111a y la región de tipo p 112a. En esta realización, la capa de material de perovskita 113a se proporciona como un revestimiento sobre el material de soporte poroso 115a, formando así una capa sustancialmente conforme sobre la superficie del andamio poroso, de tal manera que el material de perovskita 113a está dispuesto dentro de los poros del andamio poroso. La región de tipo p 112a comprende un material de transporte de carga que luego llena los poros de la región porosa 114a (es decir, los poros del andamio poroso revestido de perovskita) y forma una capa de revestimiento sobre el material poroso. En este sentido, la capa de revestimiento del material de transporte de carga consiste en una capa del material de transporte de carga sin porosidad abierta.

45 En la figura 3a, el dispositivo fotovoltaico ilustrado 100a tiene lo que se ha denominado arquitectura de células absorbentes extremadamente delgadas (ETA) en la que se proporciona una capa extremadamente delgada del material de perovskita que absorbe la luz en la interfaz entre semiconductores nanoestructurados, de tipo n interpenetrantes (por ejemplo, TiO<sub>2</sub>) y de tipo p (por ejemplo, HTM). En esta disposición, el material poroso de soporte 115a dentro de la región fotoactiva 110a comprende un material de transporte de carga / semiconductor.

50 En la figura 3b, el dispositivo fotovoltaico ilustrado 100a tiene lo que se conoce como una arquitectura de células solares meso-superestructuradas (MSSC) en la que se proporciona una capa extremadamente delgada del material de perovskita que absorbe la luz en un material de andamio aislante mesoporoso. En esta disposición, el material de soporte poroso 115a dentro de la región fotoactiva 110a comprende un material dieléctrico (por ejemplo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

55 En la figura 3c, la región fotoactiva 110a comprende una capa de material de perovskita 113a de fórmula (I) sin porosidad abierta. Como se ha descrito anteriormente, un material sin porosidad abierta típicamente no tiene macroporos ni mesoporos, pero puede tener microporos y nanoporos (y por lo tanto puede tener poros intercrystalinos). La capa de material de perovskita 113a, por lo tanto, forma una heterounión plana con una o ambas de la región de tipo n 111a y la región de tipo p 112a. Tanto la región de tipo n 111a como la región de tipo p 112a pueden disponerse sobre la capa del material de perovskita 113a sin porosidad abierta. En este sentido, ya que la capa de material de perovskita 113a no tiene porosidad abierta, ningún material de tipo n o tipo p se infiltra en el material de perovskita para formar una heterounión en masa; más bien forma una heterounión plana con el material de perovskita. Normalmente, la capa de material de perovskita 113a sin porosidad abierta está en contacto tanto con la región de tipo n como con la región de tipo p, y por lo tanto forma una heterounión plana con la región de tipo n y la región de tipo p.

En la figura 3c, el dispositivo fotovoltaico ilustrado 100a, por lo tanto, tiene una arquitectura de dispositivo de heterounión plana de película delgada en la que se proporciona una capa delgada sólida del material de perovskita absorbente de luz entre capas planas de tipo n (por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ) y semiconductores de tipo p (por ejemplo, HTM). En esta disposición, el dispositivo no incluye un material de andamio poroso.

En una realización alternativa, la región fotoactiva puede comprender una capa del material de perovskita de fórmula (I) en la que el material de perovskita llena los poros de un material de andamio poroso y forma una capa de revestimiento del material de perovskita sobre el material de andamio poroso, en el que la capa de revestimiento del material de perovskita no está infiltrada por el material de andamio poroso. Por lo tanto, la capa de material de perovskita está en contacto con el material de andamio poroso. Normalmente, la capa de revestimiento consiste en una capa de material de perovskita sin porosidad abierta que, por lo tanto, forma una heterounión plana con una de las regiones de tipo n y de tipo p.

Todavía en una realización adicional, la región fotoactiva puede comprender una capa del material de perovskita de fórmula (I) en donde el material de perovskita es en sí mismo poroso. Una carga que transporta material luego llena los poros de la región porosa del material de perovskita y forma una capa de revestimiento sobre el material de perovskita porosa. En este sentido, la capa de revestimiento del material de transporte de carga consiste en una capa del material de transporte de carga sin porosidad abierta.

Dependiendo de la disposición específica del dispositivo, el espesor de la región fotoactiva es típicamente de 300 nm a 3000 nm. Normalmente, el espesor de la región fotoactiva es de 400 nm a 2000 nm. Por ejemplo, el espesor puede ser de 500 nm a 1500 nm.

Con el fin de proporcionar dispositivos fotovoltaicos altamente eficientes, la absorción del absorbente debería maximizarse idealmente para generar una cantidad óptima de corriente. Por consiguiente, cuando se utiliza una perovskita como absorbente en un dispositivo fotovoltaico, el espesor de la capa de perovskita debería ser idealmente del orden de 300 a 600 nm, con el fin de absorber la mayor parte de la luz solar a través del espectro visible. En particular, en una célula solar, la capa de perovskita generalmente debe ser más gruesa que la profundidad de absorción (que se define como el espesor de la película requerido para absorber el 90 % de la luz incidente de una longitud de onda determinada, que para los materiales de interés de la perovskita es típicamente superior a 100 nm si se requiere una absorción de luz significativa en todo el espectro visible (400 a 800 nm)), Como el uso de una capa fotoactiva en dispositivos fotovoltaicos con un espesor inferior a 100 nm puede ser perjudicial para el rendimiento del dispositivo.

Normalmente, por lo tanto, el espesor de la capa de material de perovskita es superior a 100 nm. El espesor de la capa de material de perovskita en el dispositivo fotovoltaico puede ser, por ejemplo, de 100 nm a 1000 nm. El espesor de la capa de material de perovskita en el dispositivo fotovoltaico puede ser, por ejemplo, de 200 nm a 700 nm, y es preferiblemente de 300 nm a 600 nm.

El electrodo frontal puede tener un espesor de 100 nm a 700 nm, por ejemplo, de 100 nm a 400 nm. Por ejemplo, el espesor puede ser de 400 nm. El electrodo posterior puede tener un espesor de 10 nm a 500 nm, por ejemplo, de 50 nm a 200 nm. Por ejemplo, el espesor del electrodo posterior puede ser de 150 nm.

La región de tipo n comprende una o más capas de tipo n. La región de tipo n puede tener un espesor de 50 nm a 1000 nm. Por ejemplo, la región de tipo n puede tener un espesor de 50 nm a 500 nm, o de 100 nm a 500 nm. Cuando la región de tipo n comprende una capa compacta de un semiconductor de tipo n, la capa compacta tiene un espesor de 50 nm a 200 nm, típicamente un espesor de aproximadamente 100 nm.

La región de tipo p comprende una o más capas de tipo p. La región de tipo p puede tener un espesor de 50 nm a 1000 nm. Por ejemplo, la región de tipo p puede tener un espesor de 50 nm a 500 nm, o de 100 nm a 500 nm.

Cuando la región fotoactiva comprende un material de andamio poroso, el espesor de la capa del material de soporte poroso puede tener un espesor de 5 nm a 500 nm, o de 100 nm a 300 nm. Por ejemplo, el espesor de la capa del andamio poroso puede ser de 10 nm a 50 nm.

Cuando la región fotoactiva comprende una capa de revestimiento del material de perovskita sobre una región porosa, el espesor de la capa de revestimiento puede ser mayor que, igual o menor que el espesor de la región porosa. El espesor de la capa de revestimiento es típicamente de 10 nm a 1000 nm, o por ejemplo, de 100 nm a 700 nm. Normalmente se prefiere una capa de revestimiento que tenga un espesor de al menos 100 nm. El espesor de la región porosa suele ser de 5 nm a 1000 nm. Más típicamente, es de 5 nm a 500 nm, o por ejemplo, de 30 nm a 200 nm.

Las figuras 4a y 4b ilustran esquemáticamente formas de realización separadas de dispositivos fotovoltaicos de unión múltiple 100b que tienen una primera subcélula 110b que comprende un material de perovskita de fórmula general (I) y una o más subcélulas adicionales 120.

En cada una de estas realizaciones, el dispositivo fotovoltaico de múltiples conexiones 100b tiene una estructura integrada monolíticamente que, por lo tanto, comprende solo dos electrodos, los electrodos frontal 101b y trasero 102b, con la primera subcélula 110b y la una o más subcélulas adicionales 120 dispuestas entre estos dos electrodos. Asimismo, como la estructura monolíticamente integrada comprende solo dos electrodos, cada subcélula está conectada a una región fotoactiva adyacente por una región intermedia 130, en el que cada región intermedia comprende una o más capas de interconexión. Por ejemplo, la(s) capa(s) de interconexión puede comprender cualquiera de una capa de recombinación y una unión de túnel.

En cada una de estas realizaciones, la primera subcélula 110b comprende además una región de tipo n 111b que comprende al menos una capa de tipo n, una región de tipo p 112b que comprende al menos una capa de tipo p, con una capa de material de perovskita 113b dispuesta entre la región de tipo n 111b y la región de tipo p 112b.

A modo de ejemplo, cada una de las una o más subcélulas 120 adicionales del dispositivo fotovoltaico con múltiples conexiones 100b puede comprender cualquiera de un segundo material de perovskita fotoactivo, silicio amorfo, silicio cristalino, CdTe, CuZnSnSSe, CuZnSnS, o CuiInGaSe (CIGS).

El dispositivo ilustrado en la figura 4a tiene lo que se considera una estructura regular para un dispositivo fotovoltaico de múltiples funciones basado en perovskite 100b, en el que el electrodo delantero 101b está en contacto con la región de tipo p 112b de la primera subcélula 110b que comprende el material de perovskita 113b de fórmula general (I) y el electrodo trasero 102b está en contacto con una de las una o más subcélulas 120. El electrodo frontal 101b, por lo tanto, funciona como un electrodo positivo (recolector de huecos), mientras que el electrodo trasero 102b funciona como un electrodo negativo (recolector de electrones)

En la figura 4a, el dispositivo fotovoltaico de múltiples conexiones ilustrado 100b es un dispositivo en tándem que comprende dos subcélulas fotoactivas 110b, 120, en donde la subcélula superior / más alta / primera 110b comprende un material de perovskita 113b fotosensible / que absorbe luz de fórmula (I) y la subcélula 120 inferior / más baja / segunda puede, por ejemplo, comprender una subcélula a base de silicio cristalino.

A modo de ejemplo, en esta estructura ejemplar, el electrodo frontal 101b puede comprender un óxido conductor transparente (TCO) tal como óxido de indio dopado con estaño (ITO), flúor dopado con óxido de estaño (FTO), etc., la región de tipo p 112b puede comprender una o más capas de material de tipo p (por ejemplo, donde cada capa de material de tipo p puede comprender un material de tipo p seleccionado de los detallados anteriormente), la región de tipo n 111b puede comprender una o más capas de material de tipo n (por ejemplo, donde cada capa de material de tipo n puede comprender un material de tipo n seleccionado de los detallados anteriormente), y el electrodo trasero 102b puede comprender un alto función de trabajo metal como oro (Au), plata (Ag), níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt) o aluminio (Al). A modo de ejemplo, la región intermedia 130 podría comprender una capa de recombinación que comprende una capa de ITO.

Por otro lado, el dispositivo ilustrado en la figura 4b tiene lo que se considera una estructura invertida para un dispositivo fotovoltaico de múltiples conexiones basado en perovskita 100b en el que el electrodo delantero 101b está en contacto con la región de tipo n 111b de la primera subcélula 110b y el electrodo trasero 102b está en contacto con una de las una o más subcélulas adicionales 120. El electrodo frontal 101b, por lo tanto, funciona como un electrodo negativo (colector de electrones), mientras que el electrodo trasero 102b funciona como un electrodo positivo (recolector de huecos).

En la figura 4b, el dispositivo fotovoltaico de múltiples conexiones ilustrado 100b es un dispositivo en tándem que comprende dos subcélulas fotoactivas 110b, 120, en donde la subcélula superior / más alta / primera 110b comprende un material de perovskita 113b fotosensible / que absorbe luz de fórmula (I) y la subcélula 120 inferior / más baja / segunda puede, por ejemplo, comprender una subcélula a base de silicio cristalino.

