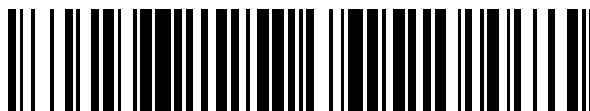


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 700**

51 Int. Cl.:

H01L 51/46 (2006.01)

C01G 23/04 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

C01G 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2015 PCT/US2015/042864**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2016 WO16019124**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2015 E 15828193 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3195372**

54 Título: **Método de formulación de materiales de célula solar de perovskita**

30 Prioridad:

01.08.2014 US 201462032137 P
13.05.2015 US 201514711330

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.03.2020

73 Titular/es:

HEE SOLAR, L.L.C. (100.0%)
1807 Ross Avenue, Suite 333
Dallas, TX 75201, US

72 Inventor/es:

IRWIN, MICHAEL D.;
CHUTE, JERRED A. y
DHAS, VIVEK V.

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 748 700 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

Método de formulación de materiales de célula solar de perovskita

5 **Antecedentes**

El uso de dispositivos fotovoltaicos (PV) para generar energía eléctrica a partir de radiación o energía solar puede proporcionar muchos beneficios, incluyendo, por ejemplo, una fuente de energía, emisiones bajas o nulas, producción de energía independiente de la red de energía, estructuras físicas duraderas (sin partes móviles), estables y sistemas fiables, construcción modular, instalación relativamente rápida, fabricación y uso seguros, buena opinión pública y aceptación de uso.

Las características y ventajas de la presente divulgación serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica.

15 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una ilustración de diseño de DSSC que representa diversas capas de la DSSC.

La figura 2 es otra ilustración de diseño de DSSC que representa diversas capas de la DSSC

La figura 3 es una ilustración de ejemplo de diseño de dispositivo de BHJ.

La figura 4 es una vista esquemática de una célula fotovoltaica típica que incluye una capa activa

La figura 5 es un esquema de un dispositivo de DSSC de estado sólido típico.

La figura 6 es un diagrama estilizado que ilustra componentes de un dispositivo PV ejemplar.

La figura 7 es un diagrama estilizado que muestra componentes de un dispositivo PV ejemplar

La figura 8 es un diagrama estilizado que muestra componentes de un dispositivo PV ejemplar

La figura 9 es un diagrama estilizado que muestra componentes de un dispositivo PV ejemplar

35 **Descripción detallada**

Las mejoras en diversos aspectos de las tecnologías de PV compatibles con PV híbridos orgánicos y/o no orgánicos prometen reducir adicionalmente el coste tanto de los OPV como de otros PV. Por ejemplo, algunas células solares, como células solares sensibilizadas por colorante de estado sólido, pueden aprovechar componentes novedosos alternativos rentables y de alta estabilidad, como materiales de transporte de cargas de estado sólido (o, coloquialmente, "electrolitos de estado sólido"). Además, diversas clases de células solares pueden incluir ventajosamente materiales interfaciales y de otro tipo que, entre otras ventajas, pueden ser más rentables y duraderos que las opciones convencionales actualmente existentes.

La presente divulgación se refiere a un método de formulación de un material de perovskita según la reivindicación 1. Se definen realizaciones preferidas en las reivindicaciones dependientes.

Ejemplos de composiciones de la materia objeto pueden incluir, por ejemplo, materiales de transporte de huecos, y/o materiales que pueden ser adecuados para su uso como, por ejemplo, capas interfaciales, colorantes, y/u otros elementos de dispositivos PV. Tales compuestos pueden implementarse en una variedad de dispositivos PV, tales como células de heterounión (por ejemplo, bicapa y en volumen), células híbridas (por ejemplo, orgánicas con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, nanobarras de ZnO o puntos cuánticos de PbS) y DSSC (células solares sensibilizadas por colorante). Estas últimas, las DSSC, existen en tres formas: electrolitos basados en disolventes, electrolitos líquidos iónicos y transportadores de huecos de estado sólido (o DSSC de estado sólido, es decir, SSDSSC). Estructuras SS-DSSC, según algunos ejemplos, pueden estar sustancialmente libres de electrolitos, que contienen en su lugar materiales de transporte de huecos como spiro-OMeTAD, CsSnI_3 , y otros materiales activos.

Algunos o todos los materiales pueden utilizarse también ventajosamente en cualquier dispositivo orgánico u otro dispositivo electrónico, incluyendo algunos ejemplos, pero no limitados a: baterías, transistores de efecto campo (FET), diodos emisores de luz (LED), dispositivos ópticos no lineales, memristores, condensadores, rectificadores y/o antenas de rectificación.

En ejemplos útiles para entender la invención, pueden proporcionarse dispositivos PV y otros similares (por ejemplo, baterías, células PV híbridas, multiconexiones PV, FET, LED, etc.). Tales dispositivos pueden incluir material activo mejorado, capas interfaciales y/o uno o más materiales de perovskita. Un material de perovskita puede incorporarse a diversos de uno o más aspectos de un dispositivo PV u otro. Un material de perovskita puede ser de

la fórmula general CMX₃, donde: C comprende uno o más cationes (por ejemplo, una amina, amonio, un metal del grupo 1, un metal del grupo 2 y/u otros cationes o compuestos similares a cationes); M comprende uno o más metales (ejemplos que incluyen Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Pb, Bi, Ge, Ti y Zr); y X comprende uno o más aniones. Diversos materiales de perovskita se comentan con mayor detalle a continuación.

5

Células fotovoltaicas y otros dispositivos electrónicos útiles para la comprensión de la invención

Algunos dispositivos PV pueden describirse con referencia a diversas representaciones ilustrativas de células solares, como se muestra en las figuras 1, 3, 4 y 5. Por ejemplo, una arquitectura PV ejemplar puede ser sustancialmente de la forma sustrato-ánodo-IFL-capa activa-IFL-cátodo. La capa activa puede ser fotoactiva, y/o puede incluir material fotoactivo. Otras capas y materiales pueden utilizarse en la célula, como se conoce en la técnica. Además, debe señalarse que el uso del término "capa activa" no tiene por objeto restringir o definir de otro modo, explícita o implícitamente, las propiedades de cualquier otra capa, por ejemplo, o bien una o bien ambas IFL también pueden ser activas en la medida en la que puedan ser semiconductoras. En particular, haciendo referencia a la figura 4, se representa una célula PV genérica estilizada 2610, que ilustra la naturaleza altamente interfacial de algunas capas dentro del dispositivo PV. El dispositivo PV 2610 representa una arquitectura genérica aplicable a varios dispositivos PV, como dispositivos PV de DSSC. La célula PV 2610 incluye una capa transparente 2612 de vidrio (o material transparente de manera similar a radiación solar) que permite que la radiación solar 2614 se transmita a través de la capa. La capa transparente también puede denominarse sustrato (por ejemplo, como con la capa de sustrato 1507 de la figura 1), y puede comprender uno cualquiera o más de una variedad de materiales rígidos o flexibles tales como: vidrio, polietileno, PET, Kapton, cuarzo, lámina de aluminio, lámina de oro o acero. La capa fotoactiva 2616 está compuesta por material donante de electrones o tipo p 2618 y material aceptor de electrones o tipo n 2620. La capa activa o, como se muestra en la figura 4, la capa fotoactiva 2616, está intercalada entre dos capas de electrodos eléctricamente conductoras 2622 y 2624. En la figura 4, la capa de electrodo 2622 es un material ITO. Como se indicó anteriormente, una capa activa no es necesario que sea necesariamente fotoactiva, aunque lo es en el dispositivo mostrado en la figura 4. La capa de electrodo 2624 es un material de aluminio. Pueden utilizarse otros materiales, como se conoce en la técnica. La célula 2610 también incluye una capa interfacial (IFL) 2626, mostrada en el ejemplo de la figura 4 como material PEDOT:PSS. La IFL puede ayudar en la separación de cargas. La IFL 2626 puede comprender un compuesto orgánico fotoactivo, como una monocapa autoensamblada (SAM) o como una película delgada. La IFL 2626 puede comprender una bicapa de recubrimiento delgado, que se comenta con mayor detalle a continuación. También puede haber una IFL 2627 en el lado de cátodo de aluminio del dispositivo. La IFL 2627 en el lado de cátodo de aluminio del dispositivo puede también o en su lugar comprender un compuesto orgánico fotoactivo según la presente divulgación como una monocapa autoensamblada (SAM) o como una película delgada. La IFL 2627 en el lado de cátodo de aluminio del dispositivo también puede o en su lugar comprender una bicapa de recubrimiento delgado (una vez más, comentado con mayor detalle a continuación). Una IFL puede ser semiconductor en carácter, y puede ser o bien de tipo p o bien de tipo n. La IFL en el lado de cátodo del dispositivo (por ejemplo, la IFL 2627 como se muestra en la figura 4) puede ser de tipo p, y la IFL en el lado de ánodo del dispositivo (por ejemplo, la IFL 2626 como se muestra en la figura 4) puede ser de tipo n. Sin embargo, la IFL de lado de cátodo puede ser de tipo n y la IFL de lado de ánodo puede ser de tipo p. La célula 2610 está unida a líneas 2630 y una unidad de descarga 2632, como una batería.

La figura 3 representa un diseño estilizado de dispositivo de BHJ, e incluye: sustrato de vidrio 2401; electrodo de ITO (óxido de indio dopado con estaño) 2402; capa interfacial (IFL) 2403; capa fotoactiva 2404; y cátodos de LiF/Al 2405. Los materiales de construcción de BHJ mencionados son meros ejemplos; puede utilizarse cualquier otra construcción de BHJ conocida en la técnica consistente con la presente divulgación. La capa fotoactiva 2404 puede comprender uno cualquiera o más materiales que puede comprender la capa activa o fotoactiva 2616 del dispositivo de la figura 4.

La figura 1 es una ilustración simplificada de dispositivos PV de DSSC, a los que se hace referencia en el presente documento con el fin de ilustrar el montaje de tales dispositivos PV de ejemplo. Una DSSC de ejemplo como se muestra en la figura 1 puede construirse según lo siguiente: la capa de electrodo 1506 (mostrada como óxido de estaño dopado con flúor, FTO) se deposita sobre una capa de sustrato 1507 (mostrada como vidrio). La capa mesoporosa ML 1505 (que puede ser TiO₂) se deposita sobre la capa de electrodo 1506, luego el fotoelectrodo (que comprende hasta ahora capa de sustrato 1507, capa de electrodo 1506 y capa mesoporosa 1505) se impregna en un disolvente (no mostrado) y un colorante 1504. Esto deja el colorante 1504 unido a la superficie de la ML. Un contraelectrodo independiente se realiza comprendiendo una capa de sustrato 1501 (también mostrada como vidrio) y una capa de electrodo 1502 (mostrada como Pt/FTO). El fotoelectrodo y el contraelectrodo se combinan, intercalando las diversas capas 1502-1506 entre las dos capas de sustrato 1501 y 1507 como se muestra en la figura 1, y permitiendo que las capas de electrodo 1502 y 1506 se utilicen como cátodo y ánodo, respectivamente. Una capa de electrolito 1503 se deposita o bien directamente sobre el fotoelectrodo completado después de la capa de colorante 1504 o bien a través de una abertura en el dispositivo, normalmente un orificio perforado previamente por chorro de arena en el sustrato de contraelectrodo 1501. La célula también puede estar conectada a líneas y una unidad de descarga, como una batería (no mostrada). La capa de sustrato 1507 y la capa de electrodo 1506, y/o la capa de sustrato 1501 y la capa de electrodo 1502 deben ser de transparencia suficiente para permitir que pase radiación solar a través del colorante fotoactivo 1504. El contraelectrodo y/o fotoelectrodo pueden ser rígidos, mientras que en otros, o bien uno o bien ambos, pueden ser flexibles. Las capas de sustrato pueden incluir uno

cualquiera o más de: vidrio, polietileno, PET, Kapton, cuarzo, lámina de aluminio, lámina de oro y acero. Una DSSC puede incluir además una capa de recolección de luz 1601, como se muestra en la figura 2, para dispersar luz incidente con el fin de aumentar la longitud de trayectoria de la luz a través de la capa fotoactiva del dispositivo (aumentando así la probabilidad de que la luz se absorba en la capa fotoactiva).

La presente divulgación describe DSSC de estado sólido. Las DSSC de estado sólido pueden proporcionar ventajas tales como la carencia de fugas y/o frente a problemas de corrosión que pueden afectar a DSSC que comprenden electrolitos líquidos. Además, una carga de estado sólido anterior puede proporcionar física de dispositivos más rápida (por ejemplo, transporte de cargas más rápido). Adicionalmente, los electrolitos de estado sólido pueden ser fotoactivos y, por lo tanto, contribuir a la energía derivada de un dispositivo de DSSC de estado sólido.

