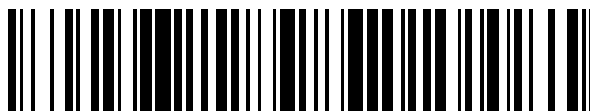


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 099**

51 Int. Cl.:

H01L 51/46 (2006.01)

C01B 32/05 (2007.01)

C08G 61/12 (2006.01)

H01L 31/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2015** **PCT/GB2015/050792**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2015** **WO15140548**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2015** **E 15712406 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020** **EP 3132474**

54 Título: **Capa de conducción de orificio**

30 Prioridad:

18.03.2014 GB 201404840

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.11.2020

73 Titular/es:

OXFORD UNIVERSITY INNOVATION LIMITED
(100.0%)

Buxton Court, 3 West Way, Botley
Oxford OX2 0JB , GB

72 Inventor/es:

SNAITH, HENRY JAMES;
NICHOLAS, ROBERT JOHN y
HABISREUTINGER, SEVERIN NIKLAS

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 794 099 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

Capa de conducción de orificio

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un dispositivo semiconductor que comprende un componente para transportar carga. La invención también se refiere a un proceso para producir un dispositivo semiconductor que comprende un componente para transportar carga.

10 Antecedentes de la invención

La conversión de la energía solar en electricidad es una de las rutas más prometedoras para satisfacer las crecientes demandas de energía de las generaciones futuras sin afectar negativamente el clima global. El coste y el aporte de energía implicados en el proceso de fabricación son desafíos esenciales que enfrenta la industria convencional de células solares inorgánicas, que pueden ser superados por los nuevos enfoques emergentes híbridos de película delgada y orgánicos e inorgánicos. Recientemente se han logrado importantes avances en el rendimiento del dispositivo a través del uso de absorbente de perovskita orgánicos-inorgánicos semiconductores. Notablemente, el haluro mixto perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ puede funcionar como absorbente de amplio intervalo y como transportador de carga ambipolar (Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. y Snaith, H. J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*. 338, 643-7 (2012)). La última propiedad le permite recubrirse sobre un andamio de alúmina electrónicamente inerte que da como resultado 'células solares meso-superestructuradas' (MSSC, del inglés "meso-superstructured solar cells") en donde la generación y el transporte de carga ocurren ambos dentro del material de perovskita y producen eficiencias de conversión de energía de rendimiento de hasta el 12,3 % (Ball, J. M., Lee, M. M., Hey, A. y Snaith, H. J. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 6, 1739 (2013)). Avanzando más, las células solares de perovskita de película delgada, que comprenden una capa sólida de perovskita sin mesoporosidad, han exhibido eficiencias de conversión de energía solar a eléctrica de más del 15 % (Liu, M., Johnston, M. B., Snaith, H. J., Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* 501, 395-398 (2013)). Después de la absorción de luz, la carga se genera dentro del grueso del absorbente de perovskita, pero la extracción de carga eficiente con bajas pérdidas requiere el contacto selectivo de la perovskita con materiales de contacto positivos (p) y negativos (n), que exhiben bajas pérdidas resistivas. Se sabe que emplea un conductor de orificio orgánico tipo p, 2,2',7,7'-tetraquis (N, N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-espirobifluoreno (spiro-OMeTAD), que se introdujo por primera vez en células solares sensibilizadas con colorantes en estado sólido por su alta solubilidad y naturaleza amorfa. Estas propiedades son ideales para la infiltración en películas mesoporosas, pero son menos relevantes para su uso en células solares de heterounión plana. La baja movilidad del vehículo de carga intrínseca de los conductores de orificios orgánicos amorfos puede superarse en cierta medida aumentando la densidad del vehículo por dopaje oxidativo. Sin embargo, los conductores de orificios dopados generalmente absorben la luz fuertemente en la región visible a IR cercana, contribuyendo con pérdidas de absorción parasitaria a la célula solar, y para el spiro-OMeTAD una conductividad máximamente factible de menos de 10^{-4} Scm^{-1} todavía puede introducir pérdidas resistivas en las células solares de perovskita. Es deseable, de esta manera, para proporcionar un componente para transportar carga con una mayor movilidad del vehículo de carga y que, mientras tanto, no aumente las pérdidas de absorción.

Otro requisito clave para el funcionamiento a largo plazo del dispositivo semiconductor es la estabilidad térmica. En particular, los dispositivos semiconductores a menudo necesitan soportar altas temperaturas o ciclos térmicos repetidos. Por ejemplo, las células solares deben ser capaces de soportar tanto temperaturas de hasta 85 °C durante períodos prolongados de tiempo como también una gran cantidad de ciclos térmicos a lo largo de su vida útil entre -40 °C y +85 °C. Para que esto sea posible, la estructura en capas de la célula solar debe ser capaz de mantener temperaturas de hasta 85 °C. Además, el material también debe ser tan insensible a la humedad y al oxígeno como sea posible, con el fin de prolongar la vida útil de la célula. La cantidad de vapor de agua y oxígeno cerca de las capas fotoactivas de la célula solar puede reducirse significativamente mediante la encapsulación externa de las células en, por ejemplo, un laminado de vidrio. Sin embargo, el vapor de agua todavía puede transportarse a través de los sellos con el tiempo y son preferibles las capas fotoactivas intrínsecamente resilientes.