A modo de ejemplo, en esta estructura ejemplar, el electrodo frontal 101b puede comprender un óxido conductor transparente (TCO) tal como óxido de indio dopado con estaño (ITO), flúor dopado con óxido de estaño (FTO), etc., la región 111b de tipo n puede comprender una o más capas de material de tipo n (por ejemplo, cuando cada capa de material de tipo n puede comprender un material de tipo n seleccionado de los detallados anteriormente), la región de tipo p 112b puede comprender una o más capas de material de tipo p (por ejemplo, donde cada capa de material de tipo p puede comprender un material de tipo p seleccionado de los detallados anteriormente), y el electrodo trasero 102b puede comprender un alto función de trabajo metal como oro (Au), plata (Ag), níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt) o aluminio (Al). A modo de ejemplo, la región intermedia 130 podría comprender una capa de recombinación que comprende una capa de ITO.

Las figuras 5a a 5c ilustran algunas realizaciones ejemplares adicionales de dispositivos fotovoltaicos de unión múltiple que tienen una primera subcélula que comprende un material de perovskita de fórmula general (I) y una o más subcélulas adicionales.

La figura 5a ilustra un ejemplo de un dispositivo fotovoltaico en tándem, en donde la subcélula superior / más alta / primera comprende un material de perovskita fotosensible / absorbente de luz y la subcélula inferior / más baja /

secundaria comprende una subcélula de silicio cristalino. En esta realización de ejemplo, la subcélula de silicio cristalino comprende una heterounión de silicio amorfo / silicio cristalino (SHJ) que hace uso de una oblea de silicio cristalino (c-Si) como un absorbente fotoactivo y películas finas de silicio amorfo (a-Si) para la formación de unión y pasivación de la superficie. La subcélula de silicio cristalino comprende un emisor de a-Si de tipo p, una capa intrínseca de pasivación a-Si / tampón, un absorbente fotoactivo c-Si de tipo n, otra capa intrínseca de pasivación a-Si / tampón, y una capa de campo de superficie posterior (BSF) hecha de n-type a-Si.

La figura 5b ilustra un ejemplo de un dispositivo fotovoltaico en tándem, en donde la subcélula superior / más alta / primera comprende un material de perovskita fotosensible / absorbente de luz y la subcélula inferior / más baja / secundaria comprende una subcélula CIGS, CIS, o CZTSSe. En esta realización de ejemplo, la subcélula inferior comprende un CIGS (tipo p), CIS, o absorbente fotoactivo CZTSSe y una capa tampón CdS (tipo n).

La figura 5c ilustra un ejemplo de un dispositivo fotovoltaico en tándem, en donde la subcélula superior / más alta / primera comprende un material de perovskita fotosensible / absorbente de luz y la subcélula inferior / segunda / secundaria comprende un segundo material de perovskita fotosensible / absorbente de luz.

*Dispositivo de unión múltiple*

Por consiguiente, se proporciona un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple que comprende una primera subcélula (superior) y una segunda subcélula (inferior), en donde la primera subcélula comprende un material de perovskita que absorbe la luz que tiene una fórmula general (I) de:



en donde A es un catión formamidinio ( $(HC(NH)_2)_2^+$ ), A' es un catión de cesio ( $Cs^+$ ), B es al menos un catión inorgánico divalente, X es yoduro y X' es bromuro, y en donde  $0 < x \leq 0,4$  y  $0 < y \leq 3$ . Preferentemente, el dispositivo fotovoltaico de unión múltiple es un dispositivo fotovoltaico en tándem que comprende dos regiones fotoactivas, en el que la primera región fotoactiva es la región fotoactiva superior y la segunda región fotoactiva es la región fotoactiva inferior.

La primera subcélula puede comprender una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n y una capa del material de perovskita en contacto con la región de tipo n. La primera subcélula puede comprender una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n, una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; y una capa del material de perovskita dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p.

El dispositivo fotovoltaico de unión múltiple puede comprender además un primer electrodo y un segundo electrodo, en el que la primera subcélula y la segunda subcélula están dispuestas entre los electrodos primero y segundo.

El primer electrodo puede estar entonces en contacto con la región de tipo p de la primera subcélula, y en el que el primer electrodo comprende un material eléctricamente conductor transparente o semitransparente. El primer electrodo puede ser entonces un electrodo recolector de huecos, mientras que el segundo electrodo es un electrodo colector de electrones.

De forma alternativa, el primer electrodo puede estar en contacto con la región de tipo n de la primera subcélula, y en el que el primer electrodo comprende un material eléctricamente conductor transparente o semitransparente. El primer electrodo puede ser un electrodo colector de electrones, mientras que el segundo electrodo es un orificio recolector de electrodo.

La segunda región fotoactiva puede comprender cualquiera de un segundo material de perovskita, silicio cristalino, CdTe, CuZnSnSSe, CuZnSnS, o CuInGaSe (CIGS).

Preferentemente, la segunda subcélula comprende una subcélula de silicio cristalino, y más preferiblemente la subcélula de silicio cristalino comprende una heterounión de silicio (SHJ), y aún más preferiblemente la subcélula de silicio cristalino comprende una heterojunción de silicio amorfo:silicio cristalino.

El material de perovskita puede tener la fórmula (II):



en donde FA es un catión formamidinio ( $(HC(NH)_2)_2^+$ ), Cs es un catión de cesio ( $Cs^+$ ), Pb es un catión de plomo (II) ( $Pb^{2+}$ ), I es yoduro (I-) y Br es bromuro (Br). Preferentemente, entonces, x es igual o mayor que 0,05 y menor o igual a 0,25, y más preferiblemente es igual a 0,05, 0,10, 0,15, 0,20 y 0,25. Preferentemente, y es entonces mayor que 0 y menor que 1,5, es más preferiblemente mayor que 0 y menor o igual a 1,0, y aún más preferiblemente es 0,6.

El dispositivo fotovoltaico de unión múltiple puede tener una estructura integrada monolíticamente. El dispositivo fotovoltaico de unión múltiple puede comprender además una región intermedia que conecta la primera subcélula a la segunda subcélula, en el que la región intermedia comprende una o más capas de interconexión.

*Material de perovskita*

Como se señaló anteriormente, en el dispositivo fotovoltaico de la presente invención, la región fotoactiva comprende un material de perovskita de fórmula general (I):



en donde A es un catión formamidinio ( $(\text{HC}(\text{NH})_2)_2^+$ ), A' es un catión de cesio ( $\text{Cs}^+$ ), B es al menos un catión inorgánico divalente, X es yoduro y X' es bromuro, siendo el valor de x mayor que 0 y menor o igual que 0,4 y el valor de y mayor que 0 y menor o igual que 3.

El espacio de banda del material de perovskita de fórmula (I) es, por lo tanto, sintonizable entre 1,60 eV y 2,30 eV, lo que lo hace particularmente adecuado para su uso en la subcélula superior de un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple cuando se combina con una o más subcélulas adicionales. La una o más subcélulas adicionales pueden comprender cualquiera de un segundo material de perovskita fotoactivo, silicio cristalino, CdTe, CuZnSnSSe, CuZnSnS, o CuInGaSe (CIGS). Preferiblemente, el espacio de banda del material de perovskita es de 1,65 eV a 1,75 eV, ya que el material de perovskita es ideal para usar en una subcélula superior de un dispositivo fotovoltaico en tándem en el que la subcélula de abajo tiene preferiblemente un espacio de banda de alrededor de 1,1 eV. En particular, cuando el espacio de banda del material de perovskita es de alrededor de 1,65 eV a 1,75 eV, El material de perovskita es ideal para usar en una subcélula superior de un dispositivo fotovoltaico en tándem en el que la subcélula inferior comprende silicio cristalino.

El al menos un catión inorgánico divalente (B) es entonces, preferiblemente, cualquier catión metálico divalente. Por ejemplo, el al menos un catión inorgánico divalente (B) se puede seleccionar entre  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$ , y es preferiblemente un catión plomo (II) ( $\text{Pb}^{2+}$ ).

Como se detalla arriba, en el material de perovskita de fórmula (I) el valor de x es mayor que 0 y menor que 1. El valor de x es típicamente mayor que 0 y menor o igual a 0,80, es preferiblemente mayor que 0 y menor o igual a 0,55, y es más preferiblemente mayor que 0 y menor o igual a 0,40. Por ejemplo, el valor x puede ser aproximadamente 0,25, 0,5 o 0,75, y es preferiblemente igual a cualquiera de 0,05, 0,10, 0,15, 0,20 y 0,25.

Como se detalla arriba, en el material de perovskita de fórmula (I) el valor de y es mayor que 0 y menor o igual que 3. El valor de y suele ser mayor que 0 y menor que 1,5, es preferiblemente mayor que 0 y menor o igual a 1,0, y preferiblemente es mayor que o igual a 0,25 y menor o igual a 1,0. Por ejemplo, el valor x puede ser aproximadamente 0,3, 0,6, 1 o 1,5, y es preferiblemente de 0,6.

En una realización preferida, el material de perovskita tiene la fórmula:



en donde FA es un catión formamidinio ( $(\text{HC}(\text{NH})_2)_2^+$ ), Cs es un catión de cesio ( $\text{Cs}^+$ ), Pb es un catión de plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), I es yoduro (I<sup>-</sup>) y Br es bromuro (Br). El valor de x es mayor que 0 y menor o igual que 0,40 y el valor de y puede ser mayor que 0 y menor o igual que 3. Preferentemente, y es mayor que 0 y menor que 1,5, más preferiblemente y es mayor que 0 y es menor o igual a 1,0, y aún más preferiblemente es mayor que 0 y menor o igual a 0,6.

*Método de producción de un dispositivo fotovoltaico*

También se proporciona un método para producir un dispositivo fotovoltaico que comprende un material fotoactivo, cuyo material fotoactivo comprende una perovskita de fórmula general (I). El método comprende una etapa (a) de disponer una segunda región en una primera región, cuya segunda región comprende una capa del material fotoactivo. Por ejemplo, la primera región puede ser una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n.

El método puede comprender además una etapa (b) de disponer una tercera región en la segunda región. La primera región puede ser una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n y la tercera región puede ser entonces una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p. De forma alternativa, la primera región puede ser una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p y la tercera región puede ser entonces una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n.

La etapa (a) de disponer una segunda región en la primera región comprende típicamente producir una capa sólida del material de perovskita por deposición de solución química. Normalmente, la etapa de producir una capa sólida del material de perovskita por deposición de solución química comprende un proceso de deposición de una etapa o de dos etapas.

En el proceso de una etapa, la etapa de producir una capa sólida del material de perovskita comprende:

- (i) formar una solución precursora que comprende precursores del material de perovskita disuelto en un sistema disolvente;
- (ii) disponer / depositar una capa de la solución precursora; y
- (iii) eliminar el sistema de solvente para producir una capa sólida del material de perovskita.

5 Opcionalmente, la etapa (a) de disponer una segunda región en la primera región comprende además, después de la etapa en la que se produce una capa sólida del material de perovskita, una etapa para curar la capa sólida del material de perovskita. La etapa de curar la capa sólida del material de perovskita típicamente implicaría calentar la capa sólida del material de perovskita a una temperatura elevada durante un período de tiempo establecido, en el que la temperatura y el período de tiempo utilizados para la etapa de curado dependen de la composición específica del material de perovskita. En este sentido, el experto en la materia sería capaz de determinar fácilmente una temperatura y un período de tiempo apropiados para curar una capa sólida de un material de perovskita usando procedimientos bien conocidos que no requieren experimentación indebida. En particular, se observa que el experto sabrá que la temperatura y el período de tiempo exactos utilizados para la etapa de curado dependerán de las variaciones en los equipos y aparatos utilizados para realizar la etapa de curado, de tal manera que la selección de los valores para estos parámetros es una cuestión de rutina para el experto.

En el proceso de una etapa, los precursores del material de perovskita comprenden típicamente:

- 20 - un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y un primer anión haluro;
- un segundo compuesto precursor que comprende el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro; y un tercer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el segundo anión haluro;

25 en donde el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X').

Preferentemente, los precursores del material de perovskita comprenden además un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro. Más preferentemente, el primer compuesto precursor comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y un primer anión haluro, el segundo compuesto precursor comprende el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') y el primer anión haluro, el tercer compuesto precursor comprende el catión inorgánico de metal divalente (B) y el segundo anión haluro, y el cuarto compuesto precursor comprende el catión inorgánico de metal divalente (B) y el primer anión haluro.