Algunos ejemplos de DSSC de estado sólido pueden describirse con referencia a la figura 5, que es un esquema estilizado de una DSSC de estado sólido típica. Al igual que con el ejemplo de la célula solar representada en, por ejemplo, la figura 4, una capa activa compuesta por un primer y segundo material activo (por ejemplo, conductor y/o semiconductor) (2810 y 2815, respectivamente) está intercalada entre los electrodos 2805 y 2820 (mostrados en la figura 5 como Pt/FTO y FTO, respectivamente). En el ejemplo mostrado en la figura 5, el primer material activo 2810 es el material activo de tipo p, y comprende un electrolito de estado sólido. El primer material activo 2810 puede comprender un material orgánico, tal como spiro-OMeTAD y/o poli(3-hexiltiofeno), un complejo inorgánico binario, ternario, cuaternario o mayor, cualquier material semiconductor sólido, o cualquier combinación de los mismos. El primer material activo puede comprender adicionalmente o en su lugar un óxido y/o un sulfuro, y/o un seleniuro y/o un yoduro (por ejemplo, CsSnI_3). Por tanto, por ejemplo, el primer material activo puede comprender material de estado sólido de tipo p, que puede comprender sulfuro de cobre-indio, y puede comprender seleniuro de cobre-indio-galio. El segundo material activo 2815 mostrado en la figura 5 es un material activo de tipo n y comprende TiO_2 recubierto con un colorante. El segundo material activo asimismo puede comprender un material orgánico, tal como spiro-OMeTAD, un complejo inorgánico binario, ternario, cuaternario, o mayor, o cualquier combinación de los mismos. El segundo material activo puede incluir un óxido como alúmina, y/o puede comprender un sulfuro, y/o puede comprender un seleniuro. Por tanto, el segundo material activo puede comprender sulfuro de cobre-indio, y puede comprender metal de seleniuro de cobre-indio-galio. El segundo material activo 2815 puede constituir una capa mesoporosa. Asimismo, además de ser activos, o bien uno o bien ambos de los materiales activos primero y segundo 2810 y 2815 pueden ser fotoactivos. En otros ejemplos (no mostrados en la figura 5), el segundo material activo puede comprender un electrolito sólido. Además, cuando cualquiera de los materiales activos primero y segundo 2810 y 2815 comprenden un electrolito sólido, el dispositivo PV puede carecer de una cantidad efectiva de electrolito líquido. Aunque se muestra y se menciona en la figura 5 como que es de tipo p, una capa de estado sólido (por ejemplo, el primer material activo que comprende electrolito sólido) puede ser en su lugar semiconductor de tipo n. En tales ejemplos, entonces, el segundo material activo (por ejemplo, TiO_2 u otro material mesoporoso) como se muestra en la figura 5) recubierto con un colorante puede ser semiconductor de tipo p (a diferencia del semiconductor de tipo n que se muestra en, y discutido con respecto a la figura 5).

Las capas de sustrato 2801 y 2825 (ambas mostradas en la figura 5 como vidrio) forman las respectivas capas superior e inferior externas de la célula ejemplar de la figura 5. Estas capas pueden comprender cualquier material de transparencia suficiente para permitir que pase radiación solar a través de la capa activa/fotoactiva que comprende colorante, primer y segundo material fotoactivo y/o activo 2810 y 2815, tales como vidrio, polietileno, PET, Kapton, cuarzo, lámina de aluminio, lámina de oro y/o acero. Además, en el ejemplo que se muestra en la figura 5, el electrodo 2805 (mostrado como Pt/FTO) es el cátodo, y el electrodo 2820 es el ánodo. Al igual que con la célula solar ejemplar representada en la figura 4, la radiación solar pasa a través de la capa de sustrato 2825 y el electrodo 2820 al interior de la capa activa, tras lo cual al menos se absorbe una parte de la radiación solar para producir uno o más excitones para permitir la generación eléctrica.

Una DSSC de estado sólido puede construirse de una manera sustancialmente similar a la descrita anteriormente con respecto a la DSSC representada tal como se estiliza en la figura 1. En el ejemplo mostrado en la figura 5, el material activo de tipo p 2810 corresponde al electrolito 1503 de la figura 1; el material activo de tipo n 2815 corresponde tanto al colorante 1504 como a la ML 1505 de la figura 1; los electrodos 2805 y 2820 corresponden respectivamente a las capas de electrodos 1502 y 1506 de la figura 1; y las capas de sustrato 2801 y 2825 corresponden respectivamente a las capas de sustrato 1501 y 1507.

Capas interfaciales útiles para la comprensión de la invención

La presente divulgación describe materiales y diseños ventajosos de una o más capas interfaciales dentro de un dispositivo PV, incluyendo IFL de recubrimiento delgado. Las IFL de recubrimiento delgado pueden emplearse en una o más IFL de un dispositivo PV según diversos ejemplos discutidos en el presente documento.

En primer lugar, como se indicó anteriormente, una o más IFL (por ejemplo, o bien una o bien ambas IFL 2626 y 2627, como se muestra en la figura 4) puede comprender un compuesto orgánico fotoactivo de la presente divulgación, como una monocapa autoensamblada (SAM) o como una película delgada. Cuando un compuesto orgánico fotoactivo de la presente divulgación se aplica como una SAM, puede comprender un grupo de unión a través del cual puede estar unido de manera covalente o de otro modo a la superficie de o bien uno o bien ambos

del ánodo y el cátodo. El grupo de unión de algunos ejemplos puede comprender uno cualquiera o más de COOH, SiX₃ (donde X puede ser cualquier fracción adecuada para formar un compuesto ternario de silicio, tales como Si(OR)₃ y SiCl₃), SO₃, PO₄H, OH, CH₂X (donde X puede comprender un haluro del grupo 17), y O. El grupo de unión puede unirse de manera covalente o de otro a una fracción de retirada de electrones, a una fracción donadora de electrones, y/o a una fracción de núcleos. El grupo de unión puede unirse a la superficie de electrodo de manera que forme una capa organizada direccional de una sola molécula (o, en algunos ejemplos, múltiples moléculas) de grosor (por ejemplo, donde múltiples compuestos orgánicos fotoactivos están unidos al ánodo y/o cátodo). Como se ha señalado, la SAM puede unirse a través de interacciones covalentes, pero puede unirse a través de interacciones iónicas, enlace de hidrógeno, y/o fuerza de dispersión (es decir, Van Der Waals). Además, tras la exposición a la luz, la SAM puede entrar en un estado excitado zwitteriónico, creando así una IFL altamente polarizada, que puede dirigir portadores de carga desde una capa activa hacia un electrodo (por ejemplo, o bien el ánodo o bien el cátodo). Esta inyección mejorada de portadores de carga puede lograrse al invertir electrónicamente la sección transversal de la capa activa y, por lo tanto, aumentar las velocidades de desplazamiento de portadores de carga hacia sus respectivos electrodos (por ejemplo, hueco a ánodo; electrones a cátodo). Las moléculas para aplicaciones de ánodo de algunos ejemplos pueden comprender compuestos sintonizables que incluyen una fracción de donadores de electrones primaria unida a una fracción de núcleos, que a su vez se une a una fracción de retirada de electrones, que a su vez se une a un grupo de unión. En aplicaciones de cátodo, las moléculas IFL pueden comprender un compuesto sintonizable que comprende una fracción pobre de electrones unida a una fracción de núcleos, que a su vez está unida a una fracción de donadores de electrones, que a su vez está unida a un grupo de unión. Cuando se emplea un compuesto orgánico fotoactivo como IFL, puede conservar el carácter fotoactivo, aunque no es necesario que sea fotoactivo.

Además o en lugar de un compuesto orgánico fotoactivo SAM IFL, un dispositivo PV puede incluir una capa interfacial delgada (una "capa interfacial de recubrimiento delgado" o "IFL de recubrimiento delgado") recubierta sobre al menos una porción cualquiera del primer o el segundo material activo (por ejemplo, el primer o segundo material activo 2810 o 2815 como se muestra en la figura 5). Y, a su vez, al menos una porción de la IFL de recubrimiento delgado puede recubrirse con un colorante. La IFL de recubrimiento delgado puede ser de tipo n o p; puede ser del mismo tipo que el material subyacente (por ejemplo, TiO₂ u otro material mesoporoso, como TiO₂ del segundo material activo 2815). El segundo material activo puede comprender TiO₂ recubierto con una IFL de recubrimiento delgado que comprende alúmina (por ejemplo, Al₂O₃) (no mostrada en la figura 5), que a su vez está recubierta con un colorante. Las referencias en el presente documento a TiO₂ y/o titania no están destinadas a limitar las proporciones de estaño y óxido en tales compuestos de estaño-óxido descritos en el presente documento. Es decir, un compuesto de titania puede comprender titanio en uno cualquiera o más de sus diversos estados de oxidación (por ejemplo, titanio I, titanio II, titanio III, titanio IV), y por tanto diversos ejemplos pueden incluir cantidades estequiométricas y/o no estequiométricas de titanio y óxido. Por tanto, varios ejemplos pueden incluir (en lugar o además de TiO₂) Ti_xO_y, donde x puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre 1 y 100. En algunos ejemplos, x puede estar entre aproximadamente 0,5 y 3. También, y puede estar entre aproximadamente 1,5 y 4 (y, de nuevo, no es necesario que sea un número entero). Por tanto, algunos ejemplos pueden incluir, por ejemplo, TiO₂ y/o Ti₂O₃. Además, la titania en cualquier proporción o combinación de relaciones entre titanio y óxido puede ser de una cualquiera o más estructuras cristalinas, incluyendo uno cualquiera o más de anatasa, rutilo y amorfa.

Otros óxidos metálicos a modo de ejemplo para su uso en la IFL de recubrimiento delgado pueden incluir óxidos metálicos semiconductores, como ZnO, ZrO₂, Nb₂O₃, SrTiO₃, Ta₂O₃, NiO, WO₃, V₂O₅ o MoO₃. El ejemplar en el que el segundo material activo (por ejemplo, tipo n) comprende TiO₂ recubierto con una IFL de recubrimiento delgado que comprende Al₂O₃ podría formarse, por ejemplo, con un material precursor como Al(NO₃)₃·xH₂O, o cualquier otro material adecuado para depositar Al₂O₃ sobre el TiO₂, seguido de recocido térmico y recubrimiento de colorante. En los ejemplos en los que se utiliza un recubrimiento de MoO₃, el recubrimiento puede formarse con un material precursor como Na₂Mo₄·2H₂O; mientras que un recubrimiento de V₂O₅ puede formarse con un material precursor como NaVO₃; y un recubrimiento de WO₃ puede formarse con un material precursor como NaWO₄·H₂O. La concentración de material precursor (por ejemplo, Al(NO₃)₃·xH₂O) puede afectar al grosor final de la película (en este caso, de Al₂O₃) depositado en el TiO₂ u otro material activo. Por tanto, modificar la concentración del material precursor puede ser un método mediante el cual puede controlarse el grosor final de la película. Por ejemplo, un mayor grosor de película puede resultar de una mayor concentración de material precursor. Un mayor grosor de película no necesariamente dar como resultado un mayor PCE en un dispositivo PV que comprende un recubrimiento de óxido metálico. Por tanto, un método de algunos ejemplos puede incluir recubrir una capa de TiO₂ (u otra mesoporosa) que usa un material precursor que tiene una concentración en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 10,0 mM; otros ejemplos pueden incluir recubrir la capa con un material precursor que tiene una concentración en el intervalo de aproximadamente 2,0 a 6,0 mM; o, en otros ejemplos, aproximadamente de 2,5 a 5,5 mM.

Además, aunque en el presente documento se denomina Al₂O₃ y/o alúmina, cabe señalar que pueden utilizarse diversas proporciones de aluminio y oxígeno en la formación de alúmina. Por tanto, aunque algunos ejemplos discutidos en el presente documento se describen con referencia a Al₂O₃, tal descripción no pretende definir una proporción requerida de aluminio en oxígeno. Por el contrario, los ejemplos pueden incluir uno cualquiera o más compuestos de óxido de aluminio, teniendo cada uno una proporción de óxido de aluminio según Al_xO_y, donde x puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre aproximadamente 1 y 100. En algunos ejemplos, x puede estar entre aproximadamente 1 y 3 (y, de nuevo, no es necesario que sea un número entero). También, y puede ser

cualquier valor, entero o no entero, entre 0,1 y 100. En algunos ejemplos, y puede estar entre 2 y 4 (y, de nuevo, no es necesario que sea un número entero). Además, diversas formas cristalinas de Al_xO_y pueden estar presentes, tales como formas alfa, gamma, y/o amorfas de alúmina.