Considerando las células solares de silicio cristalino como ejemplo, las obleas de silicio se limpian y preparan enjuagando una serie de soluciones de grabado que incluyen HF, enjuague piraña (ácido sulfúrico con peróxido de hidrógeno) y agua desionizada. Después de este grabado y limpieza, la superficie de la oblea de silicio debe recubrirse con un agente pacificador específico o llevarse a una atmósfera completamente inerte (por ejemplo, un vacío) en unos pocos minutos. Se realizó un gran logro cuando se descubrió que el silicio amorfo no solo pacifica los estados de defectos en la oblea de silicio, sino también que actúa como una capa de recogida de carga muy eficaz para las células solares de silicio cristalino. Esto condujo al desarrollo de células HIT (heterounión con capa delgada intrínseca) y células solares de silicio cristalino muy eficientes y estables. Las células solares de perovskita conocidas se construyen generalmente con una capa de semiconductor orgánico de tipo p sobre una capa sólida de perovskita. Al probar la estabilidad térmica de películas de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, se ha observado que las películas se decoloran muy rápidamente cuando se calientan a 80 °C durante un largo período de tiempo en el aire.

La decoloración de marrón oscuro a amarillo se acompaña de un cambio en el patrón de difracción de rayos X (DRX), que indica una transformación de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ a PbI_2 . Esto es consistente con la pérdida de catión CH_3NH_3^+ y exceso de yodo, ambos de los cuales son bastante volátiles. Por tanto, un requisito previamente desconocido para la capa transportadora de orificios puede ser encapsular la parte superior de la película de perovskita y evitar la pérdida de los componentes más volátiles del cristal de perovskita durante el calentamiento. El revestimiento de las películas de perovskita con los materiales de transporte de carga orgánica conocidos actuales no evita que se produzca esta degradación. La inestabilidad de los componentes de transporte de carga conocidos es, por lo tanto, un problema.

Es por lo tanto un objeto de la invención proporcionar un componente de transporte de carga para su uso en un dispositivo semiconductor, cuyo componente de transporte de carga tiene una buena movilidad del vehículo de carga y que no provoca pérdidas significativas de absorción de luz en el dispositivo. Es otro objeto de la invención superar la inestabilidad térmica encontrada para componentes de transporte de carga conocidos y también proporcionar un componente de transporte de carga que pueda ayudar a prevenir la degradación de otros componentes en un dispositivo.

El documento US2009205713 (A) desvela dispositivos fotovoltaicos híbridos orgánicos/inorgánicos que comprenden nanotubos de carbono funcionalizados con polímeros semiconductores.

Sumario de la invención

Los nanotubos de carbono (CNT, del inglés carbon nanotubes), por ejemplo, nanotubos de carbono de pared única (SWNT, del inglés single-walled carbon nanotubes), exhiben características sobresalientes de transporte de carga. Se han embebido previamente en otros polímeros semiconductores, para mejorar el transporte de carga dentro de la fase de polímero semiconductor y la recolección de carga en células solares orgánicas e híbridas (Kyrylyuk, A. V., Hermant, M. C., Schilling, T., Klumperman, B., Koning, C. E. y van der Schoot, P. Controlling electrical percolation in multicomponent carbon nanotube dispersions. Nat. Nanotechnol. 6, 364-9 (2011)). Aunque se han obtenido resultados relativamente prometedores, el rendimiento óptimo del dispositivo solo se ha observado con fracciones muy bajas de SWNT y no está claro si los SWNT cumplen una función electrónica o simplemente mejoran ventajosamente la cristalización del conductor de orificio de polímero.

Después de investigar inicialmente las propiedades de transporte de carga de los composites de CNT/orificio orgánico transportado funcionalizado, los inventores han descubierto sorprendentemente que pueden producirse componentes de transporte de carga altamente eficaces al incorporar nanotubos de carbono funcionalizados (envueltos) con un polímero semiconductor en una matriz eléctricamente aislante. La funcionalización de los CNT con un polímero semiconductor y la sustitución de los transportadores de orificios orgánicos conocidos con una matriz eléctricamente aislante conduce inesperadamente a componentes de transporte de carga con excelentes propiedades. Se han fabricado dispositivos fotovoltaicos con eficiencias de conversión de energía en exceso del 15 % usando este nuevo componente de transporte de carga.

También se ha descubierto que las películas de perovskita revestidas con el componente para transportar carga como se describe en el presente documento muestran una estabilidad térmica y mecánica excelente e inesperada y resiliencia al agua. Las películas de la invención pueden mantener la estructura de perovskita después de calentar durante un tiempo prolongado en el aire.

También se ha descubierto que los dispositivos semiconductores de acuerdo con la invención que comprenden el componente para transportar carga como se describe en el presente documento muestran una excelente estabilidad térmica y mecánica inesperada. Los dispositivos de la invención pueden mantener buenas características del dispositivo incluso después de la exposición al calor durante períodos prolongados de tiempo.

Por lo tanto, la invención proporciona un dispositivo semiconductor que comprende un componente para transportar carga, cuyo componente comprende una matriz eléctricamente aislante y, dispuesto en dicha matriz, nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor.

Por lo tanto, como se ha descrito anteriormente, los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor proporcionan excelentes propiedades de transporte de carga, mientras que la matriz eléctricamente aislante reduce las corrientes de cortocircuito y proporciona estabilidad mecánica y térmica al dispositivo.

La invención también proporciona un proceso para producir un dispositivo semiconductor, cuyo dispositivo fotovoltaico comprende un componente para transportar carga, cuyo componente comprende una matriz eléctricamente aislante y, dispuesto en dicha matriz, nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor, cuyo proceso comprende:

- (a) proporcionar un sustrato y, dispuestos sobre una superficie del sustrato, nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor; y
- (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero

semiconductor.

La invención proporciona además un dispositivo semiconductor que puede obtenerse mediante un proceso para producir un dispositivo semiconductor de acuerdo con la invención.

El dispositivo semiconductor es típicamente un dispositivo optoelectrónico, por ejemplo un dispositivo fotovoltaico.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (MEB) de sección transversal de un dispositivo con un componente de transporte de carga que comprende SWNT funcionalizados y spiro-OMeTAD.

La Figura 2 muestra una vista superior (MEB) de una capa SWNT desnuda que muestra la gruesa estructura tipo malla de la capa SWNT.