A modo de ejemplo, los precursores del material de perovskita pueden comprender un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y yoduro de (X), un segundo compuesto precursor que comprende el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') y el yoduro (X), un tercer compuesto precursor que comprende el catión metálico divalente (B) y el yoduro (X), y un cuarto compuesto precursor que comprende el catión metálico divalente (B) y el bromuro (X'). Ampliando este ejemplo, el primer compuesto precursor puede tener la fórmula AX, el segundo compuesto precursor puede tener la fórmula A'X, el tercer compuesto precursor puede tener la fórmula BX<sub>2</sub>, y el cuarto compuesto precursor puede tener la fórmula BX'<sub>2</sub>. A modo de ejemplo adicional, los precursores del material de perovskita pueden comprender un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y bromuro (X'), un segundo compuesto precursor que comprende el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') y el bromuro (X'), un tercer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el bromuro (X'), y un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el yoduro (X). Ampliando este ejemplo, el primer compuesto precursor puede tener la fórmula AX', el segundo compuesto precursor puede tener la fórmula A'X', el tercer compuesto precursor puede tener la fórmula BX'<sub>2</sub>, y el cuarto compuesto precursor puede tener la fórmula BX<sub>2</sub>.

En este proceso de una sola etapa, el sistema de solvente en el que se disuelven los precursores del material de perovskita típicamente comprende uno o más solventes seleccionados de dimetilsulfóxido (DMSO), N, N-dimetilformamida (DMF), N-ciclohexil-2-pirrolidona (CHP) y dimetilacetamida (DMAc). Preferentemente, el sistema solvente comprende cualquiera de DMF, DMSO, DMF, una mezcla de DMF y CHP, y DMAc. Preferentemente, el sistema solvente consiste en DMAc.

En este proceso de una sola etapa, la relación en la cantidad de cada uno de los compuestos precursores utilizados en la solución precursora depende de la fracción / proporción de cada uno de los iones (dados por los valores de x e y) presentes en la composición específica del material de perovskita. Por lo tanto, el experto en la materia podría determinar fácilmente las cantidades apropiadas de cada uno de los compuestos precursores para un material de perovskita de una composición específica.

En el proceso de una etapa, los precursores del material de perovskita pueden comprender alternativamente:

- 60 - un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y un primer anión haluro;
- un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y un anión orgánico sacrificial (Y);
- un tercer compuesto precursor que comprende el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro; y
- un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y un segundo anión haluro;

65 en donde el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X').

Preferentemente, los precursores del material de perovskita comprenden además un quinto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro. Más preferentemente, el primer compuesto precursor comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y un primer anión haluro, el segundo compuesto precursor comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y un anión orgánico de sacrificio (Y), el tercer compuesto precursor comprende el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') y el primer anión haluro, el cuarto compuesto precursor comprende el catión inorgánico divalente (B) y el segundo anión haluro, y el quinto compuesto precursor comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro.

En este proceso, el anión orgánico de sacrificio (Y) forma un compuesto volátil (AY) con el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A). Tal y como se discute en el presente documento, compuestos volátiles son aquellos compuestos que se eliminan fácilmente por evaporación, ya sea por evaporación del propio compuesto o por evaporación de los productos de descomposición del compuesto. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la presencia de este compuesto volátil (AY) durante la reacción retarda la cristalización del material de perovskita y, por lo tanto, mejora la estructura cristalina del material de perovskita resultante.

El proceso puede comprender, además, permite la eliminación de un compuesto volátil que comprende el anión sacrificial orgánico (Y) y el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) de la capa depositada de la solución de precursor. La etapa de permitir la eliminación del compuesto volátil (AY) puede comprender permitir que el compuesto volátil se evapore, se descomponga, o se evapore y se descomponga. De este modo, la etapa de permitir la eliminación del compuesto volátil puede comprender calentar la capa depositada de la solución precursora o exponer la capa depositada de la solución precursora. A menudo, el sustrato y / o la solución se calientan para eliminar el compuesto volátil.

Normalmente, el compuesto volátil (AY) es más volátil que un compuesto que consiste en el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y el primer anión haluro y / o un compuesto que consiste en el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') junto con el primer anión haluro y / o el segundo anión haluro (es decir, el primer compuesto precursor y el tercer compuesto precursor). Si un compuesto es más volátil que otro se mide fácilmente. Por ejemplo, el análisis termogravimétrico se puede realizar y el compuesto que pierde cierta masa (por ejemplo, un 5 % de masa) a la temperatura más baja es el más volátil. A menudo, la temperatura a la que el compuesto volátil (que comprende el anión orgánico de sacrificio (Y) y el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A)) ha perdido un 5 % de masa (luego del calentamiento a temperatura ambiente, por ejemplo, 20 °C) es más de 25 °C menos que la temperatura a la que un compuesto que consiste en el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y el primer anión haluro y / o un compuesto que consiste en el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') junto con el primer anión haluro y / o el segundo anión haluro ha perdido un 5 % de masa (después del calentamiento a temperatura ambiente, por ejemplo, 20 °C). Por ejemplo, si un compuesto que consiste en el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y el primer anión haluro ha perdido un 5 % de masa a una temperatura de 200 °C, el compuesto volátil típicamente ha perdido un 5 % de masa a una temperatura de 175 °C o inferior.

El anión orgánico de sacrificio (Y) puede ser un anión orgánico de fórmula RCOO<sup>-</sup>, ROOCO<sup>-</sup>, RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ROP(O)(OH)O<sup>-</sup> o RO<sup>-</sup>, en donde R es H, alquilo C<sub>1-10</sub> sustituido o no sustituido, alqueno C<sub>2-10</sub> sustituido o no sustituido, alquino C<sub>2-10</sub> sustituido o no sustituido, cicloalquilo C<sub>3-10</sub> sustituido o no sustituido, heterociclo C<sub>3-10</sub> sustituido o no sustituido o aro sustituido o no sustituido. En particular, el anión de sacrificio puede ser formato (HCOO<sup>-</sup>), acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), propanoato (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>), butanoato (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO<sup>-</sup>), pentanoato (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>COO<sup>-</sup>), o benzoato (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>).

El segundo compuesto precursor puede comprender, por lo tanto, un compuesto de fórmula AY, en la que A es el catión forma-amidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) e Y es el anión orgánico sacrificial. Preferiblemente, el segundo compuesto precursor es formamidinio (HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> acetato de etilo, formamidinio (HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> formiato, o forma amidinio (HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> propanoato.

En este proceso de una sola etapa, el sistema de solvente en el que se disuelven los precursores del material de perovskita típicamente comprende uno o más solventes seleccionados de dimetilsulfóxido (DMSO), N, N-dimetilformamida (DMF), N-ciclohexil-2-pirrolidona (CHP) y dimetilacetamida (DMAc). Preferentemente, el sistema solvente comprende cualquiera de DMF, DMSO, DMF, una mezcla de DMF y CHP, y DMAc. Preferentemente, el sistema solvente consiste en DMF.

La solución precursora se dispone típicamente mediante procesamiento de la solución. Por ejemplo, una composición que comprende los compuestos precursores y un sistema disolvente se puede disponer sobre el sustrato, por ejemplo, mediante revestimiento por rotación, o por ejemplo, mediante revestimiento por gravado, revestimiento de tinte de ranura, impresión de pantalla, impresión por chorro de tinta, revestimiento de la cuchilla limpiadora, o revestimiento por pulverización.

En el proceso de dos etapas, la etapa de producir una capa sólida del material de perovskita comprende:

- (i) formar una primera solución precursora que comprende precursores del material de perovskita disuelto en un primer sistema disolvente;
- (ii) disponer / depositar una capa de la primera solución precursora;
- (iii) eliminar el primer sistema disolvente para formar una capa sólida de uno o más precursores;

(iii) formar una segunda solución precursora que comprende precursores adicionales del material de perovskita disuelto en un segundo sistema disolvente; y

(iv) tratar la capa sólida de uno o más precursores con la segunda solución de precursor y, por lo tanto, hacer reaccionar el uno o más precursores y el uno o más precursores adicionales para producir una capa sólida del material de perovskita.

Opcionalmente, la etapa (iv) de tratar la capa sólida de uno o más precursores con la segunda solución precursora comprende depositar la segunda solución precursora sobre la capa sólida de uno o más precursores, y calentar la segunda solución precursora sobre la capa sólida de uno o más precursores para producir una capa sólida del material de perovskita. La etapa de calentar la segunda solución precursora en la capa sólida de uno o más precursores implicaría típicamente calentar a una temperatura elevada durante un período de tiempo establecido, en el que la temperatura y el período de tiempo utilizados para la etapa de calentamiento dependen de la composición específica del material de perovskita. En este sentido, el experto en la materia podría determinar fácilmente una temperatura y un período de tiempo apropiados para la etapa de calentamiento usando procedimientos bien conocidos que no requieren experimentación indebida. En particular, se observa que el experto sabrá que la temperatura y el período de tiempo exactos utilizados para la etapa de calentamiento dependerán de las variaciones en los equipos y aparatos utilizados para realizar la etapa de calentamiento, de tal manera que la selección de los valores para estos parámetros es una cuestión de rutina para el experto.

En el proceso de dos etapas, los precursores del material de perovskita en la primera solución precursora comprenden típicamente:

- un primer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y un primer anión haluro.

Los precursores adicionales del material de perovskita en la segunda solución precursora comprenden entonces:

- un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y el primer anión haluro o un segundo anión haluro, y
- un tercer compuesto precursor que comprende el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') y el primer anión haluro o el segundo anión haluro;

en donde el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X').

A modo de ejemplo, los precursores del material de perovskita en la primera solución precursora pueden comprender un primer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el yoduro (X). Los otros precursores del material de perovskita en la segunda solución de precursor pueden comprender entonces un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y yoduro de (X) o bromuro (X'), y un tercer compuesto precursor que comprende el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') yoduro (X) o bromuro (X'). Ampliando este ejemplo, el primer compuesto precursor puede tener la fórmula BX<sub>2</sub>, el segundo compuesto precursor puede tener la fórmula AX o AX', y el tercer compuesto precursor puede tener la fórmula A'X' o A'X'. Preferentemente, si el segundo compuesto precursor tiene la fórmula AX, entonces el tercer compuesto precursor tiene la fórmula A'X', y si el segundo compuesto precursor tiene la fórmula AX', entonces el tercer compuesto precursor tiene la fórmula A'X.

A modo de ejemplo adicional, los precursores del material de perovskita en la primera solución precursora pueden comprender un primer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el bromuro (X'). Los otros precursores del material de perovskita en la segunda solución de precursor pueden comprender entonces un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A) y yoduro de (X) o bromuro (X'), y un tercer compuesto precursor que comprende el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') y el yoduro (X) o bromuro (X'). Ampliando este ejemplo, el primer compuesto precursor puede tener la fórmula BX<sub>2</sub>, el segundo compuesto precursor puede tener la fórmula AX o AX', y el tercer compuesto precursor puede tener la fórmula A'X' o A'X'. Si el segundo compuesto precursor es de la fórmula AX, entonces el tercer compuesto precursor tiene la fórmula A'X', y si el segundo compuesto precursor tiene la fórmula AX', entonces el tercer compuesto precursor es de la fórmula A'X.

En el proceso de dos etapas, el primer sistema disolvente puede comprender uno o más disolventes seleccionados de dimetilsulfóxido (DMSO), N, N-dimetilformamida (DMF), N-ciclohexil-2-pirrolidona (CHP) y dimetilacetamida (DMAc). Preferentemente, el primer sistema solvente comprende cualquiera de DMF, DMSO, DMF, una mezcla de DMF y CHP, y DMAc. El segundo sistema de disolvente comprende entonces uno o más disolventes que son capaces de disolver uno o más precursores adicionales y que son ortogonales a uno o más de los disolventes del primer sistema de disolvente.

Asimismo, cuando el dispositivo fotovoltaico tiene una estructura multi-unión, de modo que el dispositivo fotovoltaico comprenda una primera subcélula y una o más subcélulas adicionales, el método comprende además proporcionar una subcélula adicional, disponer una región intermedia en la subcélula adicional y formar la primera subcélula en la región intermedia. La etapa de formar la primera subcélula en la región intermedia comprende entonces la etapa (a) o las etapas (a) y (b) descritas anteriormente.