- 5 También, aunque en el presente documento se denominan MoO_3 , WO_3 y V_2O_5 , dichos compuestos pueden representarse en su lugar o además como Mo_xO_y , W_xO_y y V_xO_y , respectivamente. En cuanto a cada uno de Mo_xO_y y V_xO_y , x puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre aproximadamente 0,5 y 100; en algunos ejemplos, puede estar entre aproximadamente 0,5 y 1,5. También, y puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre aproximadamente 1 y 100. En algunos ejemplos, y puede ser cualquier valor entre aproximadamente 1 y 4. En
- 10 cuanto a V_xO_y , x puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre aproximadamente 0,5 y 100; en algunos ejemplos, puede estar entre aproximadamente 0,5 y 1,5. También, y puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre aproximadamente 1 y 100; en determinados ejemplos, puede ser un valor entero o no entero entre aproximadamente 1 y 10.
- 15 De manera similar, las referencias en algunos ejemplos a modo de ejemplo en el presente documento a $CsSnI_3$ no pretenden limitar las proporciones de elementos componentes en los compuestos de cesio-estaño-yodo. Algunos ejemplos pueden incluir cantidades estequiométricas y/o no estequiométricas de estaño y yoduro, y por tanto tales ejemplos pueden, en su lugar o además, incluir diversas proporciones de cesio, estaño y yodo, como uno cualquiera o más compuestos de cesio-estaño-yodo, teniendo cada uno una proporción de $Cs_xSn_yI_z$. En tales ejemplos, x puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre 0,1 y 100. En algunos ejemplos, x puede estar entre aproximadamente 0,5 y 1,5 (y, de nuevo, no es necesario que sea un número entero). También, y puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre 0,1 y 100. En algunos ejemplos, y puede estar entre aproximadamente 0,5 y 1,5 (y, de nuevo, no es necesario que sea un número entero). También, z puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre 0,1 y 100. En algunos ejemplos, z puede estar entre aproximadamente 2,5 y 3,5. Adicionalmente, $CsSnI_3$ se puede dopar o
- 20 componer con otros materiales, como SnF_2 , en proporciones de $CsSnI_3:SnF_2$ que van desde 0,1:1 hasta 100:1, incluyendo todos los valores (enteros y no enteros) entre los mismos.

Además, una IFL de recubrimiento delgado puede comprender una bicapa. Por tanto, volviendo al ejemplo en el que la IFL de recubrimiento delgado comprende un óxido metálico (como alúmina), la IFL de recubrimiento delgado puede comprender TiO_2 más óxido metálico. Tal IFL de recubrimiento delgado puede tener una mayor capacidad para resistir la recombinación de carga en comparación con TiO_2 mesoporoso u otro material activo solo. Además, al formar una capa de TiO_2 , a menudo es necesario un recubrimiento secundario de TiO_2 para proporcionar suficiente interconexión física de partículas de TiO_2 . Recubrir una IFL de recubrimiento delgado de bicapa sobre TiO_2 mesoporoso (u otro material activo mesoporoso) puede comprender una combinación de recubrimiento usando un compuesto que comprende tanto óxido de metal como $TiCl_4$, dando como resultado una IFL de recubrimiento delgado de bicapa que comprende una combinación de óxido de metal y recubrimiento secundario de TiO_2 , que puede proporcionar mejoras de rendimiento en cuanto al uso de cualquiera de los materiales por sí mismo.

Las IFL de recubrimiento delgado y los métodos para recubrirlas sobre TiO_2 comentados anteriormente pueden emplearse en DSSC que comprende electrolitos líquidos. Por tanto, volviendo al ejemplo de una IFL de recubrimiento delgado y haciendo de nuevo referencia a la figura 1 por ejemplo, el DSSC de la figura 1 podría además comprender una IFL de recubrimiento delgado como se describió anteriormente recubierta sobre la capa mesoporosa 1505 (es decir, la IFL de recubrimiento delgado se insertaría entre la capa mesoporosa 1505 y el colorante 1504).

Las IFL de recubrimiento delgado comentadas anteriormente en el contexto de las DSSC pueden utilizarse en cualquier capa interfacial de un dispositivo semiconductor como un dispositivo PV (por ejemplo, un dispositivo PV híbrido u otro dispositivo PV), transistor de efecto campo, diodo emisor de luz, dispositivo óptico no lineal, memristor, condensador, rectificador, antena rectificadora, etc. Además, pueden emplearse IFL de recubrimiento delgado en cualquiera de los diversos dispositivos en combinación con otros compuestos comentados de la presente descripción, incluyendo pero no limitados a, uno cualquiera o más de los siguientes: material sólido de transporte de huecos, como material activo y aditivos (como ácido quenodesoxicólico o 1,8- diiodooctano).

Aditivos útiles para la comprensión de la invención

Como se ha señalado anteriormente, los dispositivos PV y otros dispositivos pueden incluir aditivos (que pueden ser, por ejemplo, uno cualquiera o más de ácido acético, ácido propanoico, ácido trifluoroacético, ácido quenodesoxicólico, ácido desoxicólico, 1,8-diiodooctano y 1,8-ditiiooctano). Tales aditivos pueden emplearse como pretratamientos directamente antes de la inmersión de colorante o la mezcla en diversas proporciones con un colorante para formar la solución de inmersión. Estos aditivos pueden funcionar, en algunos casos, por ejemplo, para aumentar la solubilidad del colorante, evitando la agrupación de moléculas de colorante, bloqueando sitios activos abiertos e induciendo el orden molecular entre las moléculas de colorante. Pueden emplearse con cualquier colorante adecuado, incluyendo un compuesto fotoactivo tal como se comenta en el presente documento.

Material de perovskita útil para la comprensión de la invención

Un material de perovskita puede incorporarse a diversos de uno o más aspectos de un dispositivo PV u otro dispositivo. Un material de perovskita puede ser de la fórmula general CMX_3 , donde: C comprende uno o más cationes (por ejemplo, una amina, amonio, un metal del grupo 1, un metal del grupo 2, y/u otros cationes o compuestos similares a los cationes); M comprende uno o más metales (ejemplos que incluyen Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Pb, Bi, Ge, Ti y Zr); y X comprende uno o más aniones. En algunos ejemplos, C puede incluir uno o más cationes orgánicos.

C puede incluir un amonio, un catión orgánico de la fórmula general $[NR_4]^+$ donde los grupos R pueden ser los mismos o diferentes grupos. Los grupos R adecuados incluyen, pero no se limitan a: metilo, etilo, propilo, butilo, grupo pentilo o isómero de los mismos; cualquier alcano, alqueno o alquino C_xH_y , donde $x = 1 - 20$, $y = 1 - 42$, cadena cíclica, ramificada o lineal; haluros de alquilo, $C_xH_yX_z$, $x = 1 - 20$, $y = 0 - 42$, $z = 1 - 42$, $X = F, Cl, Br$ o I ; cualquier grupo aromático (por ejemplo, fenilo, alquilfenol, alcoxilfenilo, piridina, naftaleno); complejos cíclicos en los que al menos un nitrógeno está contenido en el anillo (por ejemplo, piridina, pirrol, pirrolidina, piperidina, tetrahidroquinolina); cualquier grupo que contenga azufre (por ejemplo, sulfóxido, tiol, sulfuro de alquilo); cualquier grupo que contenga nitrógeno (nitroxido, amina); cualquier grupo que contenga fósforo (fosfato); cualquier grupo que contenga boro (por ejemplo, ácido borónico); cualquier ácido orgánico (por ejemplo, ácido acético, ácido propanoico); y éster o amida derivados de los mismos; cualquier aminoácido (por ejemplo, glicina, cisteína, prolina, ácido glutámico, arginina, serina, histidina, ácido 5-amoniumvalérico), incluyendo derivados alfa, beta, gamma y superiores; cualquier grupo que contenga silicio (por ejemplo, siloxano); y cualquier alcoxi o grupo, $-OC_xH_y$, donde $x = 0 - 20$, $y = 1 - 42$.

C puede incluir un formamidinio, un catión orgánico de la fórmula general $[R_2NCHNR_2]^+$ donde los grupos R pueden ser los mismos o diferentes grupos. Los grupos R adecuados incluyen, pero no se limitan a: hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, grupo de pentilo o isómero de los mismos; cualquier alcano, alqueno o alquino C_xH_y , donde $x = 1 - 20$, $y = 1 - 42$, cadena cíclica, ramificada o lineal; haluros de alquilo, $C_xH_yX_z$, $x = 1 - 20$, $y = 0 - 42$, $z = 1 - 42$, $X = F, Cl, Br$ o I ; cualquier grupo aromático (por ejemplo, fenilo, alquilfenilo, alcoxilfenilo, piridina, naftaleno); complejos cíclicos en los que al menos un nitrógeno está contenido en el anillo (por ejemplo, imidazol, benzimidazol, dihidropirimidina, (azolidinilidenometil) pirrolidina, triazol); cualquier grupo que contenga azufre (por ejemplo, sulfóxido, tiol, sulfuro de alquilo); cualquier grupo que contenga nitrógeno (nitroxido, amina); cualquier grupo que contenga fósforo (fosfato); cualquier grupo que contenga boro (por ejemplo, ácido borónico); cualquier ácido orgánico (ácido acético, ácido propanoico) y derivados éster o amida de los mismos; cualquier aminoácido (por ejemplo, glicina, cisteína, prolina, ácido glutámico, arginina, serina, histidina, ácido 5-amoniumvalérico), incluyendo los derivados alfa, beta, gamma y superiores; cualquier grupo que contenga silicio (por ejemplo, siloxano); y cualquier alcoxi o grupo, $-OC_xH_y$, donde $x = 0 - 20$, $y = 1 - 42$.

C puede incluir un guanidinio, un catión orgánico de la fórmula general $[(R_2N)_2C=NR_2]^+$ donde los grupos R pueden ser los mismos o diferentes grupos. Los grupos R adecuados incluyen, pero no se limitan a: hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, grupo de pentilo o isómero de los mismos; cualquier alcano, alqueno o alquino C_xH_y , donde $x = 1 - 20$, $y = 1 - 42$, cadena cíclica, ramificada o lineal; haluros de alquilo, $C_xH_yX_z$, $x = 1 - 20$, $y = 0 - 42$, $z = 1 - 42$, $X = F, Cl, Br$ o I ; cualquier grupo aromático (por ejemplo, fenilo, alquilfenol, alcoxilfenil, piridina, naftaleno); complejos cíclicos en los que al menos un nitrógeno está contenido en el anillo (por ejemplo, octahidropirimido [1,2-a] pirimidina, pirimido [1,2-a] pirimidina, hexahidroimidazo [1,2-a] imidazol, hexahidropirimidin- 2-imina); cualquier grupo que contenga azufre (por ejemplo, sulfóxido, tiol, sulfuro de alquilo); cualquier grupo que contenga nitrógeno (nitroxido, amina); cualquier grupo que contenga fósforo (fosfato); cualquier grupo que contenga boro (por ejemplo, ácido borónico); cualquier ácido orgánico (ácido acético, ácido propanoico) y derivados éster o amida de los mismos; cualquier aminoácido (por ejemplo, glicina, cisteína, prolina, ácido glutámico, arginina, serina, histidina, ácido 5-amoniumvalérico), incluyendo los derivados alfa, beta, gamma y superiores; cualquier grupo que contenga silicio (por ejemplo, siloxano); y cualquier alcoxi o grupo, $-OC_xH_y$, donde $x = 0 - 20$, $y = 1 - 42$.

C puede incluir un catión de tetramina eteno, un catión orgánico de la fórmula general $[(R_2N)_2C=C(NR_2)_2]^+$ donde los grupos R pueden ser los mismos o diferentes grupos. Los grupos R adecuados incluyen, pero no se limitan a: hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, grupo de pentilo o isómero de los mismos; cualquier alcano, alqueno o alquino C_xH_y , donde $x = 1 - 20$, $y = 1 - 42$, cadena cíclica, ramificada o lineal; haluros de alquilo, $C_xH_yX_z$, $x = 1 - 20$, $y = 0 - 42$, $z = 1 - 42$, $X = F, Cl, Br$ o I ; cualquier grupo aromático (por ejemplo, fenilo, alquilfenol, alcoxilfenilo, piridina, naftaleno); complejos cíclicos en los que al menos un nitrógeno está contenido en el anillo (por ejemplo, 2-hexahidropirimidin-2-ilidenehexahidropirimidina, octahidropirazino[2,3-b]pirazina, pirazino[2,3-b]pirazina, quinoxalino [2,3-b]quinoxalina); cualquier grupo que contenga azufre (por ejemplo, sulfóxido, tiol, sulfuro de alquilo); cualquier grupo que contenga nitrógeno (nitroxido, amina); cualquier grupo que contenga fósforo (fosfato); cualquier grupo que contenga boro (por ejemplo, ácido borónico); cualquier ácido orgánico (ácido acético, ácido propanoico) y derivados éster o amida de los mismos; cualquier aminoácido (por ejemplo, glicina, cisteína, prolina, ácido glutámico, arginina, serina, histidina, ácido 5-amoniumvalérico), que incluyen los derivados alfa, beta, gamma y superiores; cualquier grupo que contenga silicio (por ejemplo, siloxano); y cualquier alcoxi o grupo, $-OC_xH_y$, donde $x = 0 - 20$, $y = 1 - 42$.