La Figura 3 muestra la comparación de las características de voltaje de corriente de dos estrategias de incorporación de SWNT en spiro-OMeTAD y dos estructuras de control. El eje vertical muestra la densidad de corriente (mA/cm^2); el eje horizontal muestra voltaje (V); los cuadrados (■) representan SWNT-spiro-OMeTAD (estratificado); los círculos (●) representan SWNT-spiro-OMeTAD (combinación); los diamantes (◆) representan spiro-OMeTAD (sin dopar); y los triángulos que apuntan hacia la izquierda (◄) representan no HTL.

La Figura 4 muestra el espectro de absorción fotoinducida tanto de spiro-OMeTAD puro como de HTL estratificado SWNT-spiro-OMeTAD. El eje vertical representa $-\Delta T/T$; el eje horizontal representa la longitud de onda (nm); la curva superior representa spiro-OMeTAD; y la curva inferior representa SWNT-spiro-OMeTAD (estratificado).

La Figura 5 muestra el espectro PIA de un dispositivo con una capa SWNT envuelta en P3HT limpia como HTL representada junto con el espectro de absorción de una película SWNT sobre vidrio. El eje vertical izquierdo representa la absorbancia (u.a.) con respecto a la curva A; el eje vertical de la derecha representa $-\Delta T/T$ con respecto a la curva B; el eje horizontal representa la longitud de onda (nm); la curva A representa el espectro UV-Vis de la película SWNT sobre vidrio; y la curva B representa el espectro PIA de un dispositivo con una capa SWNT envuelta en P3HT.

La Figura 6 muestra un gráfico de las características de voltaje de corriente de un dispositivo con un HTL hecho solo de SWNT y de un dispositivo con la estructura estratificada de SWNT-PMMA. El eje vertical muestra la densidad de corriente (mA/cm^2); el eje horizontal muestra voltaje (V); los círculos (●, curva superior) representan SWNT-PMMA (estratificado); y los cuadrados (■, curva inferior) representan SWNT.

La Figura 7 muestra las características del dispositivo para una célula solar con una capa de transporte de orificio que comprende SWNT funcionalizados con P3HT en una matriz de policarbonato, en donde la célula solar se ha calentado a 80 °C durante 96 horas. El eje vertical muestra la densidad de corriente (mA/cm^2); y el eje horizontal muestra el voltaje (V).

La Figura 8 muestra fotografías de dispositivos que comprenden capas transportadoras de orificios seleccionadas de spiro-OMeTAD (A), poli(triarylaminas) (B), poli(3-hexiltiofeno) (C), SWNT funcionalizados con una matriz de policarbonato (D) y SWNT funcionalizados con una matriz de poli(metacrilato de metilo) (E).

La Figura 9 muestra fotografías de dispositivos que comprenden capas transportadoras de orificios seleccionadas de Li-spiro-OMeTAD (A), poli(3-hexiltiofeno) (B), poli(triarylaminas) (C) y SWNT funcionalizados con una matriz de poli(metacrilato de metilo) (D). Los dispositivos habían estado expuestos a 80 °C en aire húmedo durante diferentes períodos de tiempo que variaron de 0 a 96 h.

La Figura 10 muestra los espectros de absorción de dispositivos que comprenden capas transportadoras de orificios seleccionadas de spiro-OMeTAD (A), poli(3-hexiltiofeno) (B), poli(triarylaminas) (C) y SWNT funcionalizados con una matriz de poli(metacrilato de metilo) (D). Los espectros muestran el cambio en la absorción en intervalos de 24 h debido al calentamiento de los dispositivos a 80 °C. El eje horizontal es la longitud de onda (nm).

La Figura 11 muestra los espectros de difracción de rayos X de dispositivos que comprenden capas transportadoras de orificios seleccionadas de spiro-OMeTAD (A), poli(3-hexiltiofeno) (B), poli(triarylaminas) (C) y SWNT funcionalizados con una matriz de poli(metacrilato de metilo) (D) antes (línea de puntos) y después (línea continua) de 96 h de exposición al calor a 80 °C en aire húmedo.

La Figura 12 muestra un ejemplo de la arquitectura esquemática de una célula solar de perovskita con una estructura de transporte de orificios compuesta por SWNT funcionalizados con una matriz de poli(metacrilato de metilo).

La Figura 13 muestra las características de voltaje de corriente de tres células solares de perovskita diferentes que comprenden capas transportadoras de orificios basadas en SWNT funcionalizados con y sin matriz de poli(metacrilato de metilo). El eje vertical muestra la densidad de corriente (mA/cm^2); el eje horizontal muestra voltaje (V); los triángulos que apuntan hacia abajo ($\blacktriangledown$) representan P3HT/SWNT (CG200)-PMMA; los círculos ($\bullet$) representan P3HT/SWNT(HiPCO)-PMMA; y los cuadrados ($\blacksquare$, curva inferior) representan P3HT/SWNT(HiPCO).

La Figura 14 muestra la distribución de los valores de eficiencia de conversión de potencia de los dispositivos que comprenden capas transportadoras de orificios de SWNT funcionalizados y una matriz de policarbonato (PC) o poli(metacrilato de metilo) (PMMA), antes (A) y después (B) de exponerse a 80°C durante 96 horas en aire húmedo.

La Figura 15 muestra el comportamiento característico de la eficiencia de conversión de energía a una temperatura aumentada que varía de 25°C a 100°C para dispositivos que comprenden diferentes capas de transporte de orificios. El eje vertical muestra la eficiencia de conversión de potencia normalizada (%); el eje horizontal muestra la temperatura ($^\circ\text{C}$); los triángulos que apuntan hacia arriba ($\blacktriangle$) representan spiro-OMeTAD dopado con Li-TFSI; los diamantes ($\blacklozenge$) representan poli(triarylaminas); los triángulos apuntando hacia abajo ($\blacktriangledown$) representan poli(3-hexiltiofeno); los cuadrados ($\blacksquare$) representan SWNT funcionalizados con P3HT con una matriz de poli(metacrilato de metilo); y los círculos ($\bullet$) representan SWNT funcionalizados con P3HT con una matriz de policarbonato.