*Formulación para su uso en la formación del material de perovskita.*

Asimismo, también se proporciona una formulación para uso en la formación de un material de perovskita fotosensible / absorbente de luz de fórmula general (I). La formulación comprende compuestos precursores del material de perovskita. En una realización, los precursores del material de perovskita en la formulación comprenden un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>) (A) y un primer anión haluro, un segundo compuesto precursor que comprende el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro, y un tercer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el segundo anión haluro, en donde el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X'). Preferentemente, los precursores del material de perovskita en la formulación comprenden además un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro. Más preferentemente, el primer compuesto precursor comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>) (A) y un primer anión haluro, el segundo compuesto precursor comprende el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') y el primer anión haluro, el tercer compuesto precursor comprende el catión inorgánico de metal divalente (B) y el segundo anión haluro, y el cuarto compuesto precursor comprende el catión inorgánico de metal divalente (B) y el primer anión haluro.

El al menos un catión inorgánico divalente (B) puede ser cualquier catión metálico divalente. Preferentemente, el al menos un catión inorgánico divalente (B) se selecciona entre Pb<sup>2+</sup> y Sn<sup>2+</sup>, y es más preferiblemente un catión plomo (II) (Pb<sup>2+</sup>).

En una realización preferida, la formulación comprende un primer compuesto precursor que comprende un catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>) y un primer anión haluro, un segundo compuesto precursor que comprende un catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) y el primer anión haluro, un tercer compuesto precursor que comprende un catión plomo (II) (Pb<sup>2+</sup>) y el primer anión haluro, y un cuarto compuesto precursor que comprende un catión plomo (II) (Pb<sup>2+</sup>) y un segundo anión haluro, en donde el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X').

En una realización alternativa, los precursores del material de perovskita en la formulación comprenden un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>) (A) y un primer anión haluro, un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>) (A) y un anión orgánico de sacrificio (Y), un tercer compuesto precursor que comprende el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro, y un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y un segundo anión haluro, en donde el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X'). Preferentemente, los precursores del material de perovskita en la formulación comprenden además un quinto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro. Más preferentemente, el primer compuesto precursor comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>) (A) y un primer anión haluro, el segundo compuesto precursor comprende el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>) (A) y un anión orgánico de sacrificio (Y), el tercer compuesto precursor comprende el catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) (A') y el primer anión haluro, el cuarto compuesto precursor comprende el catión inorgánico divalente (B) y el segundo anión haluro, y el quinto compuesto precursor comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro.

El anión orgánico de sacrificio (Y) puede ser un anión orgánico de fórmula RCOO<sup>-</sup>, ROOCO<sup>-</sup>, RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ROP(O)(OH)O<sup>-</sup> o RO<sup>-</sup>, en donde R es H, alquilo C<sub>1-10</sub> sustituido o no sustituido, alqueno C<sub>2-10</sub> sustituido o no sustituido, alquino C<sub>2-10</sub> sustituido o no sustituido, cicloalquilo C<sub>3-10</sub> sustituido o no sustituido, heterociclo C<sub>3-10</sub> sustituido o no sustituido o ariilo sustituido o no sustituido. En particular, el anión de sacrificio puede ser formato (HCOO<sup>-</sup>), acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), propanoato (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>), butanoato (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO<sup>-</sup>), pentanoato (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>COO<sup>-</sup>), o benzoato (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>).

Preferentemente, el segundo compuesto precursor es formamidinio (HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup> acetato de etilo, formamidinio (HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup> formiato, o formamidinio (HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup> propanoato.

Más aún, se puede proporcionar una solución precursora para usar en la formación de un material de perovskita fotosensible / absorbente de la luz de fórmula general (I) disolviendo los compuestos precursores de las formulaciones descritas anteriormente en un sistema de solvente adecuado. La solución precursora, por lo tanto, comprende una solución de los cationes y aniones que comprenden cada uno de los compuestos precursores.

En una realización, por lo tanto, la solución precursora comprende una solución de un catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>) A, un catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) A', al menos un catión de metal divalente B, yoduro X y bromuro X'. Preferentemente la relación de los iones A: A': B: X: X' en la solución precursora son 1-x: x: 1: 3-y: y donde 0 < x ≤ 0,4 y 0 < y ≤ 3.

En una realización alternativa, por lo tanto, comprende una solución de un catión de formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>) A, un catión de cesio (Cs<sup>+</sup>) A', al menos un catión de metal divalente B, yoduro X, bromuro X', y un anión orgánico de sacrificio (Y). Preferentemente la relación de los iones A: A': B: X: X' en la solución precursora son 1-x: x: 1: 3-y: y donde 0 < x ≤ 0,4 y 0 < y ≤ 3.

Normalmente, el sistema disolvente en el que se disuelven los precursores del material de perovskita comprende uno o más disolventes seleccionados de dimetilsulfóxido (DMSO), N, N-dimetilformamida (DMF), N-ciclohexil-2-pirrolidona (CHP) y dimetilacetamida (DMAc). Preferentemente, el sistema solvente comprende cualquiera de DMF, DMSO, una mezcla de DMF y CHP, y DMAc. Cuando los precursores del material de perovskita no incluyen un anión orgánico de

sacrificio, el sistema disolvente consiste preferiblemente en DMAc. De forma alternativa, cuando los precursores del material de perovskita incluyen un anión orgánico de sacrificio, el sistema disolvente consiste preferiblemente en DMF.

5 El material de perovskita de fórmula general (I) se puede obtener, por lo tanto, disolviendo los compuestos precursores de la formulación descrita anteriormente en un sistema solvente adecuado, y formando así la solución precursora descrita anteriormente, depositar la solución precursora sobre un sustrato adecuado y someter el sustrato a un régimen de temperatura y presión que facilita la eliminación de uno o más solventes que comprenden el sistema solvente. Cuando los compuestos precursores incluyen un compuesto que comprende un anión orgánico de sacrificio (Y), el sustrato debe someterse a un régimen de temperatura y presión que también facilite la eliminación de un compuesto volátil que comprende el anión orgánico de sacrificio (Y) y el catión formamidinio ((HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) (A).

### Ejemplos

15 En las realizaciones ejemplares detalladas a continuación, los materiales de perovskita se formaron como películas por deposición de revestimiento por rotación a partir de una solución. En estas realizaciones, los precursores sólidos para los materiales de perovskita se pesaron y se mezclaron juntos en un vial. Esta mezcla se cargó luego en una caja de guantes donde se añadió el disolvente para una solución final que tenía 38 % en peso de precursores de perovskita.

20 Para la disolución de los sólidos, la mezcla se calentó bajo agitación continua a 100 °C, formando una solución que era amarilla y transparente. Una vez que todos los sólidos estaban en solución, la solución se retiró de la placa calefactora y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución final se filtró luego antes de la deposición.

25 La solución se recubrió por centrifugación sobre sustratos (es decir, vidrio, FTO o ITO) dentro de la guantera con velocidades de giro que varían entre 3000-4000 rpm, dependiendo del espesor final deseado de la película, durante 60 segundos. En estas realizaciones ejemplares, las películas de perovskita resultantes tenían espesores de entre 350 nm y 500 nm. Si bien se podrían utilizar velocidades más bajas, esto daría lugar a películas más gruesas.

30 Inmediatamente después de la deposición, la película se movió a una placa caliente colocada a la temperatura deseada, donde la temperatura de curado depende del tiempo de curado requerido. Para estas realizaciones particulares, la temperatura puede variar de 130 a 150 °C con tiempos de curado de entre 10 - 30 minutos. No se han observado cambios evidentes en la película final variando los parámetros de curado en ese rango.

35 Las películas delgadas de perovskita resultantes se caracterizaron luego por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para confirmar la formación de la perovskita y la formación de una película continua que sea adecuada para la incorporación en dispositivos fotovoltaicos.

40 La figura 6 muestra el patrón de DRX de cuatro materiales diferentes de perovskita. El lado izquierdo (A) de la figura 6 muestra el patrón de difracción de XRD de tres materiales diferentes de perovskita de fórmula general FA<sub>1-x</sub> Cs<sub>x</sub> Pbl<sub>3-y</sub> Br<sub>y</sub>, con x = 0,25 y y = 0,3 y 0,6 respectivamente, cada uno producido utilizando el método descrito anteriormente. La relación FA: Cs fue por lo tanto constante entre cada uno de los materiales, pero de arriba a abajo hay una disminución en la relación I: Br, con el material de perovskita superior que no incluye Br con el propósito de comparación con los materiales de perovskita descritos aquí. El lado derecho (A) de la figura 6 muestra el patrón de difracción de XRD de un material de perovskita de fórmula general MA<sub>1-x</sub> Cs<sub>x</sub> Pbl<sub>3-y</sub> Br<sub>y</sub>, con x = 0,75 y y = 0,6, producido utilizando el método descrito anteriormente. Los picos en cada uno de los patrones de difracción de XRD de las figuras 6 ilustran que los materiales resultantes tenían las estructuras cristalinas esperadas de los materiales de perovskita pretendidos.

50 La figura 7a muestra una imagen SEM de un material de perovskita de fórmula general MA<sub>1-x</sub> Cs<sub>x</sub> Pbl<sub>3-y</sub> Br<sub>y</sub> con x = 0,75 e y = 0,6, mientras que la figura 7b muestra una imagen SEM de un material de perovskita de fórmula general FA<sub>1-x</sub> Cs<sub>x</sub> Pbl<sub>3-y</sub> Br<sub>y</sub>, con x = 0,25 y y = 0,6, ambos producidos utilizando el método descrito anteriormente. Las imágenes de las figuras 7a y 7b muestran que las películas de material de perovskita producidas usando el método descrito anteriormente son continuas y homogéneas.

55 La figura 8 muestra los espectros de absorbancia UV-Vis de cuatro materiales diferentes de perovskita de fórmula general FA<sub>1-x</sub> Cs<sub>x</sub> Pbl<sub>3-y</sub> Br<sub>y</sub>, con x = 0,25 y y = 0,3, 0,6 y 1,5 respectivamente, cada uno producido utilizando el método descrito anteriormente. La relación FA: Cs fue por lo tanto constante entre cada uno de los materiales, pero hay una disminución en la relación I: Br, con uno de los materiales de perovskita que no incluye Br con el propósito de comparación con los materiales de perovskita descritos aquí. En el gráfico, la longitud de onda en nm se representa en el eje x y la absorbancia en unidades arbitrarias se representa en el eje y. A partir de los espectros de absorbancia, el espacio de banda óptica (E<sub>g</sub>) de cada uno de los materiales de perovskita se ha estimado en aproximadamente 1,55 eV para y = 0, aproximadamente 1,60 eV para y = 0,3, aproximadamente 1,66 eV para y = 0,6, y aproximadamente 1,91 eV para y = 1,5.

65 Las figuras 9a y 9b muestran la UV-Vis absorbancia espectros de cinco diferentes materiales de perovskita de la fórmula general MA<sub>1-x</sub> Cs<sub>x</sub> Pbl<sub>3-y</sub> Br<sub>y</sub> cada uno produce utilizando el método descrito anteriormente.

Las figuras 9a muestran los espectros de absorbancia UV-Vis de tres materiales de perovskita diferentes de fórmula general  $MA_{1-x} Cs_x Pb_{3-y} Br_y$  con  $x = 0,5$  e  $y = 0,3, 0,6$  y  $1,5$  respectivamente. Las figuras 9b luego muestran los espectros de absorbancia UV-Vis de otros dos materiales de perovskita de fórmula general  $MA_{1-x} Cs_x Pb_{3-y} Br_y$  con  $x = 0,75$  e  $y = 0,6$  y  $1,5$  respectivamente. En los gráficos, la longitud de onda en nm se grafica en el eje x y la absorbancia en unidades arbitrarias se grafica en el eje y. A partir de los espectros de absorbancia, el espacio de banda óptica ( $E_g$ ) de cada uno de los materiales de perovskita se ha estimado en aproximadamente 1,68 eV para  $x = 0,5$  e  $y = 0,3$ , aproximadamente 1,80 eV para  $x = 0,5$  y  $y = 0,6$ , aproximadamente 1,85 eV para  $x = 0,5$  y  $y = 1,5$ , aproximadamente 1,77 eV para  $x = 0,75$  e  $y = 0,6$ , y aproximadamente 1,96 eV para  $x = 0,75$  e  $y = 1,5$ .

Para comparar materiales de perovskita convencionales con materiales de perovskita de acuerdo con la invención, los siguientes materiales de perovskita se fabricaron sobre un sustrato de vidrio: material de perovskita A que tiene la fórmula  $MAPbI_3$ , material de perovskita B que tiene la fórmula  $MA_{0,5} FA_{0,5} PbI_3$  material de perovskita C que tiene la fórmula  $MA_{0,25} Cs_{0,75} PbI_{2,4} Br_{0,6}$ , y material de perovskita D que tiene la fórmula  $FA_{0,75} Cs_{0,25} PbI_{2,4} Br_{0,6}$ . Estos dispositivos se colocaron luego en una placa caliente durante 540 minutos a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  en una atmósfera ambiente (con un 40 % de humedad relativa) para probar la estabilidad térmica de los materiales de perovskita. La figura 8 muestra fotografías de cada uno de los diversos materiales de perovskita (A a D) antes, durante y después de las pruebas de estabilidad térmica.