X puede incluir uno o más haluros. X puede, en su lugar o además de, incluir un anión del grupo 16. El anión del grupo 16 puede ser sulfuro o seleniuro. Cada catión orgánico C puede ser mayor que cada metal M, y cada anión X puede ser capaz de unirse tanto con un catión C como con un metal M. Ejemplos de materiales de perovskita

incluyen CsSnI_3 (anteriormente comentados en el presente documento) y $\text{Cs}_x\text{Sn}_y\text{I}_z$ (con x, y y z variables de acuerdo con lo comentado anteriormente). Otros ejemplos incluyen compuestos de la fórmula general CsSnX_3 , donde X puede ser uno cualquiera o más de: I_3 , $\text{I}_{2,95}\text{F}_{0,05}$; I_2Cl ; ICl_2 ; y Cl_3 . En otros ejemplos, X puede comprender uno cualquiera o más de I, Cl, F y Br en cantidades de manera que la proporción total de X en comparación con Cs y Sn da como resultado la estequiometría general de CsSnX_3 . En algunos ejemplos, la estequiometría combinada de los elementos que constituyen X puede seguir las mismas reglas que I_z , anteriormente comentados con respecto a $\text{Cs}_x\text{Sn}_y\text{I}_z$. Sin embargo, otros ejemplos incluyen compuestos de la fórmula general RNH_3PbX_3 , donde R puede ser $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, con n que oscila de 0 a 10, y X puede incluir uno cualquiera o más de F, Cl, Br e I en cantidades de manera que la proporción total de X en comparación con el catión RNH_3 y metal Pb da como resultado la estequiometría general de RNH_3PbX_3 . Además, algunos ejemplos específicos de R incluyen H, cadenas de alquilo (por ejemplo, CH_3 , CH_3CH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, y así sucesivamente), y aminoácidos (por ejemplo, glicina, cisteína, prolina, ácido glutámico, arginina, serina, histidina, ácido 5-amoniomvalérico) incluyendo derivados alfa, beta, gamma y mayores.

Diseño de dispositivo de material de perovskita compuesto útil para la comprensión de la invención

La presente divulgación describe el diseño de compuesto de dispositivos PV y otros dispositivos similares (por ejemplo, baterías, baterías PV híbridas, FET, LED, etc.) incluyendo uno o más materiales de perovskita. Por ejemplo, uno o más materiales de perovskita pueden servir como uno cualquiera o ambos de material activo primero y segundo (por ejemplo, materiales activos 2810 y 2815 de la figura 5). En términos más generales, algunos ejemplos proporcionan dispositivos PV u otros dispositivos que tienen una capa activa que comprende uno o más materiales de perovskita. En tales ejemplos, el material de perovskita (es decir, material que incluye uno cualquiera o más materiales de perovskita) puede emplearse en capas activas de diversas arquitecturas. Además, material de perovskita puede desempeñar la(s) función/funciones de uno cualquiera o más componentes de una capa activa (por ejemplo, material de transporte de cargas, material mesoporoso, material fotoactivo y/o material interfacial, cada de los cuales se comenta con mayor detalle más adelante). En algunos ejemplos, los mismos materiales de perovskita pueden desempeñar múltiples funciones de este tipo, aunque en otros ejemplos, puede incluirse una pluralidad de materiales de perovskita en un dispositivo, desempeñando cada material de perovskita una o más tales funciones. En determinados ejemplos, cualquiera que sea el papel que puede desempeñar un material de perovskita, puede prepararse y/o presentarse en un dispositivo en diversos estados. Por ejemplo, puede ser sustancialmente sólido en algunos ejemplos. En otros ejemplos, puede ser una solución (por ejemplo, material de perovskita puede disolverse en líquido y estar presente en dicho líquido en sus subespecies iónicas individuales); o puede ser una suspensión (por ejemplo, de partículas de material de perovskita). Una solución o suspensión puede recubrirse o depositarse de otro modo dentro de un dispositivo (por ejemplo, en otro componente del dispositivo, como una capa mesoporosa, interfacial, de transporte de cargas, fotoactiva u otra capa, y/o en un electrodo). Pueden formarse materiales de perovskita *in situ* en una superficie de otro componente de un dispositivo (por ejemplo, mediante deposición de vapor como sólido de película delgada). Puede emplearse cualquier otro medio adecuado para formar una capa sólida o líquida que comprende material de perovskita.

En general, un dispositivo de material de perovskita puede incluir un primer electrodo, un segundo electrodo, y una capa activa que comprende un material de perovskita, estando dispuesta la capa activa al menos parcialmente entre los electrodos primero y segundo. En algunos ejemplos, el primer electrodo puede ser uno de un ánodo y un cátodo, y el segundo electrodo puede ser el otro de un ánodo y cátodo. Una capa activa según determinados ejemplos puede incluir uno cualquiera o más componentes de capa activa, incluyendo uno cualquiera o más de: material de transporte de cargas; electrolito líquido; material mesoporoso; material fotoactivo (por ejemplo, un colorante, silicio, telururo de cadmio, sulfuro de cadmio, seleniuro de cadmio, seleniuro de cobre-indio-galio, arseniuro de galio, fosfuro de indio-germanio, polímeros semiconductores y otros materiales fotoactivos); y material interfacial. Uno cualquiera o más de estos componentes de capa activa pueden incluir uno o más materiales de perovskita. En algunos ejemplos, algunos o todos los componentes de capa activa pueden estar dispuestos en su totalidad o en parte en subcapas. Por ejemplo, la capa activa puede incluir uno cualquiera o más de: una capa interfacial que incluye material interfacial; una capa mesoporosa que incluye material mesoporoso; y una capa de transporte de cargas que incluye material de transporte de cargas. En algunos ejemplos, el material fotoactivo, tal como un colorante, puede recubrirse sobre una cualquiera o más de estas capas. En determinados ejemplos, una cualquiera o más capas pueden recubrirse con un electrolito líquido. Además, una capa interfacial puede incluirse entre dos o más capas cualesquiera de una capa activa, y/o entre una capa y un recubrimiento (como entre un colorante y una capa mesoporosa), y/o entre dos recubrimientos (como entre un electrolito líquido y un colorante), y/o entre un componente de capa activa y un electrodo. La referencia a las capas en el presente documento puede incluir o bien una disposición final (por ejemplo, porciones sustancialmente discretas de cada material que pueden definirse de manera independiente dentro del dispositivo), y/o la referencia a una capa puede significar la disposición durante la construcción de un dispositivo, a pesar de la posibilidad de un entremezclado posterior de material(es) en cada capa. En algunos ejemplos, las capas pueden ser discretas y comprender material sustancialmente contiguo (por ejemplo, las capas pueden ilustrarse de manera estilizada en la figura 1). En otros ejemplos, las capas pueden entremezclarse sustancialmente (como en el caso de, por ejemplo, células de BHJ, híbridas y algunas DSSC), un ejemplo de lo cual se muestra por material activo primero y segundo 2618 y 2620 dentro de la capa fotoactiva 2616 en la figura 4. En algunos ejemplos, un dispositivo puede incluir una mezcla de estos dos tipos de capas, como también se muestra mediante el dispositivo de la figura 4, que contiene capas contiguas discretas 2627, 2626 y 2622, además de una capa fotoactiva 2616 que comprende capas entremezcladas de material activo primero y

segundo 2618 y 2620. En cualquier caso, dos o más capas cualesquiera de cualquier tipo pueden disponerse adyacentes entre sí (y/o de manera entremezclada entre sí) de tal manera que permita lograr un área de superficie de contacto alta. En determinados ejemplos, una capa que comprende material de perovskita puede disponerse adyacente a una o más capas diferentes para lograr un área de superficie de contacto alta (por ejemplo, cuando un material de perovskita exhibe baja movilidad de carga). En otros ejemplos, el área de superficie de contacto alta puede no ser necesaria (por ejemplo, cuando un material de perovskita exhibe una alta movilidad de carga).

Un dispositivo de material de perovskita puede incluir opcionalmente uno o más sustratos. En algunos ejemplos, uno cualquiera o ambos del electrodo primero y segundo puede recubrirse o disponerse de otro modo sobre un sustrato, de manera que el electrodo se dispone sustancialmente entre un sustrato y la capa activa. Los materiales de composición de dispositivos (por ejemplo, sustrato, electrodo, capa activa y/o componentes de capa activa) pueden ser, total o parcialmente, o bien rígidos o bien flexibles. En algunos ejemplos, un electrodo puede actuar como sustrato, negando de ese modo la necesidad de un sustrato independiente.

Además, un dispositivo de material de perovskita puede incluir opcionalmente material de recolección de luz (por ejemplo, en una capa de recolección de luz, como la capa de recolección de luz 1601, tal como se representa en el dispositivo PV a modo de ejemplo representado en la figura 2). Además, un dispositivo de material de perovskita puede incluir uno cualquiera o más aditivos, como uno cualquiera o más de los aditivos comentados anteriormente.

La descripción de algunos de los diversos materiales que pueden incluirse en un dispositivo de material de perovskita se hará en parte con referencia a la figura 7. La figura 7 es un diagrama estilizado de un dispositivo de material de perovskita 3900. Aunque diversos componentes del dispositivo 3900 se ilustran como capas discretas que comprenden material contiguo, debe entenderse que la figura 7 es un diagrama estilizado; por tanto, puede incluir tales capas discretas, y/o capas sustancialmente entremezcladas, capas no contiguas, consistentes con el uso de "capas" comentado anteriormente en el presente documento. El dispositivo 3900 incluye sustratos primero y segundo 3901 y 3913. Se dispone un primer electrodo 3902 sobre una superficie interna del primer sustrato 3901, y se dispone un segundo electrodo 3912 sobre una superficie interna del segundo sustrato 3913. Se intercala una capa activa 3950 entre los dos electrodos 3902 y 3912. La capa activa 3950 incluye una capa mesoporosa 3904; materiales fotoactivos primero y segundo 3906 y 3908; una capa de transporte de cargas 3910, y varias capas interfaciales. La figura 7 ilustra además un dispositivo 3900 de ejemplo en el que las subcapas de la capa activa 3950 están separadas por las capas interfaciales, y en el que, además, las capas interfaciales se disponen sobre cada electrodo 3902 y 3912. En particular, las capas interfaciales segunda, tercera y cuarta 3905, 3907 y 3909 se disponen respectivamente entre cada una de la capa mesoporosa 3904, el primer material fotoactivo 3906, el segundo material fotoactivo 3908 y la capa de transporte de cargas 3910. Las capas interfaciales primera y quinta 3903 y 3911 se disponen respectivamente entre (i) el primer electrodo 3902 y la capa mesoporosa 3904; y (ii) la capa de transporte de cargas 3910 y el segundo electrodo 3912. Por tanto, la arquitectura del dispositivo de ejemplo representado en la figura 7 puede caracterizarse como: sustrato-electrodo-capa activa-electrodo-sustrato. La arquitectura de la capa activa 3950 puede caracterizarse como: capa interfacial-capa mesoporosa-capa interfacial-material fotoactivo-capa interfacial-material fotoactivo-capa interfacial-capa de transporte de cargas-capa interfacial. Como se señaló anteriormente, no es necesario que estén presentes capas interfaciales; o, pueden incluirse una o más capas interfaciales solo entre determinados, pero no todos, componentes de una capa activa y/o componentes de un dispositivo.

Un sustrato, como uno cualquiera o ambos de los sustratos primero y segundo 3901 y 3913, puede ser flexible o rígido. Si se incluyen dos sustratos, al menos uno debe ser transparente o translúcido a radiación electromagnética (EM) (tal como, por ejemplo, radiación UV, visible o IR). Si se incluye un sustrato, puede ser de manera similar transparente o translúcido, aunque no es necesario, siempre y cuando una porción del dispositivo permita que la radiación EM entre en contacto con la capa activa 3950. Los materiales de sustrato adecuados incluyen uno cualquiera o más de: vidrio; zafiro; óxido de magnesio (MgO); mica; polímeros (por ejemplo, PET, PEG, polipropileno, polietileno, etc.); cerámica; tejidos (por ejemplo, algodón, seda, lana); madera; yeso; metal; y combinaciones de los mismos.

Tal como se ha señalado anteriormente, un electrodo (por ejemplo, uno de los electrodos 3902 y 3912 de la figura 7) puede ser un ánodo o un cátodo. Un electrodo puede funcionar como cátodo, y el otro puede funcionar como ánodo. Uno cualquiera o ambos electrodos 3902 y 3912 pueden acoplarse a líneas, cables, alambres, u otros medios que permiten el transporte de cargas a y/o desde el dispositivo 3900. Un electrodo puede constituir cualquier material conductor, y al menos un electrodo debe ser transparente o translúcido a radiación EM, y/o disponerse de manera que permita que la radiación EM entre en contacto al menos con una porción de la capa activa 3950. Los materiales de electrodos adecuados pueden incluir uno cualquiera o más de: óxido de estaño-indio u óxido de indio dopado con estaño (ITO); óxido de estaño dopado con flúor (FTO); óxido de cadmio (CdO); óxido de estaño-indio-cinc (ZITO); óxido de cinc-aluminio (AZO); aluminio (Al); oro (Au); calcio (Ca); magnesio (Mg); titanio (Ti); acero; carbono (y alótropos de los mismos); y combinaciones de los mismos.