La Figura 16 muestra las características de voltaje de corriente de un dispositivo que comprende una capa transportadora de agujeros de SWNT funcionalizados y una matriz de policarbonato antes (círculos, $\bullet$) y después (triángulos que apuntan hacia arriba, $\blacktriangle$) de exponerse a una corriente de agua corriente durante 60 segundos.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

La frase "dispositivo semiconductor", como se usa en el presente documento, se refiere a un dispositivo que comprende un componente funcional que comprende un material semiconductor. Esta frase puede entenderse siendo sinónima de la frase "dispositivo de semiconducción". Los ejemplos de dispositivos semiconductores incluyen un dispositivo fotovoltaico, una célula solar, un fotodetector, un fotodiodo, un fotosensor, un dispositivo cromogénico, un transistor, un transistor sensible a la luz, un fototransistor, un triodo de estado sólido, una batería, un electrodo de batería, un condensador, un supercondensador, un dispositivo emisor de luz o un diodo emisor de luz. La frase "dispositivo optoelectrónico", como se usa en el presente documento, se refiere a dispositivos cuya fuente, controla o detecta la luz. Se entiende que la luz incluye cualquier radiación electromagnética. Los ejemplos de dispositivos optoelectrónicos incluyen dispositivos fotovoltaicos, fotodiodos (incluyendo células solares), fototransistores, fotomultiplicadores, fotoresistores y diodos emisores de luz.

El término "matriz", como se usa en el presente documento, se refiere a un material o estructura en el cual está embebido otro material. Una matriz es típicamente un material o estructura continua. El material embebido en la matriz está típicamente en forma de una pluralidad de volúmenes discretos. El material embebido en la matriz se dispersa típicamente dentro de la matriz. La matriz empleada en la presente invención es, por supuesto, la matriz eléctricamente aislante. El otro material que está embebido (y típicamente disperso dentro) de la matriz empleada en la presente invención es, por supuesto, los nanotubos de carbono que están funcionalizados con un polímero semiconductor.

El término "dispersado", como se usa en el presente documento, toma su significado normal, es decir, "distribuido sobre un volumen". Por consiguiente, un material que se dispersa dentro de una matriz se distribuye dentro de una matriz, sobre un volumen de la matriz.

La frase "nanotubo de carbono" es bien conocida en la técnica. Los nanotubos de carbono (CNT) son un alótropo de carbono con una nanoestructura cilíndrica. La frase "nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor" se refiere a nanotubos de carbono que se han tratado con un polímero semiconductor. Típicamente, los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor tendrán una o más moléculas del polímero semiconductor en contacto con los nanotubos de carbono. La funcionalización generalmente cambia el transporte de carga y/o las propiedades de dispersión de los CNT.

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

La frase "región de tipo n", como se usa en el presente documento, se refiere a una región de uno o más materiales de transporte de electrones (es decir, tipo n). De manera similar, la frase "capa de tipo n" se refiere a una capa de un material de transporte de electrones (es decir, un tipo n). Un material de transporte de electrones (es decir, un tipo n)

podría ser un único compuesto de transporte de electrones o material elemental, o una mezcla de dos o más compuestos de transporte de electrones o materiales elementales. Un compuesto transportador de electrones o material elemental puede estar sin dopar o dopado con uno o más elementos dopantes.

La frase "región de tipo p", como se usa en el presente documento, se refiere a una región de uno o más materiales de transporte de orificios (es decir, tipo p). De manera similar, la frase "capa de tipo p" se refiere a una capa de un material de transporte de orificios (es decir, un tipo p). Un material que transporta orificios (es decir, un tipo p) podría ser un solo compuesto transportador de orificios o material elemental, o una mezcla de dos o más compuestos transportadores de orificios o materiales elementales. Un compuesto transportador de orificios o material elemental puede estar sin dopar o dopado con uno o más elementos dopantes.

El término "polímero", como se usa en el presente documento, se refiere a un material que comprende moléculas formadas por unidades de repetición. Las moléculas de polímero típicamente comprenden más de o igual a 10 unidades de repetición, por ejemplo más de o igual a 15 unidades repetidas. El término "oligómero", como se usa en el presente documento, se refiere a un material que comprende moléculas formadas por 3 a 9 unidades de repetición.

El término "metálico", como se usa en el presente documento, se refiere a un material con una alta conductividad eléctrica, por ejemplo, una conductividad eléctrica superior a 10^3 Sm^{-1} . Los materiales tales como los nanotubos pueden ser metálicos solo en algunas direcciones, por ejemplo a lo largo de su longitud.

La frase "material fotoactivo", como se usa en el presente documento, se refiere a un material que (i) absorbe luz, que después puede generar vehículos de carga libre; o (ii) acepta carga, tanto electrones como orificios, que posteriormente puede recombinarse y emitir luz.

El término "perovskita", como se usa en el presente documento, se refiere a un material con una estructura cristalina tridimensional relacionada con la de CaTiO_3 o un material que comprende una capa de material, cuya capa tiene una estructura relacionada con la de CaTiO_3 . La estructura de CaTiO_3 puede estar representada por la fórmula ABX_3 , en donde A y B son cationes de diferentes tamaños y X es un anión. En la celda unitaria, los cationes A están en (0,0,0), los cationes B están en (1/2, 1/2, 1/2) y los aniones X están en (1/2, 1/2, 0). El catión A suele ser más grande que el catión B. El experto apreciará que cuando A, B y X se varían, los diferentes tamaños iónicos pueden provocar que la estructura del material de perovskita se distorsione de la estructura adoptada por CaTiO_3 a una estructura distorsionada de menor simetría. La simetría también será menor si el material comprende una capa que tiene una estructura relacionada con la de CaTiO_3 . Los materiales que comprenden una capa de material de perovskita son bien conocidos. Por ejemplo, la estructura de los materiales que adoptan la estructura de tipo K_2NiF_4 comprende una capa de material de perovskita. El experto apreciará que un material de perovskita puede representarse mediante la fórmula $[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3$, en 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 manera ordenada o desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un catión B, los diferentes cationes B pueden distribuirse en los sitios B de manera ordenada o desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un anión X, los diferentes aniones X pueden distribuirse en los sitios X de manera 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, será menor que la de CaTiO_3 .