Como se esperaba, los materiales de perovskita fueron inicialmente de color negro. Como se puede ver en la figura 8, visualmente, las películas de material de perovskita A y material de perovskita B muestran cierta decoloración (color amarillo en la esquina superior derecha) después de 280 minutos, mientras que el material de perovskita C y el material de perovskita D no muestran una decoloración visible. Dentro de los 540 minutos, el material de perovskita A y el material de perovskita B se han degradado significativamente, con un cambio sustancial de color de negro a amarillo (donde el amarillo indica la formación de  $PbI_2$ ), mientras que la película de material de perovskita C muestra una degradación limitada, cambiando de color de negro a marrón, mientras que el material de perovskita D no muestra ningún signo de degradación.

#### Otros ejemplos

En las realizaciones ejemplares detalladas a continuación, los materiales de perovskita se formaron como películas por deposición de revestimiento por rotación a partir de una solución. En estas realizaciones, los precursores sólidos para los materiales de perovskita se pesaron y se mezclaron juntos en un vial. Esta mezcla se cargó luego en una caja de guantes donde se añadió el disolvente para una solución final que tenía 37 % en peso de precursores de perovskita. Inmediatamente después de la deposición, la película se movió a una placa caliente colocada a la temperatura deseada, donde la temperatura de curado depende del tiempo de curado requerido. Para estas realizaciones particulares, la temperatura fue de aproximadamente  $150\text{ }^\circ\text{C}$  durante un tiempo de curado de alrededor de 10 minutos.

Las películas delgadas de perovskita resultantes se caracterizaron luego por difracción de rayos X (XRD) para confirmar la formación de la perovskita.

La figura 11 muestra los patrones de DRX de cinco materiales diferentes de perovskita de composición  $FA_{1-x} Cs_x PbI_3$  ( $0,05 \leq x \leq 0,25$ ). En los patrones de difracción de XRD de la figura 11 (A), todos los máximos corresponden a la simetría trigonal (grupo espacial:  $P3\ m1$ ) de  $FAPbI_3$ . También se observan trazas de  $PbI_2$  y FTO, sin embargo no hay señal correspondiente al polimorfo amarillo. La figura 11(B) muestra el desplazamiento en el primer pico de la perovskita desde donde se puede ver que los máximos se desplazan a valores  $2\theta$  mayores, lo que indica una disminución en los parámetros de célula que se ajusta con la sustitución parcial de FA con un catión más pequeño como Cs. Por lo tanto, se forma una solución sólida en el rango de  $0,05 \leq x \leq 0,25$ .

La figura 12 muestra los patrones de DRX de cinco materiales diferentes de perovskita de composición  $FA_{1-x} Cs_x PbI_3$  ( $0,30 \leq x \leq 0,50$ ). En los patrones de difracción de XRD de la figura 12 (A), los máximos adicionales (marcados con un círculo relleno) corresponden a la fase  $CsPbI_3$ , y estos picos se definen más a medida que aumenta el valor de x (es decir, a medida que aumenta la cantidad de Cs). La figura 8 (B) muestra el desplazamiento en el primer pico de la perovskita; sin embargo, no hay cambio obvio en el pico, lo que indica que ya no se pueden introducir más Cs en la perovskita  $FAPbI_3$ . Este experimento establece el rango en el que las Cs pueden sustituir parcialmente la FA en la perovskita  $FAPbI_3$  para formar el polimorfo negro, evitando la fase amarilla y conduciendo a más fases termoestables.

La figura 13 muestra los patrones de DRX de cuatro materiales diferentes de perovskita de composición  $FA_{1-x} Cs_x PbI_3$  con  $x = 0,25$  y  $1,5 \leq y \leq 3$ .

Se apreciará que los elementos individuales descritos anteriormente se pueden usar solos o en combinación con otros elementos mostrados en los dibujos o descritos en la descripción y que los elementos mencionados en el mismo pasaje entre sí o el mismo dibujo que entre sí no necesitan ser utilizados en combinación entre sí.

Asimismo, aunque la invención se ha descrito en términos de realizaciones preferidas como se expuso anteriormente, debe entenderse que estas realizaciones son solo ilustrativas. Aquellos expertos en la técnica podrán realizar modificaciones y alternativas en vista de la divulgación que se contempla que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, los expertos en la materia apreciarán que, si bien las

realizaciones de la invención descritas anteriormente se refieren a dispositivos fotovoltaicos, Los aspectos de la invención pueden ser igualmente aplicables a otros dispositivos optoelectrónicos. En este sentido, el término "dispositivos optoelectrónicos" incluye dispositivos fotovoltaicos, fotodiodos (incluidas las células solares), fototransistores, fotomultiplicadores, fotoresistores, etc.

**REIVINDICACIONES**

1. Un dispositivo fotovoltaico que comprende una región fotoactiva, la región fotoactiva que comprende un material de perovskita de fórmula general (I):



en donde A es un catión formamidinio ( $(HC(NH)_2)_2^+$ ), A' es un catión de cesio ( $Cs^+$ ), B es al menos un catión inorgánico divalente, X es yoduro y X' es bromuro; y en donde  $0 < x \leq 0,4$  y  $0 < y \leq 3$ .

2. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde un espacio entre bandas del material de perovskita es de 1,60 eV a 2,30 eV.

3. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde B es al menos un catión inorgánico seleccionado de  $Pb^{2+}$  y  $Sn^{2+}$ .

4. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material de perovskita tiene la fórmula:



en donde FA es un catión formamidinio ( $(HC(NH)_2)_2^+$ ), Cs es un catión de cesio ( $Cs^+$ ), Pb es un catión de plomo (II) ( $Pb^{2+}$ ), I es yoduro (I) y Br es bromuro (Br).

5. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 4, en donde  $0,05 \leq x \leq 0,25$ .

6. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en donde  $0 < y < 1,5$ .

7. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la región fotoactiva comprende:  
una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n; y una capa de material de perovskita en contacto con la región tipo n.

8. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la región fotoactiva comprende  
una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n;  
una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; y una capa del material de perovskita dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p.

9. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo una con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dispositivo fotovoltaico tiene una estructura multifunción que comprende una primera subcélula dispuesta sobre una segunda subcélula, la primera subcélula que comprende la región fotoactiva que comprende el material de perovskita de fórmula (I).

10. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el dispositivo fotovoltaico tiene una estructura monolíticamente integrada.

11. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, y que comprende además una región intermedia que conecta la primera subcélula a la segunda subcélula, en el que la región intermedia comprende una o más capas de interconexión.

12. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la segunda subcélula comprende cualquiera de un segundo material de perovskita, silicio cristalino, CdTe, CuZnSnSSe, CuZnSnS, o CuInGaSe (CIGS).

13. Un método para producir un dispositivo fotovoltaico que comprende un material fotoactivo, cuyo material fotoactivo comprende una perovskita de fórmula general (I):



en donde A es un catión formamidinio ( $(HC(NH)_2)_2^+$ ), A' es un catión de cesio ( $Cs^+$ ), B es al menos un catión inorgánico divalente, X es yoduro y X' es bromuro, y en donde  $0 < x \leq 0,4$  y  $0 < y \leq 3$ ; comprendiendo el método:

(a) disponer una segunda región en una primera región, cuya segunda región comprende una capa del material fotoactivo.

14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la primera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n.
15. Un método según la reivindicación 13, y que comprende, además:  
 5 (b) disponer una tercera región en la segunda región, en donde la primera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n y la tercera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; o la primera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p y la tercera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n.
- 10 16. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que la etapa (a) de disponer una segunda región en una primera región comprende: producir una capa sólida del material de perovskita por deposición de solución química.
- 15 17. Un método de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la etapa de producir una capa sólida del material de perovskita por deposición de solución química comprende:
- 20 (i) formar una solución precursora que comprende precursores del material de perovskita disuelto en un sistema disolvente;  
 (ii) disponer / depositar una capa de la solución precursora; y  
 (ii) eliminar el sistema de solvente para producir una capa sólida del material de perovskita.
18. Un método de acuerdo con la reivindicación 17, en donde los precursores del material de perovskita comprenden:  
 25 un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ( $\text{HC}(\text{NH})_2\text{2}^+$ ) (A) y un primer anión haluro; un segundo compuesto precursor que comprende el catión de cesio ( $\text{Cs}^+$ ) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro; y  
 un tercer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el segundo anión haluro; en donde el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X').
- 30 19. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en el que los precursores del material de perovskita comprenden además un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro.
- 35 20. Un método de acuerdo con la reivindicación 17, en donde los precursores del material de perovskita comprenden:  
 un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ( $\text{HC}(\text{NH})_2\text{2}^+$ ) (A) y un primer anión haluro; un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ( $\text{HC}(\text{NH})_2\text{2}^+$ ) (A) y un anión orgánico sacrificial (Y);  
 40 un tercer compuesto precursor que comprende el catión de cesio ( $\text{Cs}^+$ ) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro; y  
 un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y un segundo anión haluro; en donde el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X').
- 45 21. Un método de acuerdo con la reivindicación 20, en donde el anión orgánico de sacrificio (Y) es un anión orgánico de fórmula  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{ROCOO}^-$ ,  $\text{RSO}_3^-$ ,  $\text{ROP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}^-$  o  $\text{RO}^-$ , en donde R es H, alquilo  $\text{C}_{1-10}$  sustituido o no sustituido, alquenilo  $\text{C}_{2-10}$  sustituido o no sustituido, alquinilo  $\text{C}_{2-10}$  sustituido o no sustituido, cicloalquilo  $\text{C}_{3-10}$  sustituido o no sustituido, heterociclilo  $\text{C}_{3-10}$  sustituido o no sustituido o arilo sustituido o no sustituido.
- 50 22. Método de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la etapa de producir una capa sólida del material de perovskita por deposición de solución química comprende:
- 55 (i) formar una primera solución precursora que comprende uno o más precursores del material de perovskita disuelto en un primer sistema disolvente;  
 (ii) disponer / depositar una capa de la primera solución precursora;  
 (iii) eliminar el primer sistema disolvente para formar una capa sólida de uno o más precursores;  
 (iii) formar una segunda solución precursora que comprende uno o más precursores adicionales del material de perovskita disuelto en un segundo sistema disolvente; y  
 60 (iv) tratar la capa sólida de uno o más precursores con la segunda solución de precursor y, por lo tanto, hacer reaccionar el uno o más precursores y el uno o más precursores adicionales para producir una capa sólida del material de perovskita.
- 65 23. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 22, en el que el dispositivo fotovoltaico tiene una estructura de unión múltiple que comprende una primera subcélula y una o más subcélulas adicionales, en donde

la primera subcélula comprende la capa del material fotoactivo que comprende una perovskita de fórmula general (I), el método comprende, además,

- 5 proporcionar una subcélula adicional;  
disponer una región intermedia en la subcélula adicional; y  
formar la primera subcélula en la región intermedia.