Material mesoporoso (por ejemplo, el material incluido en la capa mesoporosa 3904 de la figura 7) puede incluir cualquier material que contenga poros. En algunos ejemplos, los poros pueden tener diámetros que oscilan de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 nm; en otros ejemplos, el diámetro de los poros puede oscilar entre

aproximadamente 2 y aproximadamente 50 nm. El material mesoporoso adecuado incluye uno cualquiera o más de: cualquier material interfacial y/o material mesoporoso comentados en otra parte en el presente documento; aluminio (Al); bismuto (Bi); indio (In); molibdeno (Mo); niobio (Nb); níquel (Ni); silicio (Si); titanio (Ti); vanadio (V); cinc (Zn); circonio (Zr); un óxido de uno cualquiera o más de los metales mencionados (por ejemplo, alúmina, ceria, titania, óxido de cinc, zircona, etc.); un sulfuro de uno cualquiera o más de los metales anteriores; nitruro de uno cualquiera o más de los metales anteriores; y combinaciones de los mismos.

El material fotoactivo (por ejemplo, primer o segundo material fotoactivo 3906 o 3908 de la figura 7) puede incluir cualquier compuesto fotoactivo, como uno cualquiera o más de silicio (en algunos casos, silicio monocristalino), telururo de cadmio, sulfuro de cadmio, seleniuro de cadmio, seleniuro de galio-indio-cobre, arseniuro de galio, fosfuro de indio-germanio, uno o más polímeros semiconductores y combinaciones de los mismos. En determinados ejemplos, el material fotoactivo puede, en su lugar o además, incluir un colorante (por ejemplo, N719, N3, otros colorantes a base de rutenio). En algunos ejemplos, un colorante (de cualquier composición) puede recubrirse sobre otra capa (por ejemplo, una capa mesoporosa y/o una capa interfacial). En algunos ejemplos, el material fotoactivo puede incluir uno o más materiales de perovskita. La sustancia fotoactiva que contiene material de perovskita puede ser de forma sólida o, en algunos ejemplos, puede tomar la forma de un colorante que incluye una suspensión o solución que comprende material de perovskita. Una solución o suspensión de este tipo puede recubrirse sobre otros componentes de dispositivo de manera similar a otros colorantes. En algunos ejemplos, el material sólido que contiene perovskita puede depositarse por cualquier medio adecuado (por ejemplo, deposición de vapor, deposición de solución, colocación directa de material sólido, etc.). Los dispositivos pueden incluir uno, dos, tres o más compuestos fotoactivos (por ejemplo, uno, dos, tres o más materiales de perovskita, colorantes o combinaciones de los mismos). En determinados ejemplos, incluidos los múltiples colorantes u otros materiales fotoactivos, cada uno de los dos o más colorantes u otros materiales fotoactivos podrá separarse por una o más capas interfaciales. En algunos ejemplos, múltiples colorantes y/o compuestos fotoactivos pueden entremezclarse al menos en parte.

El material de transporte de cargas (por ejemplo, el material de transporte de cargas de la capa de transporte de cargas 3910 en la figura 7) puede incluir material de transporte de cargas de estado sólido (es decir, un electrolito de estado sólido coloquialmente etiquetado), o puede incluir un electrolito líquido y/o líquido iónico. Cualquiera de los electrolitos líquidos, líquidos iónicos y materiales de transporte de cargas de estado sólido puede denominarse material de transporte de cargas. Tal como se usa en el presente documento, "material de transporte de cargas" se refiere a cualquier material, sólido, líquido o, de otro modo, capaz de recoger portadores de carga y/o transportar portadores de carga. Por ejemplo, en dispositivos PV, un material de transporte de cargas puede ser capaz de transportar portadores de carga a un electrodo. Los portadores de carga pueden incluir huecos (cuyo transporte podría hacer que el material de transporte de cargas se etiquete apropiadamente como "material de transporte de huecos") y electrones. Los huecos pueden transportarse hacia un ánodo, y los electrones hacia un cátodo, dependiendo de la colocación del material transporte de cargas en relación con un cátodo o ánodo en un dispositivo PV u otro dispositivo. Ejemplos adecuados de material de transporte de cargas pueden incluir uno cualquiera o más de: material de perovskita; I^{-}/I^{3-} ; complejos de Co; politiofenos (por ejemplo, poli(3-hexiltiofeno) y derivados de los mismos, o P3HT); copolímeros a base de carbazol, como el poliheptadecanilcarbazol ditienilbenzotiadiazol y derivados de los mismos (por ejemplo, PCDTBT); otros copolímeros como policiclopentaditiofeno-benzotiadiazol y derivados de los mismos (por ejemplo, PCPDTBT); compuestos de poli(triarilo amina) y derivados de los mismos (por ejemplo, PTAA); Spiro-OMeTAD; fullerenos y/o derivados de fullereno (por ejemplo, C60, PCBM); y combinaciones de los mismos. El material de transporte de cargas puede incluir cualquier material, sólido o líquido, capaz de recoger portadores de carga (electrones o huecos), y/o capaz de transportar portadores de carga. Por lo tanto, el material de transporte de cargas puede ser material semiconductor y/o activo de tipo n o p. El material de transporte de cargas puede disponerse próximo a uno de los electrodos de un dispositivo. Puede disponerse adyacente a un electrodo, aunque puede disponerse una capa interfacial entre el material de transporte de cargas y un electrodo (tal como se muestra, por ejemplo, en la figura 7 con la quinta capa interfacial 3911). En determinados ejemplos, el tipo de material de transporte de cargas puede seleccionarse en función del electrodo al que está próximo. Por ejemplo, si el material de transporte de cargas recoge y/o transporta huecos, puede estar próximo a un ánodo para transportar huecos al ánodo. Sin embargo, el material de transporte de cargas, en su lugar, puede colocarse próximo a un cátodo y seleccionarse o construirse para transportar electrones al cátodo.

Tal como se señaló anteriormente, los dispositivos pueden incluir opcionalmente una capa interfacial entre cualquiera de otras dos capas y/o materiales, aunque no es necesario que contengan ninguna capa interfacial. Por tanto, por ejemplo, un dispositivo de material de perovskita puede contener cero, uno, dos, tres, cuatro, cinco o más capas interfaciales (como el dispositivo de ejemplo de la figura 7, que contiene cinco capas interfaciales 3903, 3905, 3907, 3909 y 3911). Una capa interfacial puede incluir una capa interfacial de recubrimiento delgado de acuerdo con ejemplos comentados anteriormente en el presente documento (por ejemplo, que comprende alúmina y/u otras partículas de óxido de metal, y/o una bicapa de titania/óxido de metal, y/u otros compuestos de acuerdo con capas interfaciales de recubrimiento delgado tal como se comentó en otro lugar en el presente documento). Una capa interfacial puede incluir cualquier material adecuado para mejorar el transporte y/o la recogida de carga entre dos capas o materiales; también puede ayudar a impedir o reducir la probabilidad de recombinación de carga una vez que se ha transportado una carga lejos de uno de los materiales adyacentes a la capa interfacial. Los materiales interfaciales adecuados podrán incluir uno cualquiera o más de: cualquier material mesoporoso y/o material interfacial comentados en otra parte en el presente documento; Al; Bi; In; Mo; Ni; platino (Pt); Si; Ti; V; Nb; Zn; Zr;

óxidos de cualquiera de los metales anteriores (por ejemplo, alúmina, sílice, titanía); un sulfuro de cualquiera de los metales anteriores; un nitruro de cualquiera de los metales anteriores; grupos alquilsilílicos funcionalizados o no funcionalizados; grafito; grafeno; fullerenos; nanotubos de carbono; y combinaciones de los mismos (incluidos, en algunos ejemplos, bicapas de materiales combinados). En algunos ejemplos, una capa interfacial puede incluir material de perovskita.

Un dispositivo según la representación estilizada de la figura 7 puede ser un dispositivo PV, tal como una célula solar híbrida, de BHJ o DSSC. En algunos ejemplos, los dispositivos según la figura 7 pueden constituir dispositivos PV multicelulares paralelos o en serie, baterías, baterías PV híbridas, FET, LEDS, y/o cualquier otro dispositivo comentado en el presente documento. Por ejemplo, una BHJ puede incluir dos electrodos correspondientes a los electrodos 3902 y 3912, y una capa activa que comprende al menos dos materiales en una interfaz de heterounión (por ejemplo, dos de las capas y/o materiales de la capa activa 3950). En determinados ejemplos, otros dispositivos (como baterías PV híbridas, dispositivos PV multicelulares paralelos o en serie, etc.) pueden comprender una capa activa que incluye un material de perovskita, correspondiente a la capa activa 3950 de la figura 7. En resumen, la naturaleza estilizada de la representación del dispositivo a modo de ejemplo de la figura 7 no debe limitar de ninguna manera la estructura o la arquitectura permisible de los dispositivos de diversos ejemplos según la figura.

Ejemplos adicionales, más específicos, de dispositivos de perovskita se comentarán en términos de representaciones estilizadas adicionales de dispositivos de ejemplo. La naturaleza estilizada de estas representaciones, figuras 11-12, tampoco pretende restringir el tipo de dispositivo que puede fabricarse de conformidad con una cualquiera o más de las figuras 11-12. Es decir, las arquitecturas expuestas en las figuras 11-12 pueden adaptarse de modo que proporcionan las BHJ, baterías, FET, baterías de PV híbridas, dispositivos PV multicelulares en serie, dispositivos PV paralelos y otros dispositivos similares, de acuerdo con cualquier medio adecuado (que incluyen tanto los expresamente comentados en otro lugar en el presente documento, como otros medios adecuados, que serán evidentes para los expertos en la técnica con el beneficio de esta divulgación).

La figura 8 representa un ejemplo de dispositivo 4100. El dispositivo 4100 ilustra ejemplos que incluyen sustratos de vidrio primero y segundo 4101 y 4109. Cada sustrato de vidrio tiene un electrodo FTO dispuesto sobre su superficie interna (primer electrodo 4102 y segundo electrodo 4108, respectivamente), y cada electrodo tiene una capa interfacial depositada sobre su superficie interna: la primera capa interfacial de TiO_2 4103 se deposita sobre el primer electrodo 4102, y la segunda capa interfacial de Pt 4107 se deposita sobre el segundo electrodo 4108. Entre las dos capas interfaciales están intercalados: una capa mesoporosa 4104 (que comprende TiO_2); material fotoactivo 4105 (que comprende el material de perovskita MAPbI_3); y una capa de transporte de cargas 4106 (que comprende en este caso CsSnI_3).

La figura 9 representa un dispositivo de ejemplo 4300 que omite una capa mesoporosa. El dispositivo 4300 incluye un compuesto fotoactivo de material de perovskita 4304 (que comprende MAPbI_3) intercalado entre las capas interfaciales primera y segunda 4303 y 4305 (que comprenden titanía y alúmina, respectivamente). La capa interfacial de titanía 4303 está recubierta sobre un primer electrodo FDO 4302, que a su vez se dispone en una superficie interna de un sustrato de vidrio 4301. La capa de transporte de carga de spiro-OMeTAD 4306 está recubierta sobre una capa interfacial de alúmina 4305 y dispuesta sobre una superficie interna de un segundo electrodo de oro 4307.

Como será evidente para un experto en la técnica con el beneficio de esta divulgación, son posibles otros diversos ejemplos, como un dispositivo con múltiples capas fotoactivas (como se ejemplifica por las capas fotoactivas 3906 y 3908 del dispositivo de ejemplo de la figura 7). En algunos ejemplos, como se comentó anteriormente, cada capa fotoactiva puede estar separada por una capa interfacial (como muestra la tercera capa interfacial 3907 en la figura 7). Además, una capa mesoporosa puede disponerse sobre un electrodo tal como se ilustra en la figura 7 disponiéndose la capa mesoporosa 3904 sobre el primer electrodo 3902. Aunque la figura 7 representa una capa interfacial de interposición 3903 dispuesta entre los dos, en algunos ejemplos una capa mesoporosa puede disponerse directamente en un electrodo.

Ejemplos de dispositivo de material de perovskita adicionales útiles para la comprensión de la invención

Otras arquitecturas de dispositivos material de perovskita de ejemplo serán evidentes para los expertos en la técnica con el beneficio de esta divulgación. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, dispositivos que contienen capas activas que tienen cualquiera de las siguientes arquitecturas: (1) electrolito líquido-material de perovskita-capas mesoporosa; (2) material de perovskita-colorante-capas mesoporosa; (3) primer material de perovskita-segundo material de perovskita-capas mesoporosa; (4) primer material de perovskita-segundo material de perovskita; (5) primer material de perovskita-colorante-segundo material de perovskita; (6) material de transporte de cargas de estado sólido-material de perovskita; (7) material de transporte de cargas de estado sólido-colorante-material de perovskita-capas mesoporosa; (8) material de transporte de cargas de estado sólido-material de perovskita-colorante-capas mesoporosa; (9) material de transporte de cargas de estado sólido-colorante-material de perovskita-capas mesoporosa; y (10) material de transporte de cargas de estado sólido-material de perovskita-capas mesoporosa. Los componentes individuales de cada arquitectura de ejemplo (por ejemplo, capa mesoporosa, material de transporte de cargas, etc.) pueden ser según lo comentado anteriormente para cada componente. Además, cada arquitectura

de ejemplo se comenta en más detalle a continuación.