El término "alquilo", como se usa en el presente documento, como se usa en el presente documento, se refiere a un radical hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada. Un grupo alquilo puede ser un grupo alquilo C_{1-18} , un grupo alquilo C_{1-14} , un grupo alquilo C_{1-10} , un grupo alquilo C_{1-6} o un grupo alquilo C_{1-4} . Los ejemplos de un grupo alquilo C_{1-10} son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo. Los ejemplos de grupos alquilo C_{1-6} son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Los ejemplos de grupos alquilo C_{1-4} son metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, t-butilo, s-butilo o n-butilo. Si el término "alquilo" se usa sin un prefijo que especifique el número de carbonos en cualquier parte del presente documento, tiene de 1 a 6 carbonos (y esto también se aplica a cualquier otro grupo orgánico denominado en el presente documento).

El término "arilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un sistema de anillo aromático monocíclico, bicíclico o policíclico que contiene de 6 a 14 átomos de carbono, típicamente de 6 a 10 átomos de carbono, en la porción del anillo. Los ejemplos incluyen grupos fenilo, naftilo, indenilo e indanilo. La frase "grupo arilo", como se usa en el presente documento, incluye grupos heteroarilo. El término "heteroarilo", como se usa en el presente documento, se refiere a anillos heteroaromáticos monocíclicos o bicíclicos que típicamente contienen de seis a diez átomos en la porción del anillo incluyendo uno o más heteroátomos. Un grupo heteroarilo es generalmente un anillo de 5 o 6 miembros, que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de O, S, N, P, Se y Si. Puede contener, por ejemplo, uno, dos o tres heteroátomos. Los ejemplos de grupos heteroarilo incluyen piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, furanilo, tienilo, pirazolidinilo, pirrolilo, oxazolilo, oxadiazolilo, isoxazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, quinolilo e isoquinolilo.

El término "sustituido", como se usa en el presente documento en el contexto de grupos orgánicos sustituidos y polímeros, se refiere a un grupo orgánico o polímero que lleva uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C_{1-} .

10, arilo (como se define en el presente documento), ciano, amino, nitro, alquilamino C₁₋₁₀, dialquilamino C₁₋₁₀, arilamino, diarilamino, arilalquilamino C₁₋₁₀, amido, acilamido, hidroxilo, oxo, halo, carboxi, éster, acilo, aciloxi, alcoxi C₁₋₁₀, ariloxi, haloalquilo C₁₋₁₀, ácido sulfónico, tiol, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio, sulfonilo, ácido fosfórico, éster de fosfato, ácido fosfónico y éster fosfonato. Los ejemplos de grupos alquilo sustituidos incluyen grupos haloalquilo, perhaloalquilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, alcoxialquilo y alcarilo. Cuando un grupo está sustituido, puede llevar 1, 2 o 3 sustituyentes. Por ejemplo, un grupo sustituido puede tener 1 o 2 sustituyentes. Cuando un polímero está sustituido, puede llevar 1, 2 o 3 sustituyentes por unidad de repetición (monómero) en ese polímero. Por ejemplo, un polímero sustituido puede tener 1 o 2 sustituyentes por unidad de repetición.

El término "poroso", como se usa en el presente documento, se refiere a un material dentro del cual hay poros dispuestos. Por lo tanto, por ejemplo, en un material de andamio poroso, los poros son volúmenes dentro del andamio donde no hay material de andamio. Los poros individuales pueden ser del mismo tamaño o de diferentes tamaños. El tamaño de los poros se define como el "tamaño de poro". El tamaño limitante de un poro, para la mayoría de los fenómenos en los que intervienen sólidos porosos, es el de su dimensión más pequeña que, en ausencia de cualquier precisión adicional, se conoce como el ancho del poro (es decir, el ancho de un poro en forma de hendidura, el diámetro de un poro cilíndrico o esférico, etc.). Para evitar un cambio de escala engañoso al comparar poros cilíndricos y en forma de hendidura, uno debe usar el diámetro de un poro cilíndrico (en lugar de su radio) como su "ancho de poro" (J. Rouquerol et al., "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", Pure & Appl. Chem., Vol. 66, N.º 8, pp. 1739-1758, 1994). Las siguientes distinciones y definiciones se adoptaron en documentos anteriores de la IUPAC (K.S.W. Sing, et al, Pure and Appl. Chem., vol.57, n.º 04, pp 603-919, 1985; y el "Manual on Catalyst Characterization" de la IUPAC, J. Haber, Pure and Appl. Chem., vol.63, pp. 1227-1246, 1991): los microporos tienen anchuras (es decir, tamaños de poro) menores de 2 nm; los mesoporos tienen anchuras (es decir, tamaños de poro) de 2 nm a 50 nm; y los macroporos tienen anchuras (es decir, tamaños de poro) de más de 50 nm. Además, se puede considerar que los nanoporos tienen anchuras (es decir, tamaños de poro) 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 al que no puede acceder un fluido (por ejemplo, un líquido, como una solución) al que está expuesto el material. Un "poro abierto" por otro lado, sería accesible por tal fluido. Los conceptos de porosidad abierta y cerrada se analizan en detalle en J. Rouquerol et al., "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", Pure & Appl. Chem., Vol. 66, N.º 8, pp. 1739-1758, 1994.