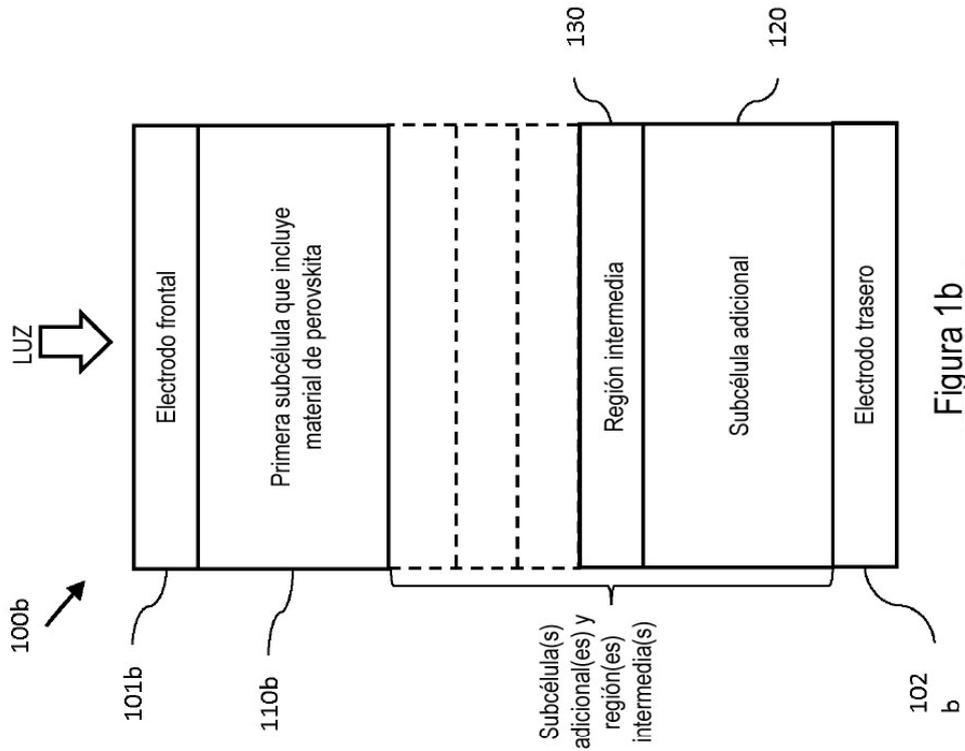


Figura 1b

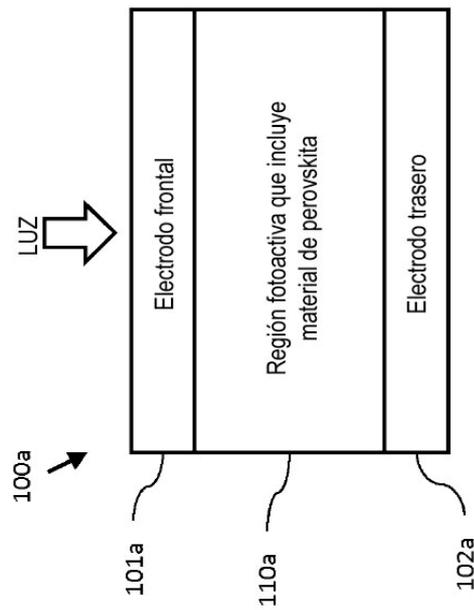


Figura 1a

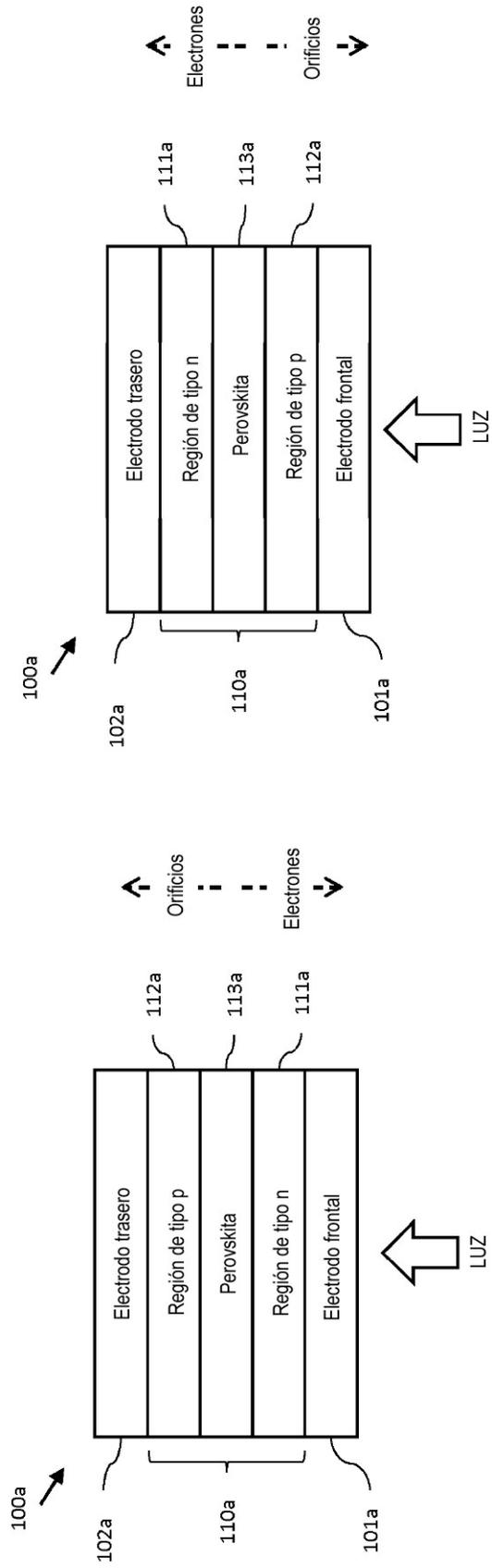


Figura 2b

Figura 2a

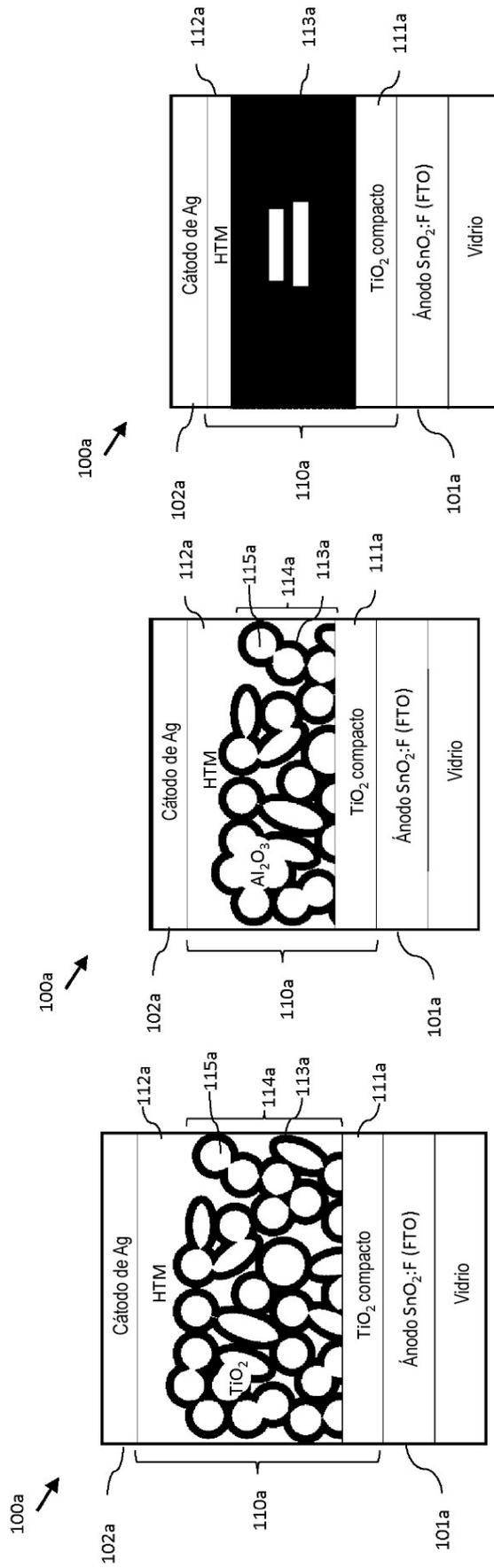


Figura 3a

Figura 3b

Figura 3c

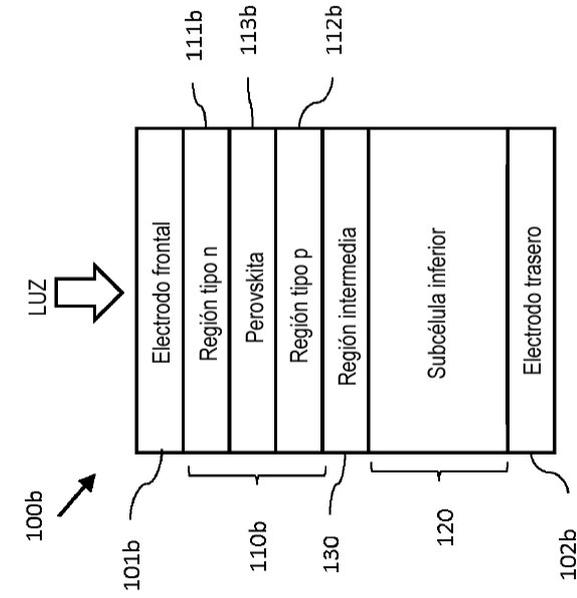


Figura 4b

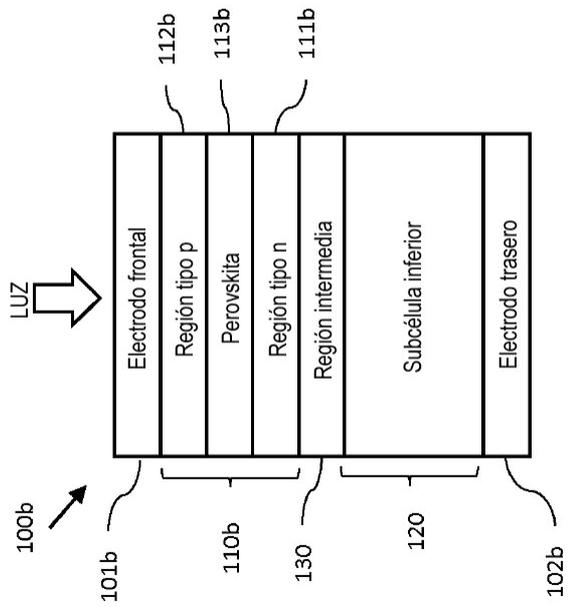