Como ejemplo particular de algunas de las capas activas mencionadas anteriormente, una capa activa puede incluir un electrolito líquido, material de perovskita, y una capa mesoporosa. La capa activa puede tener sustancialmente la arquitectura: líquido electrolítico-material de perovskita-capas mesoporosa. Cualquier electrolito líquido puede ser adecuado; y cualquier capa mesoporosa (por ejemplo, TiO_2) puede ser adecuada. En algunos ejemplos, el material de perovskita puede depositarse sobre la capa mesoporosa, y luego recubrirse con el electrolito líquido. El material de perovskita de algunos ejemplos de este tipo puede actuar al menos en parte como colorante (por tanto, puede ser fotoactivo).

En otros ejemplos, una capa activa puede incluir material de perovskita, un colorante y una capa mesoporosa. La capa activa puede tener sustancialmente la arquitectura: material de perovskita-colorante-capas mesoporosa. El colorante puede recubrirse sobre la capa mesoporosa y el material de perovskita puede disponerse sobre la capa mesoporosa recubierta con colorante. El material de perovskita puede funcionar como material de transporte de huecos en algunos de estos ejemplos.

En otros ejemplos, una capa activa puede incluir un primer material de perovskita, un segundo material de perovskita y una capa mesoporosa. La capa activa puede tener sustancialmente la arquitectura: primer material de perovskita-segundo material de perovskita-capas mesoporosa. El material de perovskita primero y segundo puede comprender, cada uno, el/los mismo(s) material(es) de perovskita o puede comprender diferentes materiales de perovskita. Cualquiera de los materiales de perovskita primero y segundo puede ser fotoactivo (por ejemplo, un material de perovskita primero y/o segundo de tales ejemplos puede funcionar al menos en parte como colorante).

En determinados ejemplos, una capa activa puede incluir un primer material de perovskita y un segundo material de perovskita. La capa activa puede tener sustancialmente la arquitectura: primer material de perovskita-segundo material de perovskita. Los materiales de perovskita primero y segundo pueden comprender cada uno el/los mismo(s) material(es) de perovskita o pueden comprender diferentes materiales de perovskita. Cualquiera de los materiales de perovskita primero y segundo puede ser fotoactivo (por ejemplo, un material de perovskita primero y/o segundo de tales ejemplos puede funcionar al menos en parte como colorante). Además, cualquiera de los materiales de perovskita primero y segundo puede ser capaz de funcionar como material de transporte de huecos. En algunos ejemplos, uno de los materiales de perovskita primero y segundo funciona como material de transporte de electrones, y el otro de los materiales de perovskita primero y segundo funciona como colorante. En algunos ejemplos, los materiales de perovskita primero y segundo pueden disponerse dentro de la capa activa de manera que logre un área interfacial alta entre el primer material de perovskita y el segundo material de perovskita, como en la disposición mostrada para el material activo primero y segundo 2810 y 2815, respectivamente, en la figura 5 (o como se indica de manera similar en los materiales de tipo p y n 2618 y 2620, respectivamente, en la figura 4).

En ejemplos adicionales, una capa activa puede incluir un primer material de perovskita, un colorante y un segundo material de perovskita. La capa activa puede tener sustancialmente la arquitectura: primer material de perovskita-colorante-segundo material de perovskita. Cualquiera de los materiales de perovskita primero y segundo puede funcionar como material de transporte de cargas, y el otro de los materiales de perovskita primero y segundo puede funcionar como colorante. En algunos ejemplos, ambos materiales de perovskita primero y segundo pueden al menos en parte servir para funciones que se solapan, similares, y/o idénticas (por ejemplo, ambos pueden servir como colorante y/o ambos pueden servir como material de transporte de huecos).

En algunos otros ejemplos, una capa activa puede incluir un material de transporte de cargas de estado sólido y un material de perovskita. La capa activa puede tener sustancialmente la arquitectura: material de transporte de cargas de estado sólido-material de perovskita. Por ejemplo, el material de perovskita y el material de transporte de cargas de estado sólido pueden disponerse dentro de la capa activa de una manera que logre un área interfacial elevada, como en la disposición mostrada para material activo primero y segundo 2810 y 2815, respectivamente, en la figura 5 (o como se indica de manera similar en los materiales de tipo p y n 2618 y 2620, respectivamente, en la figura 4).

En otros ejemplos, una capa activa puede incluir un material de transporte de cargas de estado sólido, un colorante, material de perovskita y una capa mesoporosa. La capa activa puede tener sustancialmente la arquitectura: material de transporte de cargas de estado sólido-colorante-material de perovskita-capas mesoporosa. La capa activa puede tener sustancialmente la arquitectura: material de transporte de cargas de estado sólido-material de perovskita-colorante-capas mesoporosa. El material de perovskita puede servir como segundo colorante. El material de perovskita puede aumentar la amplitud del espectro de luz visible absorbida por un dispositivo PV u otro dispositivo que incluya una capa activa. En determinados ejemplos, el material de perovskita también puede servir como capa interfacial entre el colorante y la capa mesoporosa, y/o entre el colorante y el material de transporte de cargas.

En algunos ejemplos, una capa activa puede incluir un electrolito líquido, un colorante, un material de perovskita y una capa mesoporosa. La capa activa puede tener sustancialmente la arquitectura: material de transporte de cargas de estado sólido-colorante-material de perovskita-capas mesoporosa. La capa activa puede tener sustancialmente la arquitectura: material de transporte de cargas de estado sólido-material de perovskita-colorante-capas mesoporosa. El material de perovskita puede servir como material fotoactivo, capa interfacial y/o combinación de los mismos.

Algunos ejemplos proporcionan dispositivos PV de BHJ que incluyen materiales de perovskita. Por ejemplo, una BHJ puede incluir una capa fotoactiva (por ejemplo, la capa fotoactiva 2404 de la figura 3), que puede incluir uno o más materiales de perovskita. La capa fotoactiva de tal BHJ puede incluir también o, en su lugar, uno cualquiera o más de los componentes de ejemplo mencionados anteriormente comentados con respecto a las capas activas de DSSC. Además, en algunos ejemplos, la capa fotoactiva de BHJ puede tener una arquitectura según cualquiera de las capas activas de DSSC a modo de ejemplo comentadas anteriormente.

En algunos ejemplos, cualquier dispositivo PV u otro dispositivo similar puede incluir una capa activa según una cualquiera o más de las composiciones y/o arquitecturas comentadas anteriormente. Como otro ejemplo, puede incluirse una capa activa que incluye material de perovskita en una célula PV de múltiples capas fotoactivas, como una cualquiera o ambas capas fotoactivas primera y segunda 3701 y 3705 de la célula a modo de ejemplo mostrada en el diagrama estilizado de la figura 6. Tal célula PV de múltiples capas fotoactivas que incluye una capa activa con material de perovskita, podría incorporarse además a una serie de células PV de múltiples capas fotoactivas acopladas eléctricamente.

En algunos ejemplos, cualquiera de las capas activas que incluyen materiales de perovskita incorporados en dispositivos PV u otros dispositivos tal como se comenta en el presente documento puede incluir, además, cualquiera de los diversos materiales adicionales también comentados en el presente documento como adecuados para su inclusión en una capa activa. Por ejemplo, cualquier capa activa que incluya material de perovskita puede incluir, además, una capa interfacial según diversos ejemplos comentados en el presente documento (como, por ejemplo, una capa interfacial de recubrimiento delgado). A modo de ejemplo adicional, una capa activa que incluya material de perovskita puede incluir además una capa de recolección de luz, tal como la capa de recolección de luz 1601 tal como se muestra en el dispositivo PV a modo de ejemplo representado en la figura 2.

Método de formulación de la capa activa de material de perovskita

Tal como se comentó anteriormente, en algunos ejemplos, un material de perovskita en la capa activa puede tener la formulación $CMX_{3-y}X'_y$ ($0 < y < 3$), donde: C comprende uno o más cationes (por ejemplo, una amina, amonio, un metal del grupo 1, un metal del grupo 2, y/u otros cationes o compuestos similares a los cationes); M comprende uno o más metales (por ejemplo, Fe, Cd, Co, Ni, Cu, Hg, Sn, Pb, Bi, Ge, Ti, Zn y Zr); y X y X' comprenden uno o más aniones. En una realización, se proporciona un método para formular un material de perovskita que comprende $CPb_{3-y}Cl_y$. En determinados ejemplos, el material de perovskita puede depositarse como capa activa en un dispositivo PV mediante, por ejemplo, fundición por gota, fundición por centrifugado, impresión de ranura de troquel, serigrafía o impresión por chorro de tinta sobre una capa de sustrato usando las etapas que se describen a continuación.

En primer lugar, se forma una tinta precursora de haluro de plomo. Puede agruparse una cantidad de haluro de plomo en un vial limpio y seco dentro de una caja de guantes (es decir, caja de atmósfera controlada con orificios que contienen guantes permite la manipulación de materiales en un ambiente libre de aire). Haluros de plomo adecuados incluyen, entre otros, yoduro de plomo (II), bromuro de plomo (II), cloruro de plomo (II) y fluoruro de plomo (II). El haluro de plomo puede comprender una sola especie de haluro de plomo o puede comprender una mezcla de haluro de plomo en una proporción precisa. En determinados ejemplos, la mezcla de haluro de plomo puede comprender cualquier proporción binaria, ternaria o cuaternaria de 0,001-100 mol% de yoduro, bromuro, cloruro o fluoruro. Un método para formular una película de perovskita depositando yoduro de plomo (II) en DMF sobre un sustrato, que luego se sumerge en 2-propanol que comprende CH_3NH_3I se conoce de J. Burschka, *Nature*, vol. 499, págs. 316 - 320 (18-07-2013). CN103700769, al vacío se evapora $Pb(II)Cl$ y $Pb(II)I$ sobre un sustrato que luego se sumerge en una solución de isopropanol que comprende CH_3NH_3I .

Según el método reivindicado, la mezcla de haluros de plomo comprende cloruro de plomo (II) y yoduro de plomo (II), preferiblemente en una proporción de aproximadamente 10:90 mol:mol. En otras realizaciones, la mezcla de haluros de plomo puede comprender cloruro de plomo (II) y yoduro de plomo (II) en una proporción de aproximadamente 5:95, aproximadamente 7,5:92,5, o aproximadamente 15:85 mol:mol.

A continuación, se añade un disolvente al vial para disolver los sólidos de plomo para formar la tinta precursora de haluro de plomo. Los solventes adecuados incluyen, pero no están limitados a, dimetilformamida seca, dimetilsulfóxido (DMSO), metanol, etanol, propanol, butanol, tetrahidrofurano, formamida, piridina, pirrolidina, clorobenceno, diclorobenceno, diclorometano, cloroformo y combinaciones de los mismos. En una realización, los sólidos de plomo se disuelven en dimetilformamida seca (DMF). Los sólidos de plomo pueden disolverse a una temperatura de entre 20°C y 150°C aproximadamente. En una realización, los sólidos de plomo se disuelven a aproximadamente 85°C. Los sólidos de plomo pueden disolverse siempre y cuando sea necesario para formar una solución, que puede tener lugar durante un período de tiempo de hasta aproximadamente 72 horas. La solución resultante forma la base de la tinta precursora de haluro de plomo. En algunas realizaciones, la tinta precursora de haluro de plomo puede tener una concentración de haluro de plomo entre aproximadamente 0,001M y cerca de 10M. En una realización, la tinta precursora de haluro de plomo tiene una concentración de haluro de plomo de aproximadamente 1M. En algunos ejemplos, la tinta precursora de haluro de plomo puede comprender, además, un

aminoácido (por ejemplo, ácido 5-aminovalérico, histidina, glicina, licina), un hidrohaluro de aminoácido (por ejemplo, clorhidrato de ácido 5-aminovalérico), un agente modificador de superficie IFL (SAM) (como los que se comentaron anteriormente en la descripción), o una combinación de los mismos.