La porosidad abierta, de esta manera, se refiere a la fracción del volumen total del material poroso en donde podría tener lugar de forma eficaz el flujo de fluido. Por lo tanto, excluye los poros cerrados. La frase "porosidad abierta" es intercambiable con las frases "porosidad conectada" y "porosidad eficaz" y en la técnica comúnmente se reduce simplemente a "porosidad". (El semiconductor de perovskita presente en la "capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta", en el dispositivo optoelectrónico de la invención, no puede decirse por lo tanto que sea una "perovskita porosa").

La frase "sin porosidad abierta", como se usa en el presente documento, se refiere por lo tanto a un material sin porosidad eficaz abierta. Por lo tanto, un material sin porosidad abierta típicamente no tiene macroporos ni mesoporos. Un material sin porosidad abierta puede comprender microporos, sin embargo. Tales microporos son típicamente demasiado pequeños para tener un efecto negativo en un material para el que se desea baja porosidad.

La frase "capa compacta", como se usa en el presente documento, se refiere a una capa sin mesoporosidad o macroporosidad. Una capa compacta puede tener microporosidad o nanoporosidad.

Dispositivo semiconductor

La invención proporciona un dispositivo semiconductor que comprende un componente para transportar carga, cuyo componente comprende una matriz eléctricamente aislante y, dispuesto en dicha matriz, nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor. El dispositivo semiconductor es típicamente un dispositivo optoelectrónico, por ejemplo un dispositivo fotovoltaico.

Matriz eléctricamente aislante

La matriz eléctricamente aislante típicamente comprende un material orgánico eléctricamente aislante, o un material dieléctrico inorgánico. El material orgánico eléctricamente aislante o el material dieléctrico inorgánico típicamente tiene una conductividad eléctrica de menos de o igual a 10^{-2} Sm^{-1} , por ejemplo menos de o igual a 10^{-4} Sm^{-1} . El material orgánico eléctricamente aislante puede ser un material polimérico, un material oligomérico o un material de molécula orgánica pequeña.

La matriz eléctricamente aislante típicamente comprende un polímero orgánico eléctricamente aislante. Un polímero orgánico eléctricamente aislante usado en la matriz eléctricamente aislante puede ser cualquier polímero orgánico eléctricamente aislante adecuado. El polímero orgánico eléctricamente aislante típicamente tiene una conductividad

eléctrica de menos de o igual a 10^{-4} Sm^{-1} , por ejemplo menos de o igual a 10^{-6} Sm^{-1} . El polímero orgánico eléctricamente aislante puede tener una conductividad eléctrica de menos de o igual a 10^{-8} Sm^{-1} .

El polímero orgánico eléctricamente aislante es típicamente un polímero donde no hay conjugación π entre unidades de repetición adyacentes en el polímero. Los ejemplos de polímeros eléctricamente aislantes incluyen un poli(alqueno), un poli(acrilato), un poli(metacrilato), poli(alquilacrilato), una poli(amida), un poli(éster), un poli(alcohol de vinilo), un poli(estireno), un poli(butirato), una poli(imida) o un poli(carbonato). Típicamente, el polímero orgánico eléctricamente aislante comprende un poli(acrilato), un poli(metacrilato), un poli(alcohol de vinilo), un poli(estireno), un poli(butirato), una poli(imida) o un poli(carbonato).

Los ejemplos de un poli(alqueno) incluyen polietileno, polipropileno, polibut-1-eno y polimetilpenteno. Los ejemplos de un poli(acrilato) incluyen poli(acrilato de metilo), poli(acrilato de etilo), poli(acrilato de propilo) y poli(acrilato de butilo). Los ejemplos de un poli(metacrilato) incluyen poli(metacrilato de metilo) y poli(metacrilato de etilo). Los ejemplos de un poli(alcacrilato) incluyen poli(metacrilato de metilo), poli(etacrilato de metilo), poli(metacrilato de etilo) y poli(etacrilato de etilo). Los ejemplos de una poli(amida) incluyen poliamida 6, poliamida 6-6, poliamida 12 y poliamida 12-12. Los ejemplos de un poli(éster) incluyen polietilentereftalato, tereftalato de polibutileno, naftalato de polietileno, apidato de polietileno, succinato de polietileno y policaprolactona. Los ejemplos de un poli(alcohol vinílico) incluyen poli(etanol) y poli(acetato de vinilo). Los ejemplos de un poli(estireno) incluyen poliestireno no sustituido y poli(viniltolueno). Los ejemplos de un poli(butirato) incluyen tereftalato de apidato de polibutirato y tereftalato de succinato de polibutirato. Un ejemplo de una poli(imida) es la poli(oxidifenilen piromelitimida). Los ejemplos de un poli(carbonato) incluyen el carbonato de polipropileno, poli(carbonato de alil diglicol) y poli(carbonato de bisfenol A). Preferentemente el polímero eléctricamente aislante es un poli(acrilato), un poli(metacrilato) o un poli(carbonato). Por ejemplo, el polímero orgánico eléctricamente aislante comprende poli(metacrilato de metilo).

Nanotubos de carbono funcionalizados

Los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor están dispuestos en la matriz eléctricamente aislante. Los nanotubos de carbono funcionalizados típicamente actúan como el material que transporta carga en el componente para transportar carga en el dispositivo semiconductor de la invención. Por lo tanto, los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor son típicamente conductores o semiconductores.

Los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor pueden dispersarse dentro de la matriz eléctricamente aislante.

Los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor pueden dispersarse aleatoriamente dentro de la matriz eléctricamente aislante. En particular, los nanotubos de carbono funcionalizados pueden dispersarse aleatoriamente dentro de una región de la matriz eléctricamente aislante o pueden dispersarse aleatoriamente en toda la matriz eléctricamente aislante. Cuando los nanotubos de carbono funcionalizados se dispersan aleatoriamente dentro de una región de la matriz eléctricamente aislante, pueden, por ejemplo, dispersarse aleatoriamente dentro de una subcapa de dicha matriz eléctricamente aislante, por ejemplo, una primera subcapa o una segunda subcapa como se define en el presente documento.