Figura 4a

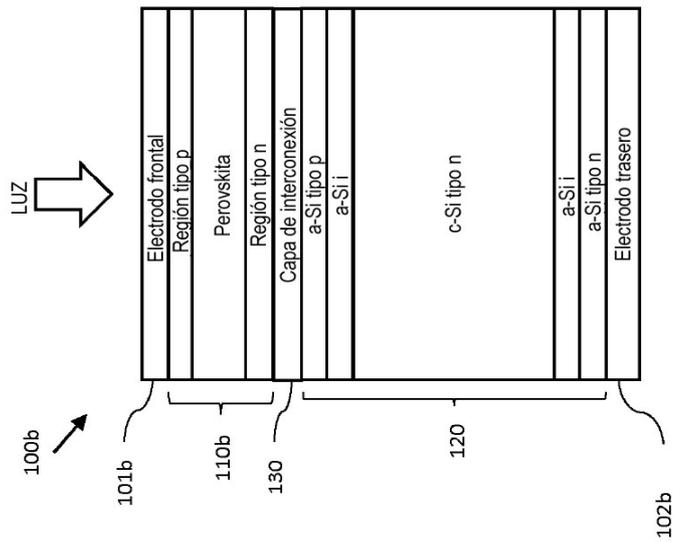


Figura 5a

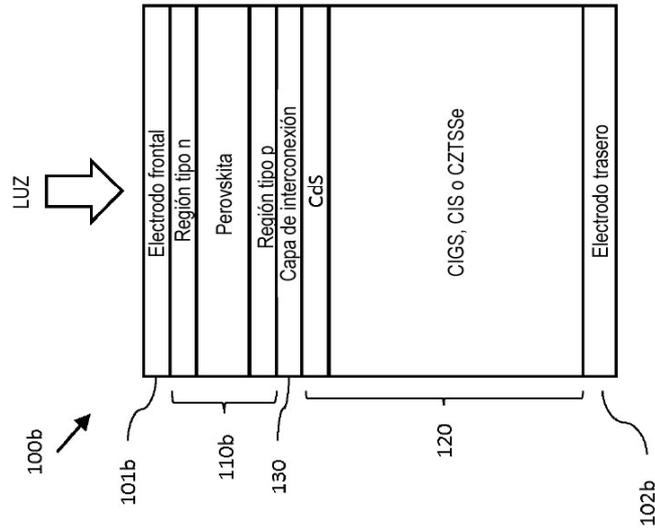


Figura 5b

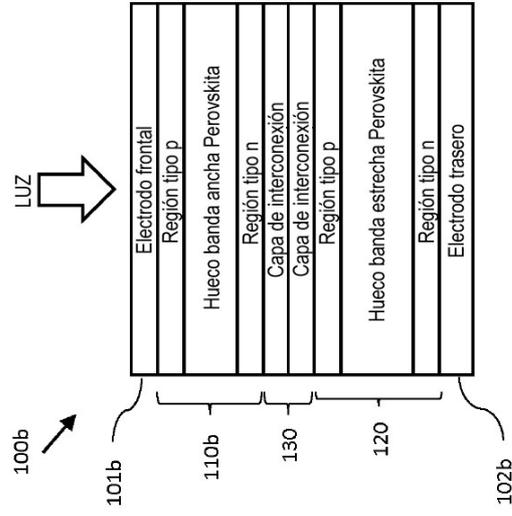


Figura 5c

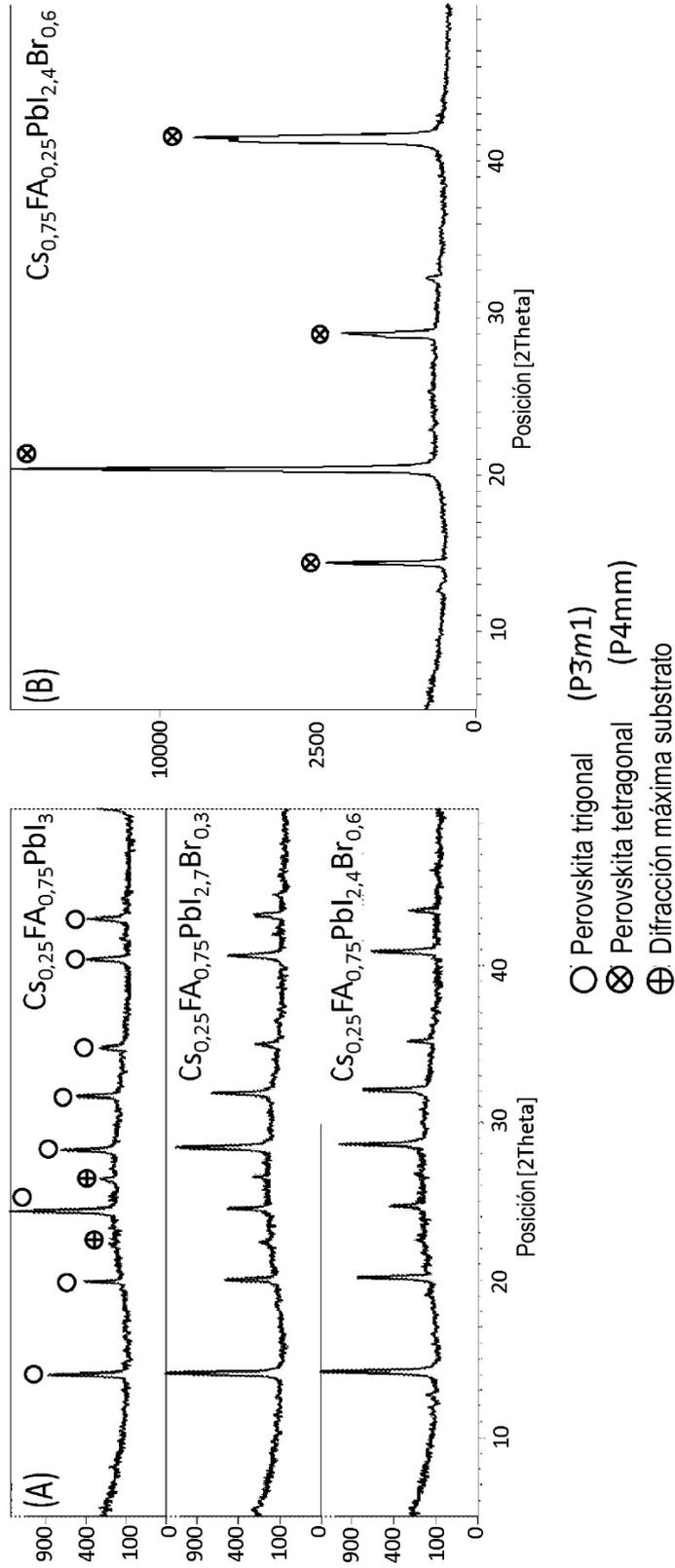


Figura 6

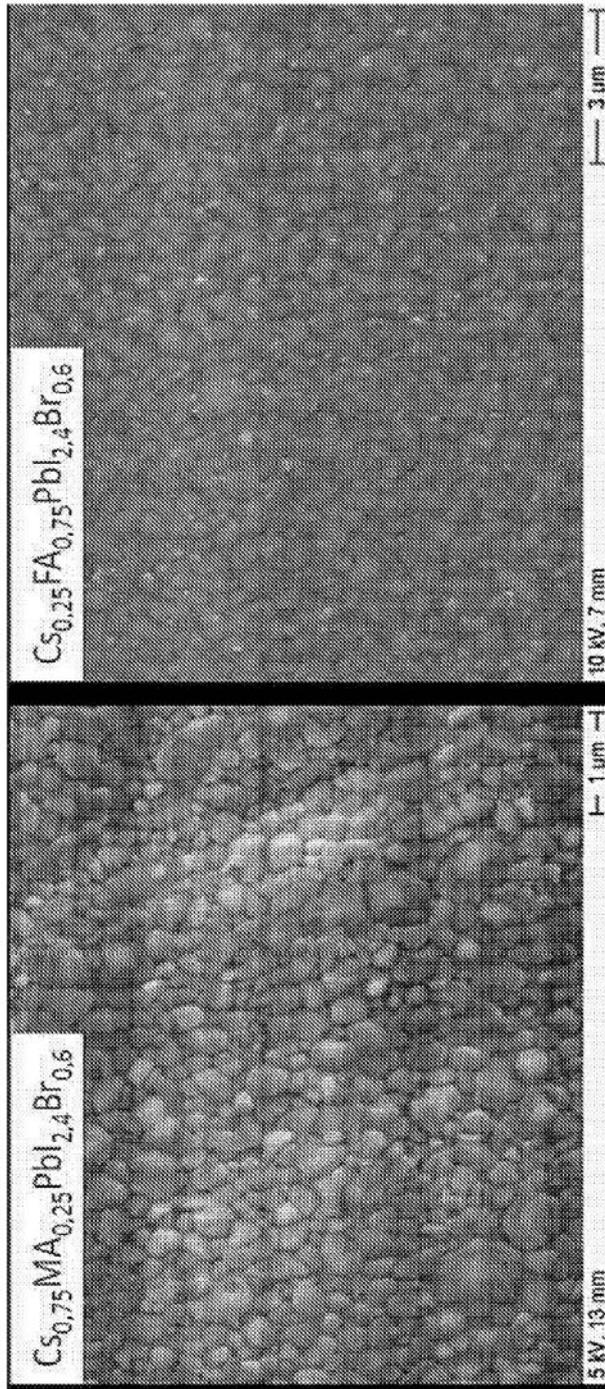


Figura 7a

Figura 7b

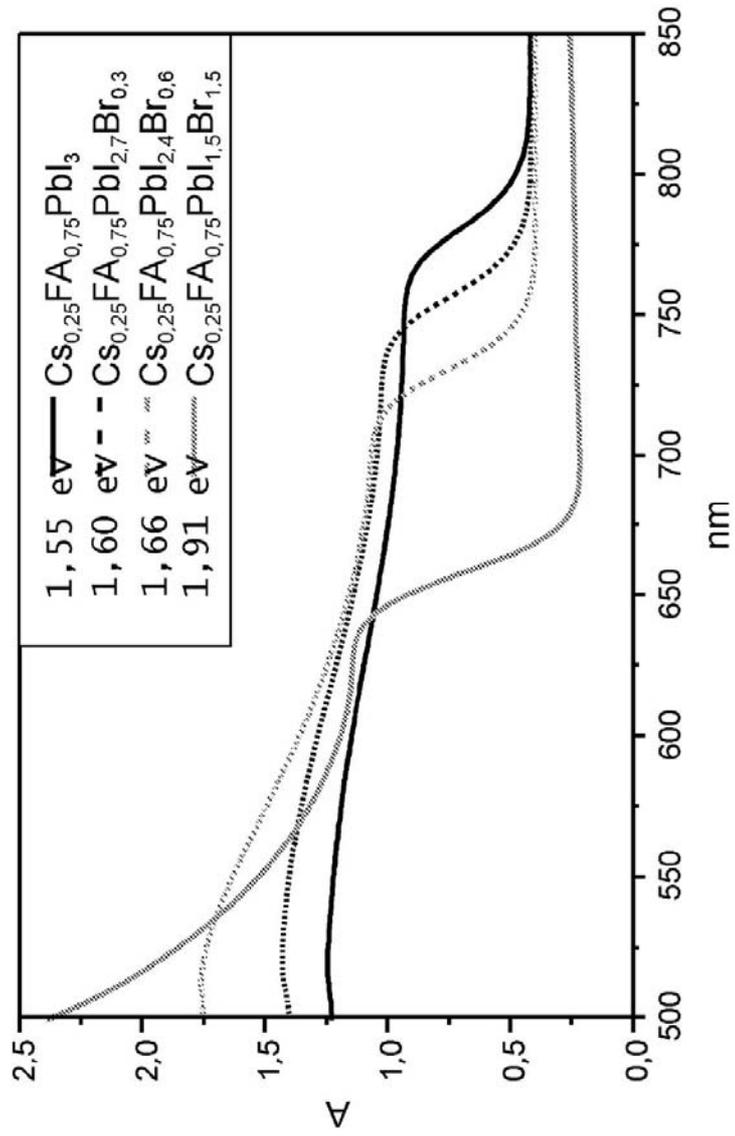