La tinta precursora de haluro de plomo se deposita sobre el sustrato deseado. Las capas de sustrato adecuadas pueden incluir cualquiera de las capas de sustrato identificadas anteriormente en esta divulgación. Como se señaló anteriormente, la tinta precursora de haluro de plomo puede depositarse a través de una variedad de medios, incluyendo pero no limitados a, fundición por gota, fundición por centrifugado, impresión de ranura de troquel, serigrafía o impresión por chorro de tinta. En determinadas realizaciones, la tinta precursora de haluro de plomo puede recubrirse por rotación sobre el sustrato a una velocidad de aproximadamente 500 rpm a aproximadamente 10.000 rpm durante un período de tiempo de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 600 segundos. En una realización, la tinta precursora de haluro de plomo puede recubrirse por rotación sobre el sustrato a aproximadamente 3000 rpm durante aproximadamente 30 segundos. La tinta precursora de haluro de plomo puede depositarse sobre el sustrato en una atmósfera ambiente en un intervalo de humedad de aproximadamente el 0% de humedad relativa a aproximadamente el 50% de humedad relativa. La tinta precursora de haluro de plomo puede dejarse secar en una atmósfera sustancialmente libre de agua, es decir, menos del 20% de humedad relativa, para formar una película delgada.

La película delgada se somete a recocido térmicamente, preferiblemente durante un período de tiempo de hasta aproximadamente 24 horas a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 300°C. En una realización, la película delgada puede someterse a recocido térmicamente durante aproximadamente diez minutos a una temperatura de unos 50°C. A continuación, la capa activa material de perovskita se completa con un proceso de conversión en el que la película precursora se sumerge o enjuaga con una solución que comprende un disolvente o una mezcla de disolventes (por ejemplo, DMF, isopropanol, metanol, etanol, butanol, cloroformo, clorobenceno, dimetilsulfóxido, agua) y sal (por ejemplo, yoduro de metilamonio, yoduro de formamidinio, yoduro de guanidinio, yoduro de 1,2,2-triaminovinilamonio, hidroyoduro de ácido 5-aminovalérico), preferiblemente una concentración entre 0,001M y 10M. En determinadas realizaciones, las películas delgadas también pueden someterse a recocido posterior térmicamente de la misma manera que en la primera línea de este párrafo.

Purificación del yoduro de amonio útil para la comprensión de la invención

Tal como se comentó anteriormente, en algunas realizaciones, la película precursora de la capa activa de material de perovskita puede sumergirse o enjuagarse con una solución que comprende un disolvente o una mezcla de disolventes que incluyen pero no se limitan a, yoduro de metilamonio, yoduro de formamidinio y yoduro de guanidinio. A continuación se describe un procedimiento sintético para el yoduro de metilamonio (AMI). Se puede aplicar un procedimiento similar al yoduro de guanidinio (GAI), al yoduro de formamidinio (FAI), al yoduro de aminoácido o a cualquier sal de haluro de los mismos (por ejemplo, yodo, bromo, cloro o flúor).

Se añade un exceso molar de metilamina en metanol a una solución hidroyodica acuosa (HI) en un recipiente. En un ejemplo, la metilamina tiene una concentración de aproximadamente 9,8 M, aunque las concentraciones adecuadas pueden oscilar desde aproximadamente 0,001M hasta aproximadamente 12M. En un ejemplo, la solución de HI tiene una concentración de aproximadamente el 57%, aunque las concentraciones adecuadas pueden oscilar desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 100%. Puede utilizarse cualquier recipiente adecuado, incluyendo pero no limitado a, un matraz de parte inferior redonda, un vaso de precipitados, un matraz Erlenmeyer, un matraz Schlenk o cualquier recipiente de vidrio. La reacción se realiza bajo una atmósfera inerte libre de oxígeno con adición gota a gota con agitación. En un ejemplo, la reacción tiene lugar a una temperatura de aproximadamente 0°C, aunque la reacción también puede tener lugar a una temperatura tan baja como aproximadamente -196°C o tan alta como aproximadamente 100°C. Después de completar la adición de metilamina, la solución se permite mezclar y calentar a temperatura ambiente durante un período de 2 horas. En algunos ejemplos, la solución puede calentarse a temperatura ambiente en tan poco tiempo como aproximadamente 1 minuto o hasta aproximadamente 72 horas. Después de la finalización de la reacción, el disolvente se elimina usando vacío. Permanece un sólido, que puede ser de color rojo o naranja. Este sólido es una forma impura de yoduro de metilamonio, en particular una mezcla que comprende yoduro de metilamonio, exceso de materiales de partida y/o subproductos de reacción.

A continuación, se añade un disolvente no polar o ligeramente polar (por ejemplo, dietiléter) al yoduro de metilamonio impuro, y la mezcla se somete a tratamiento de ultrasonido durante aproximadamente 30 minutos en la oscuridad antes de decantar el líquido. En algunos ejemplos, la solución puede someterse a tratamiento de ultrasonido durante cualquier período de tiempo hasta aproximadamente 12 horas. Esta etapa de lavado de dietiléter puede repetirse cualquier número de veces hasta que el sólido se vuelva incoloro o ligeramente amarillo. En un ejemplo, la etapa de lavado de dietiléter se repite un total de tres veces. Esto produce una forma más pura de yoduro de metilamonio.

A continuación, el yoduro de metilamonio se disuelve en un baño de ultrasonido en un volumen mínimo de etanol de disolvente a una temperatura comprendida entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 150°C. En un ejemplo, la temperatura es de aproximadamente 60°C. Disolventes adecuados incluyen metanol, etanol, propanol, butanol u otros disolventes polares. En un ejemplo, el disolvente comprende etanol. Una vez disuelta completamente, la

disolución se enfría a temperatura ambiente durante un período de tiempo de aproximadamente 30 minutos, y luego se estratifica con un volumen igual (a etanol) de dietiléter. En otros ejemplos, la relación entre etanol y dietiléter puede oscilar de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1 en volumen. A continuación, el recipiente se purga con un gas inerte (por ejemplo, argón o nitrógeno), y luego se coloca en un lugar frío y oscuro. En algunos ejemplos, el recipiente puede colocarse en un entorno con una temperatura de aproximadamente -196°C a aproximadamente 25°C. En un ejemplo, el recipiente puede colocarse en un refrigerador. El recipiente puede dejarse en un lugar frío y oscuro durante un período de tiempo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 168 horas. En un ejemplo, el recipiente puede dejarse en el lugar frío y oscuro durante aproximadamente 14 horas. El sólido cristalino incoloro resultante se recupera mediante un método adecuado (por ejemplo, filtración por vacío, filtración por gravedad o centrifugación), y posteriormente se lava con un disolvente frío no polar o ligeramente polar (por ejemplo, dietiléter) y se seca. En algunos ejemplos, el sólido cristalino puede lavarse una, dos o más veces. El cristalino puede secarse en aire ambiente o mediante cualquier equipo adecuado, incluyendo pero no limitado a, un horno de vacío, un horno de convección, un horno, un desecador de vacío o una tubería de vacío. En un ejemplo, el sólido se seca durante aproximadamente 14 horas a aproximadamente 40 °C. Sin embargo, el sólido puede secarse durante un período de tiempo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 168 horas y a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 200°C.

REIVINDICACIONES

1. Método que comprende las etapas de:
 - 5 preparar una tinta precursora de haluro de plomo, en el que preparar una tinta precursora de haluro de plomo comprende las etapas de:

introducir un haluro de plomo en un recipiente, en el que el haluro de plomo comprende una mezcla de cloruro de plomo (II) y yoduro de plomo (II);
10 introducir un primer disolvente en el recipiente; y

poner en contacto el haluro de plomo con el primer disolvente para disolver el haluro de plomo para formar la tinta precursora de haluro de plomo;
15 depositar la tinta precursora de haluro de plomo sobre un sustrato;

secar la tinta precursora de haluro de plomo para formar una película delgada;
20 recocer la película delgada; y

enjuagar la película delgada con un segundo disolvente y una sal, en el que la sal se selecciona del grupo que consiste en yoduro de metilamonio, yoduro de formamidinio, yoduro de guanidinio, yoduro de 1,2,2-triaminovinilamonio e hidroyoduro de ácido 5-aminovalérico.
 - 25 2. Método según la reivindicación 1, en el que la mezcla de cloruro de plomo (II) y yoduro de plomo (II) se mezcla en una proporción de 10 mol de cloruro de plomo (II) con respecto a 90 mol de yoduro de plomo (II).
 - 30 3. Método según la reivindicación 1, en el que se selecciona el primer disolvente del grupo que consiste en dimetilformamida seca, dimetilsulfóxido (DMSO), metanol, etanol, propanol, butanol, tetrahidrofurano, formamida, piridina, pirrolidina, clorobenceno, diclorobenceno, diclorometano, cloroformo y combinaciones de los mismos.
 - 35 4. Método según la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto del haluro de plomo con el disolvente para disolver el haluro de plomo se produce entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 150°C.
 5. Método según la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto del haluro de plomo con el disolvente para disolver el haluro de plomo se produce a aproximadamente 85°C.
 - 40 6. Método según la reivindicación 1, en el que la tinta precursora de haluro de plomo tiene una concentración del haluro de plomo entre aproximadamente 0,001M y aproximadamente 10M.
 - 45 7. Método según la reivindicación 1, en el que el depósito de la tinta precursora de haluro de plomo sobre el sustrato se produce mediante fundición por gota, fundición por centrifugado, impresión de ranura de troquel, serigrafía o impresión por chorro de tinta.
 8. Método según la reivindicación 1, en el que el recocido de la película delgada se produce durante hasta 24 horas a una temperatura entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 300°C.
 - 50 9. Método según la reivindicación 1, en el que el recocido de la película delgada se produce durante aproximadamente diez minutos a una temperatura de aproximadamente 50°C.
 10. Método según la reivindicación 1, en el que el segundo disolvente se selecciona del grupo que consiste en dimetilformamida, isopropanol, metanol, etanol, butanol, cloroformo, clorobenceno, dimetilsulfóxido, agua y combinaciones de los mismos.
 - 55 11. Método según la reivindicación 1, en el que la sal se disuelve en el segundo disolvente en una concentración de entre aproximadamente 0,001M y aproximadamente 10M.
 - 60 12. Método según la reivindicación 1, en el que la sal comprende yoduro de metilamonio, o en el que la sal comprende yoduro de formamidinio.
 - 65 13. Método según la reivindicación 1, en el que el enjuague de la película delgada comprende al menos inmersión parcial en el segundo disolvente.