Los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor pueden distribuirse aleatoriamente dentro de un volumen de la matriz eléctricamente aislante. El volumen de la matriz eléctricamente aislante dentro de la cual se distribuyen aleatoriamente los nanotubos de carbono funcionalizados puede ser, por ejemplo, una región particular de la matriz eléctricamente aislante, por ejemplo una subcapa de dicha matriz eléctricamente aislante. La subcapa puede ser una primera subcapa o una segunda subcapa como se define en el presente documento.

Los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor pueden funcionalizarse con el polímero semiconductor por cualquier medio. Típicamente, los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor son obtenibles mediante un proceso de funcionalización que comprende tratar nanotubos de carbono con un polímero semiconductor. El proceso de funcionalización puede comprender el tratamiento de nanotubos de carbono con una solución de un polímero semiconductor. El proceso de funcionalización puede comprender además centrifugar la solución que comprende los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor para eliminar nanotubos no funcionalizados y otros agregados carbonosos. Por ejemplo, los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor pueden obtenerse mediante un proceso de funcionalización que comprende (i) añadir nanotubos de carbono (por ejemplo, nanotubos de carbono de pared única) a una composición que comprende un disolvente (tales como un disolvente aprótico polar, por ejemplo clorobenceno) y un polímero semiconductor (tales como aquellos descritos en el presente documento, por ejemplo, un poli(alquiltiofeno)); y (ii) opcionalmente centrifugar la mezcla resultante. Los nanotubos de carbono funcionalizados pueden retirarse después calentando la mezcla resultante suavemente (por ejemplo a una temperatura de 40 a 100 °C) durante 10 a 100 minutos para provocar la agregación de los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor. Estos agregados pueden retirarse después centrifugando la mezcla que comprende los agregados.

El polímero semiconductor funcionaliza los CNT al interactuar con ellos. Por lo tanto, el polímero semiconductor está

típicamente en contacto con los CNT. Cada CNT puede estar funcionalizado por una o más moléculas del polímero semiconductor. Típicamente, cuando un CNT se funcionaliza con un polímero semiconductor, el polímero y el CNT interactúan de tal manera que el polímero permanece asociado con el CNT en solución.

5 Típicamente, Los nanotubos de carbono están revestidos, al menos en parte, con el polímero semiconductor. Por ejemplo, los nanotubos de carbono pueden estar envueltos en el polímero semiconductor. Los nanotubos de carbono pueden estar envueltos en el polímero semiconductor de forma regular, por ejemplo mediante una disposición helicoidal de una o más moléculas del polímero semiconductor alrededor de uno o más nanotubos de carbono.

10 El polímero semiconductor es típicamente un polímero conjugado. Los polímeros conjugados comprenden unidades de repetición que comprenden unidades arileno, heteroarileno, alquenileno (por ejemplo, alquenileno C₁₋₂₀) o alquinileno (por ejemplo, alquinileno C₁₋₂₀). Los ejemplos de polímeros conjugados incluyen poliacetilenos, polifenilenos, poliparafenilenos, poliparafenilen vinilenos, poliparafenilen acetilenos, poliazulenos, polinaftalenos, polipirenos, polianilinas, sulfuros de poliparafenileno, polifluorenos, polipirroles, politiofeno, politieno[3,2-b]tiofenos, polycarbazoles, poliazepinas y poliindoles o una mezcla de los mismos, cada uno de los cuales puede estar sustituido o no sustituido. Las mezclas de estos polímeros también cubren copolímeros que comprenden unidades de repetición seleccionadas de dos o más de estos polímeros. Tal polímero podría comprender unidades de repetición alternas de fenileno y tiofeno, por ejemplo. El hidrocarburo puede estar sustituido o no sustituido.

20 Preferentemente, el polímero semiconductor es un polímero transportador de orificios. Los polímeros de transporte de orificios típicamente forman materiales semiconductores de tipo p.

25 El polímero semiconductor es típicamente un politiofeno sustituido o no sustituido, un polifluoreno sustituido o no sustituido o un poli(fenilen vinileno) sustituido o no sustituido. Los ejemplos de un politiofeno sustituido o no sustituido incluyen poli(3-alquiltiofeno) y poli(3,4-etilendioxitiofeno). Los ejemplos de un polifluoreno sustituido o no sustituido incluyen poli(9,9-dialquilfluorenilo), poli(9,9-dialquilfluoreno-alt-benzotiadiazol) o poli(indenofluoreno). Los ejemplos de un poli(fenilen vinileno) sustituido o no sustituido incluyen poli(alquilfenilen vinileno) y poli(fenilen vinileno) no sustituido.

30 Preferentemente, el polímero semiconductor se selecciona de poli(3-hexiltiofeno), poli(3-octiltiofeno), poli(3-dodeciltiofeno), poli(9,9-dioctofluoreno), poli(9,9-di-n-octilfluoreno-alt-benzotiadiazol), poli(indenofluoreno) y poli(fenilen vinileno).

35 Más preferentemente, el polímero semiconductor es poli(3-hexiltiofeno). El poli(3-alquiltiofeno) puede ser regioregular o regioirregular. Si el polímero semiconductor usado en la invención es un poli(alquiltiofeno), es preferentemente regioregular. Por ejemplo, el poli(alquiltiofeno) puede ser más del o igual al 90 % regioregular.

40 Puede usarse cualquier nanotubo de carbono adecuado en el dispositivo semiconductor de la invención. Los nanotubos de carbono pueden clasificarse de varias maneras, por ejemplo por su estructura o propiedades electrónicas.