Figura 8

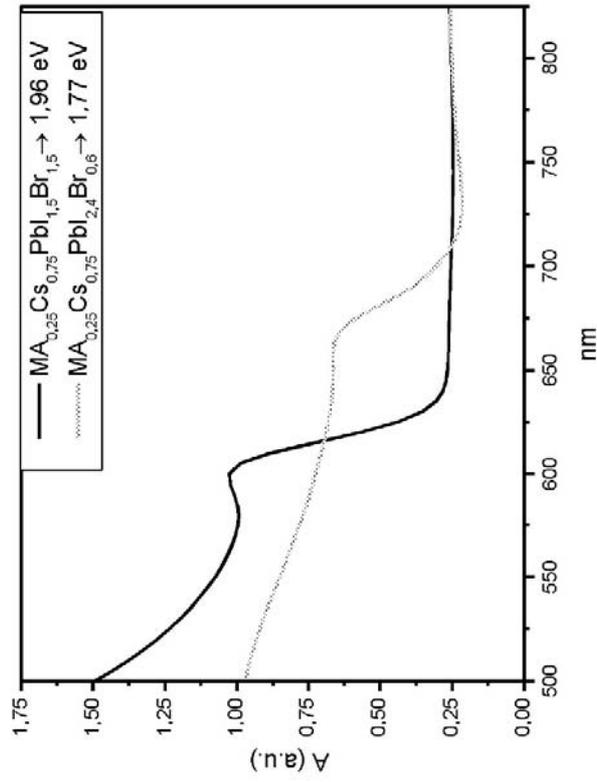


Figura 9b

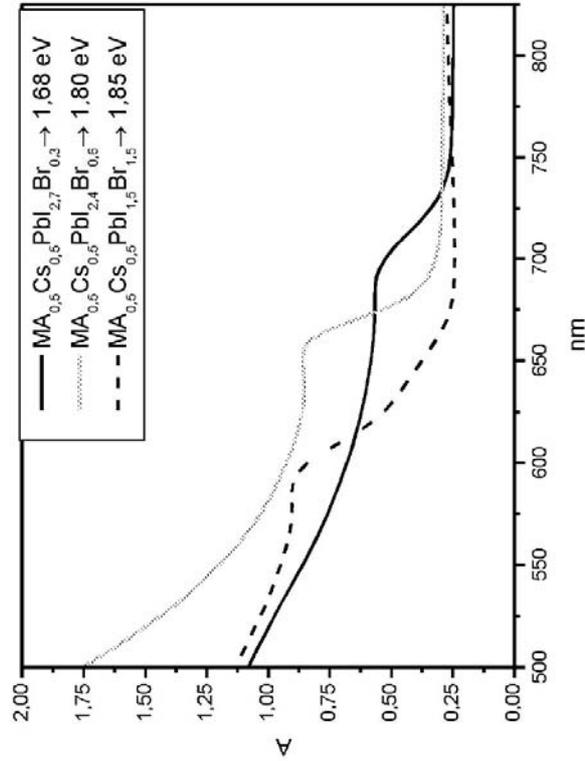


Figura 9a

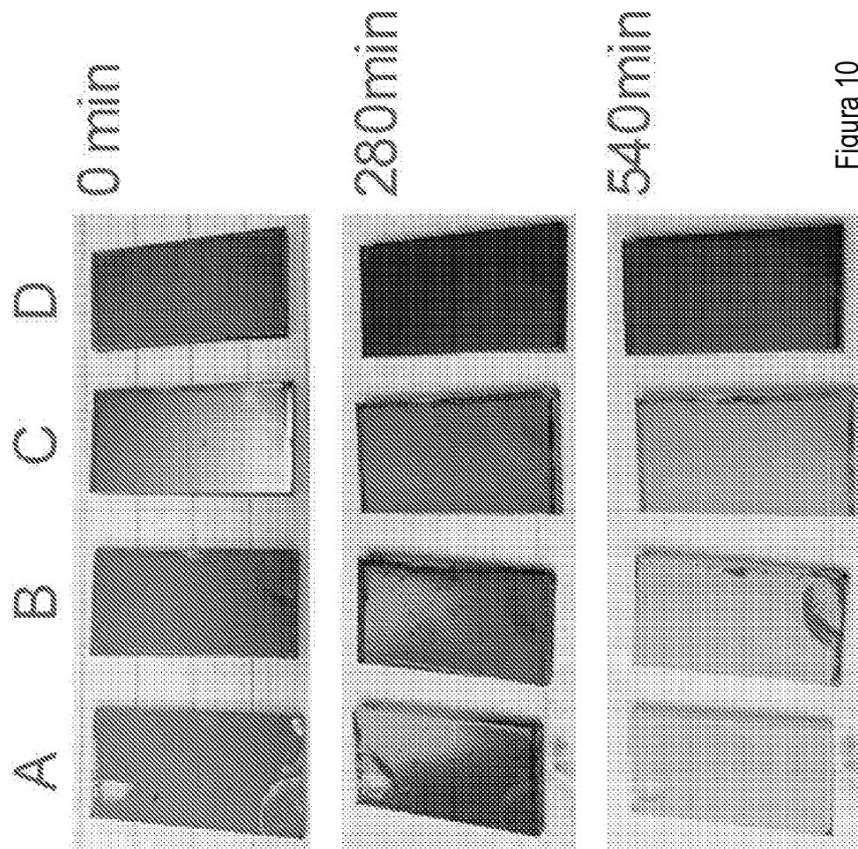


Figura 10

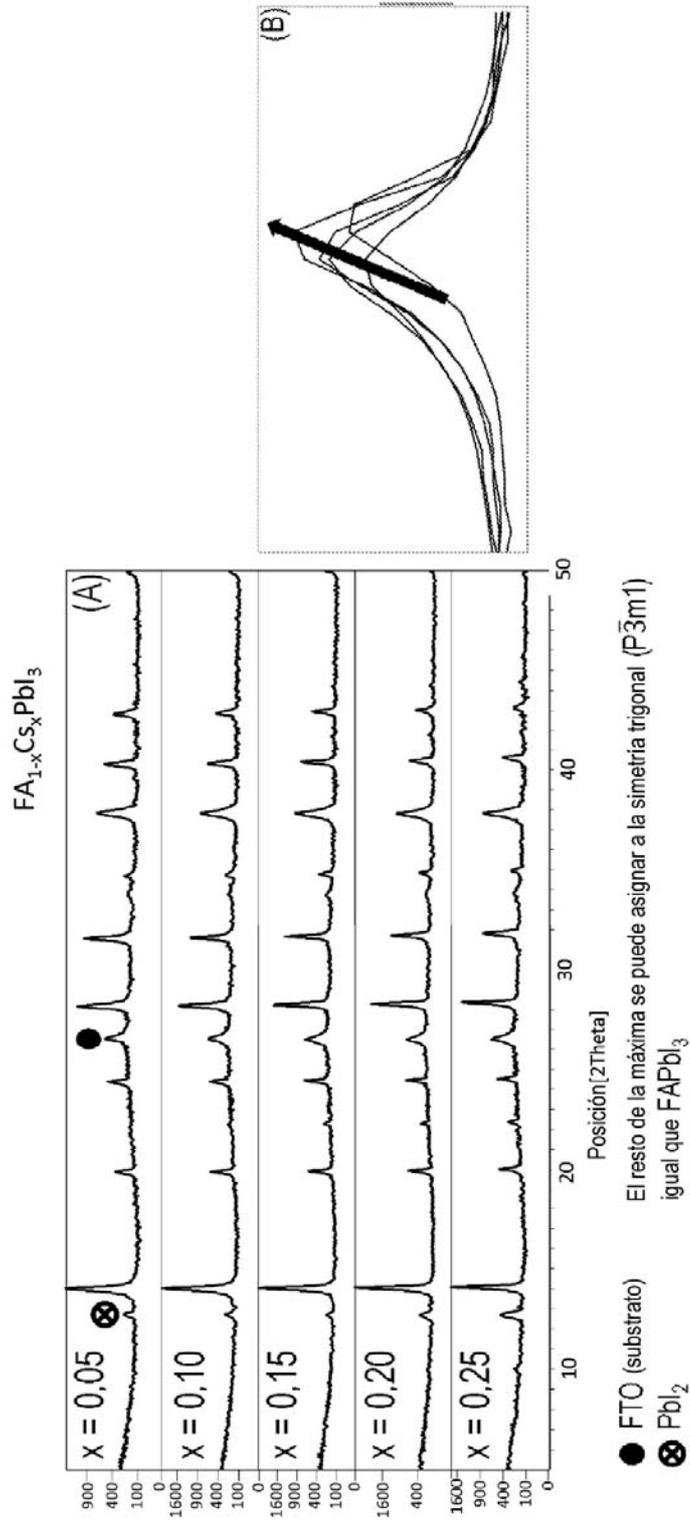


Figura 11

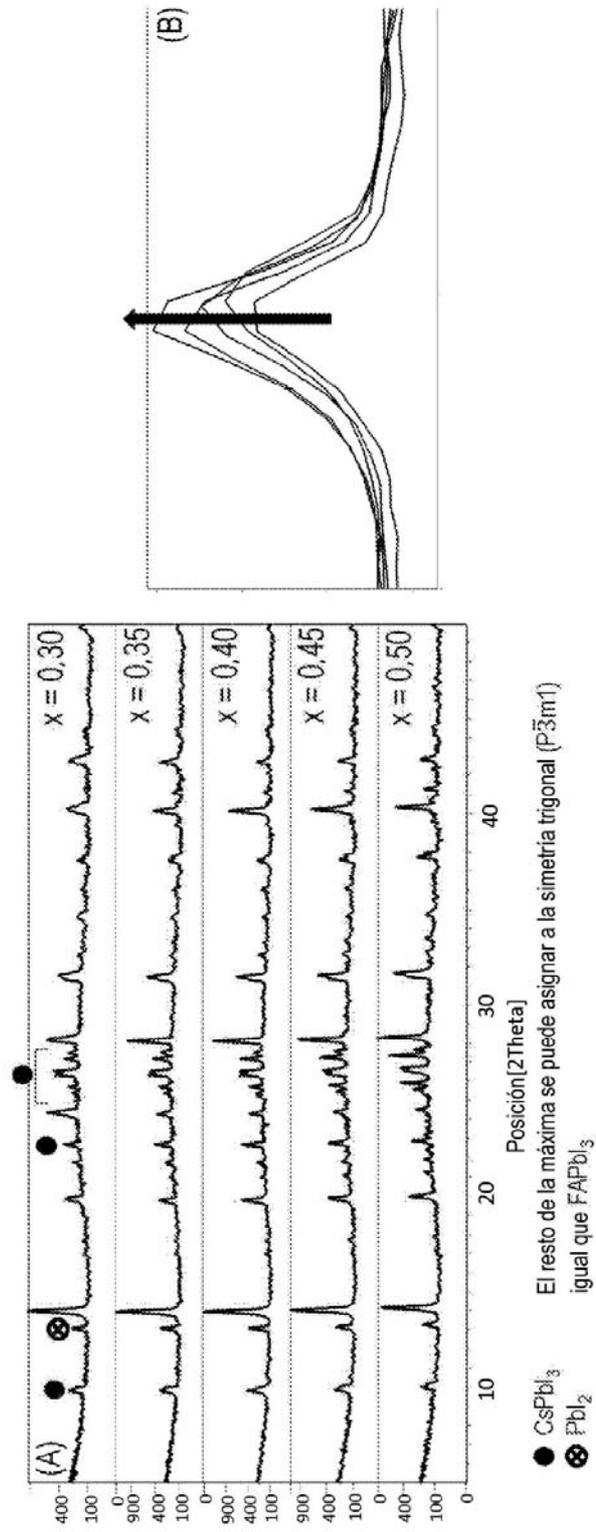


Figura 12

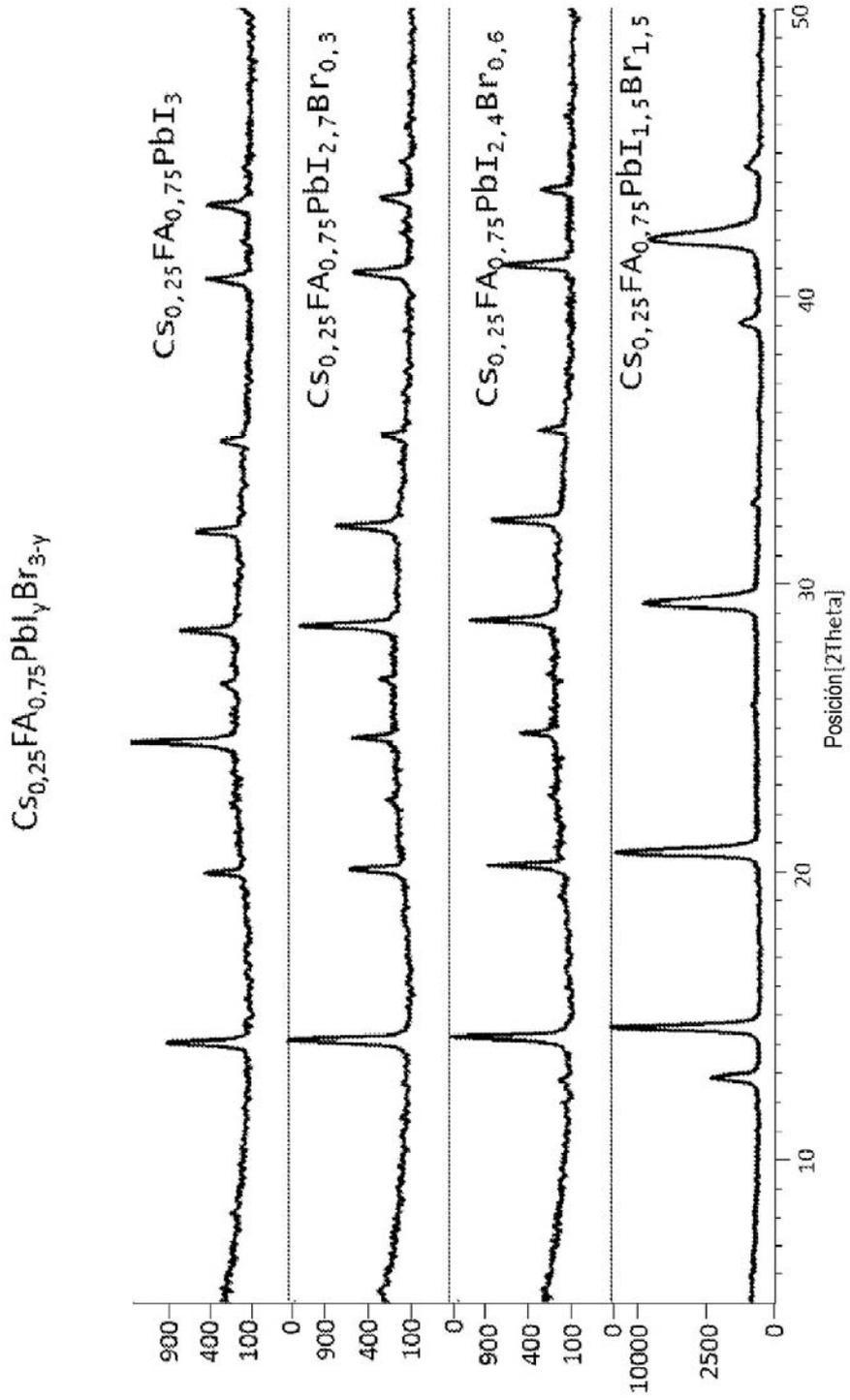


Figura 13