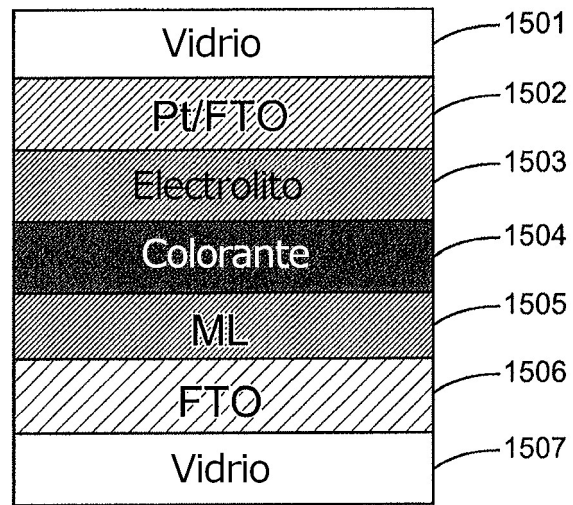


Fig. 1

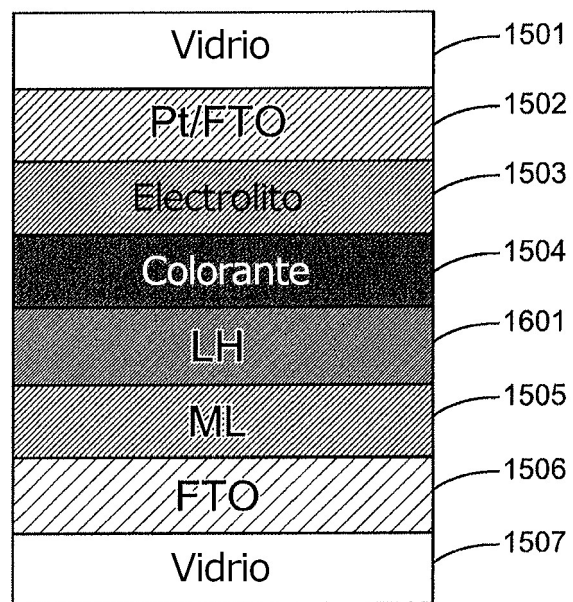


Fig. 2

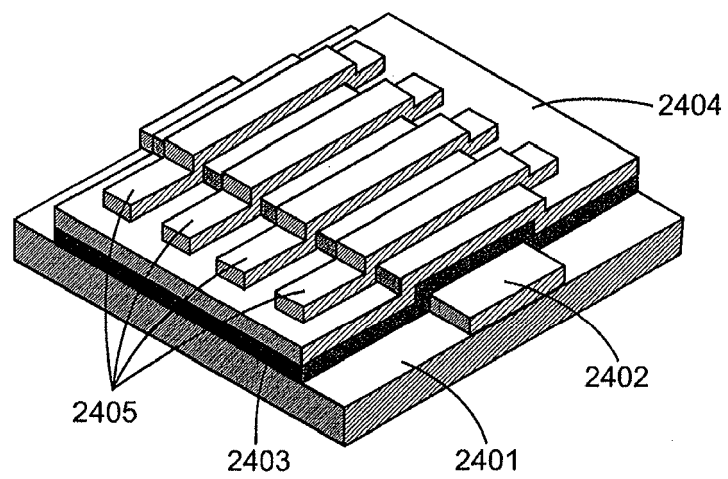


Fig. 3

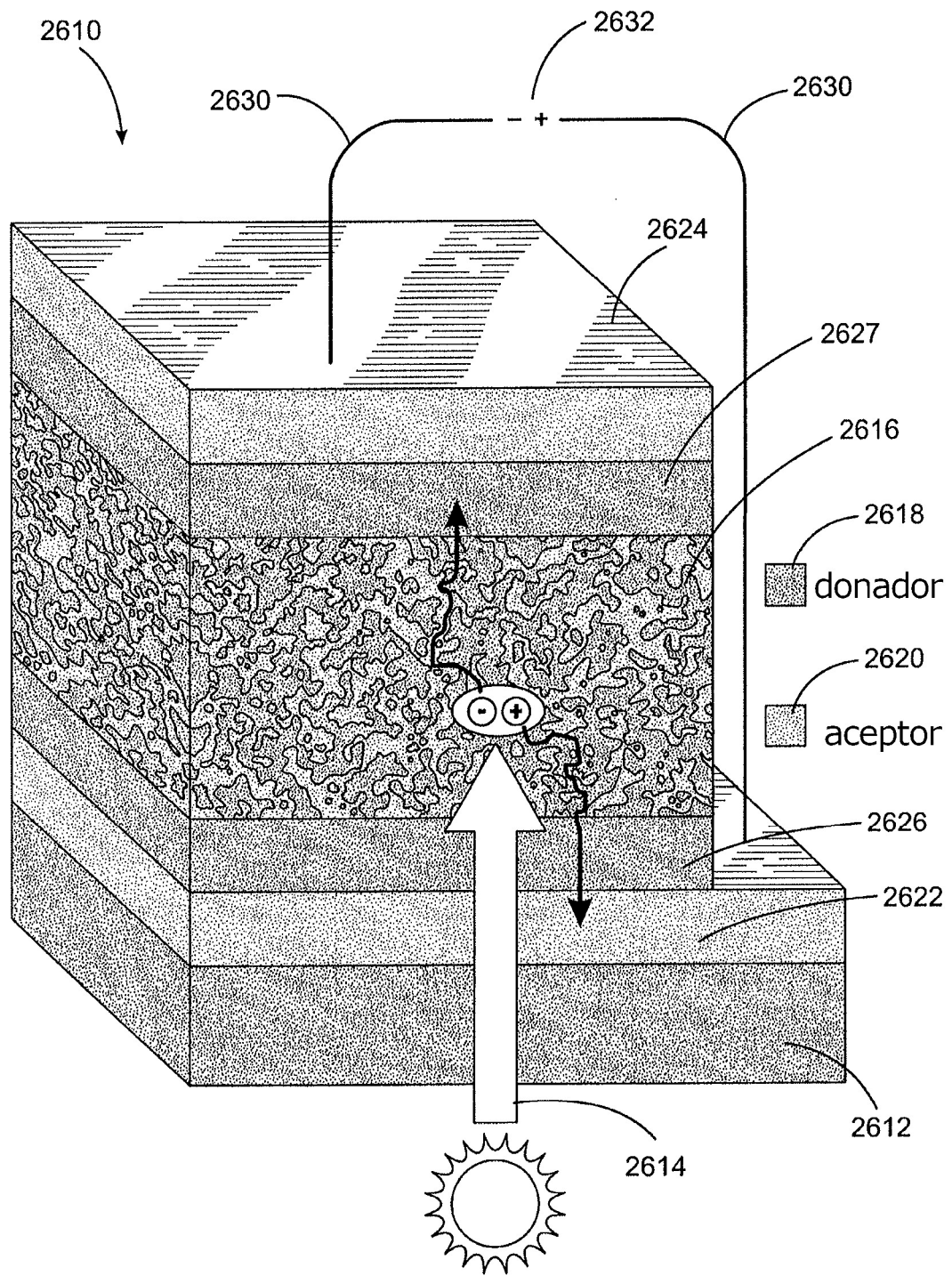


Fig. 4

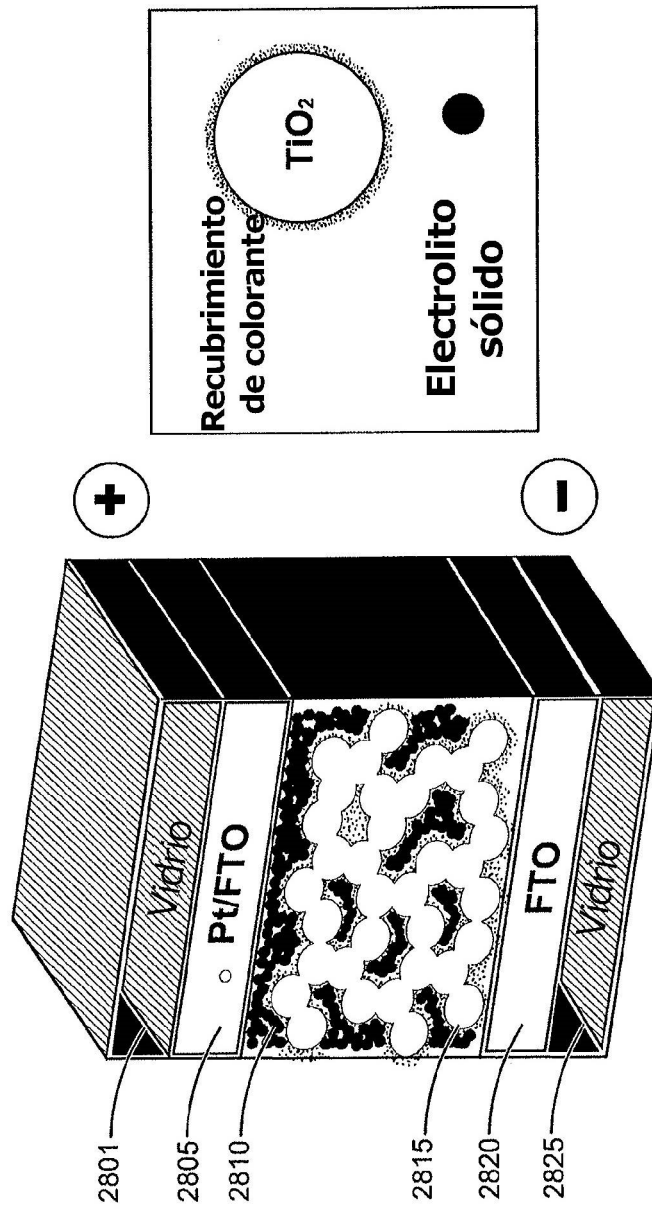


Fig. 5

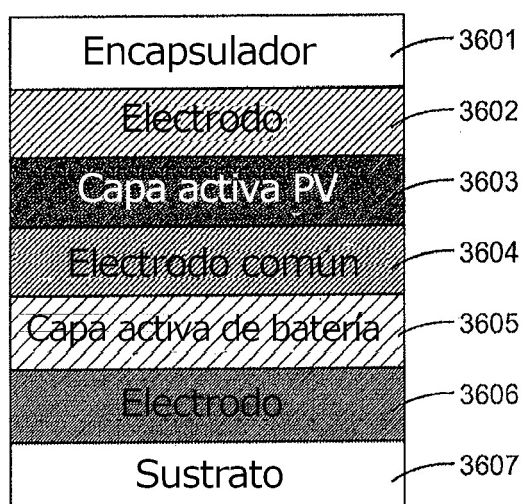


Fig. 6

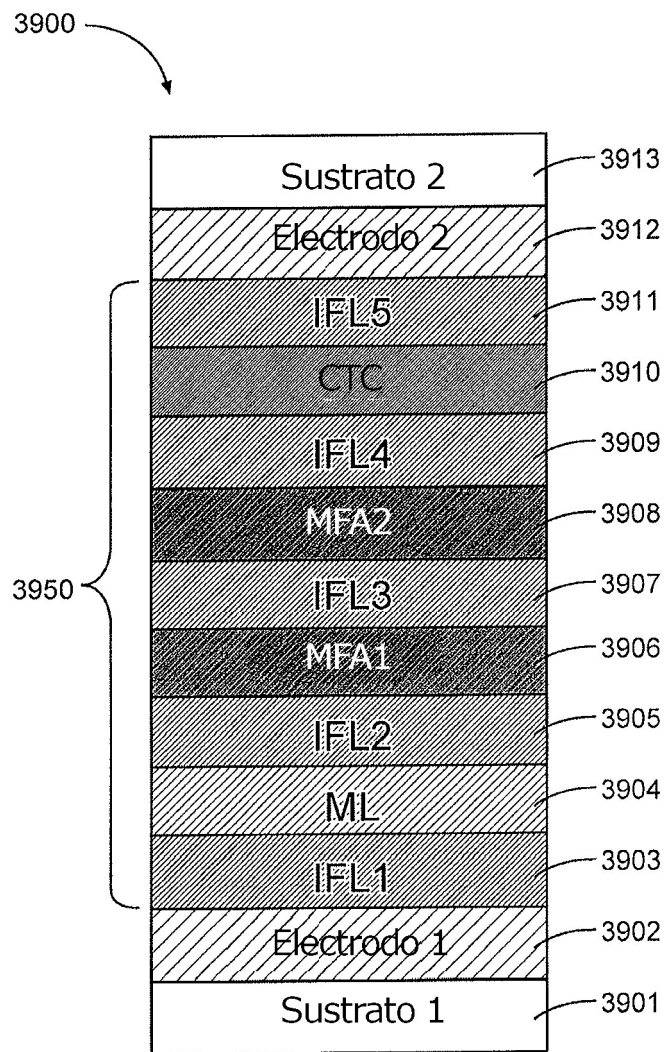


Fig. 7

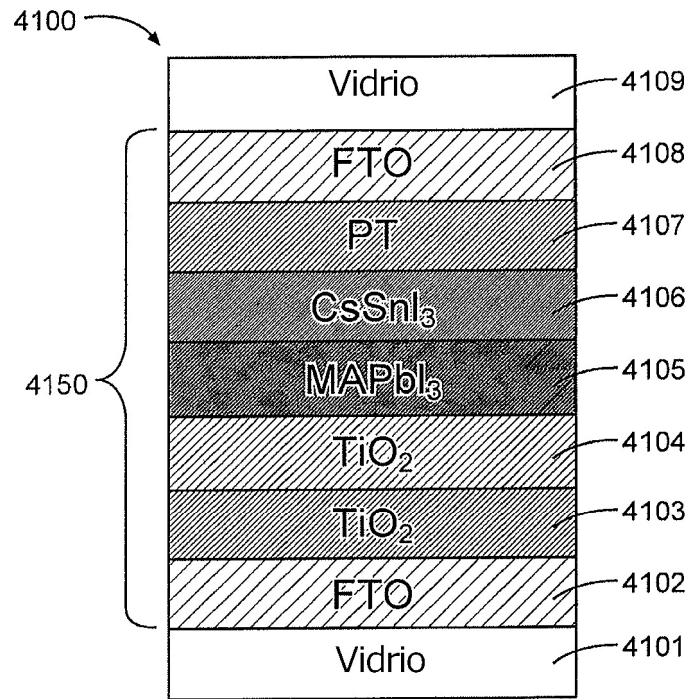


Fig. 8

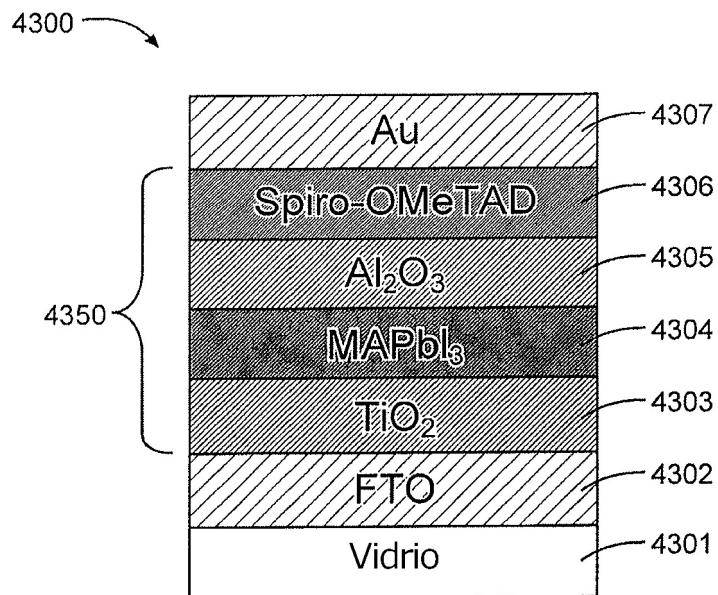


Fig.9