45 Los nanotubos de carbono pueden ser nanotubos de carbono de pared única o de pared múltiple. Preferentemente, los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de pared única (SWNT). Los nanotubos de carbono pueden ser CNT de monóxido de carbono a alta presión (HiPCO, del inglés high-pressure carbon monoxide), por ejemplo, SWNT de HiPCO. Los CNT pueden tener un diámetro promedio de 0,5 a 2 nm. Preferentemente, los CNT tienen un diámetro promedio de 0,7 a 1,4 nm, por ejemplo de 0,8 a 1,2 nm.

50 Los nanotubos de carbono pueden ser CNT CoMoCAT®, por ejemplo, SWMT CoMoCAT CG200, SG 65i o SG 76. Los CNT pueden tener un diámetro promedio de 0,5 a 2 nm. Preferentemente, los CNT tienen un diámetro promedio de 0,7 a 1,4 nm.

55 Típicamente, los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono semiconductores, nanotubos de carbono metálicos o una mezcla de nanotubos de carbono semiconductores y nanotubos de carbono metálicos. Los nanotubos de carbono pueden ser una mezcla de nanotubos de carbono semiconductores y nanotubos de carbono metálicos. La relación puede ser, por ejemplo, 2:1 CNT semiconductores a metálicos. Preferentemente, los CNT tienen una relación de 3:2 CNT semiconductores a metálicos.

Componente para transporte de carga

60 El componente para transportar carga puede ser un componente de transporte de electrones o un componente de transporte de orificios. Típicamente, el componente para transportar la carga es un componente para transportar orificios.

65 El componente para transportar la carga puede estar en cualquier forma adecuada. Típicamente, el componente para transportar carga tiene la forma de una capa. Por lo tanto, típicamente el componente para transportar carga es

una capa de transporte de carga.

La densidad de área de los CNT funcionalizados con un polímero semiconductor puede variar para mejorar el rendimiento del dispositivo. La masa de dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor por unidad de área de la capa de transporte de carga es típicamente de al menos $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Por ejemplo, la masa de dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor por unidad de área de la capa de transporte de carga puede ser de al menos $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Preferentemente, la masa de dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor por unidad de área de la capa de transporte de carga es de $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, opcionalmente de $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a $15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Como se describe en el presente documento, es preferible que los CNT funcionalizados estén en contacto con ambos componentes entre los cuales se transporta la carga, pero el componente para transportar la carga preferentemente no permite que los componentes entre los cuales se transporta la carga estén en contacto directo, ya que esto puede provocar un cortocircuito. Por lo tanto, puede ser preferible tener una primera subcapa dentro de la capa de transporte de carga que tenga una mayor concentración de CNT funcionalizados que una segunda subcapa. La primera subcapa puede permitir un buen contacto entre los CNT funcionalizados y un componente desde el cual se transportará la carga, mientras que la segunda capa puede actuar para conferir estabilidad térmica al dispositivo al sellar el componente desde el cual se transporta la carga y también evitar cortocircuitos debido al contacto entre los dos componentes a cada lado de la capa de transporte de carga.

Por lo tanto, preferentemente la capa de transporte de carga comprende una primera subcapa en contacto con una segunda subcapa, en donde tanto la primera subcapa como la segunda subcapa comprenden dicha matriz eléctricamente aislante y, dispuestos en dicha matriz eléctricamente aislante, dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor, en donde la concentración de los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor es mayor en la primera subcapa que en la segunda subcapa. Por ejemplo, la concentración en la primera subcapa puede ser un 20 % mayor que en la segunda capa. La concentración puede medirse como una densidad de masa (por ejemplo, gcm^{-3}).

Dicha capa de transporte de carga puede obtenerse mediante un proceso que comprende (a) proporcionar un sustrato y, dispuestos sobre una superficie del sustrato, nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor; y (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor. Por ejemplo, dicha capa de transporte de carga puede obtenerse mediante un proceso que comprende (a) disponer dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor en la superficie del sustrato; y (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor.

La capa de transporte de carga es preferentemente una capa de tipo p.

El dispositivo semiconductor de acuerdo con la invención puede comprender una región fotoactiva dispuesta entre un primer electrodo y un segundo electrodo, cuya región fotoactiva comprende dicha capa de transporte de carga. Si está presente una región fotoactiva, el dispositivo semiconductor es típicamente un dispositivo optoelectrónico.

La región fotoactiva preferentemente comprende además un material fotoactivo. Típicamente, el material fotoactivo está en contacto con dicha capa de transporte de carga.

Material fotoactivo

En el dispositivo semiconductor de la invención, el material fotoactivo típicamente comprende un semiconductor fotoactivo o un tinte fotosensibilizante. El dispositivo semiconductor es típicamente un dispositivo optoelectrónico, por ejemplo un dispositivo fotovoltaico.

Los ejemplos de un tinte fotosensibilizante adecuado es el tinte de indolileno D102, un colorante orgánico de "empujar-tirar" como los descritos en T. Horiuchi et al. ("High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes", J. Am. Chem. Soc. 126, 12218-12219 (2004)), un tinte complejo de rutenio, un colorante orgánico tales como aquellos descritos en W. Zeng, et al. ("Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks", Chem. Mater. 22, 1915-1925 (2010)) o un tinte a base de rilenio tales como aquellos descritos en el documento US 2012/0017995.

El material fotoactivo típicamente comprende un semiconductor fotoactivo seleccionado de una perovskita, arseniuro de galio, seleniuro de plomo, sulfuro de plomo, arseniuro de indio, fosfuro de indio, seleniuro de cobre e indio, sulfuro de cobre zinc y estaño, seleniuro de cobre zinc y estaño, seleniuro sulfuro de cobre zinc y estaño, seleniuro de cobre indio y galio, diseleniuro de cobre indio y galio y diseleniuro sulfuro de cobre indio y galio. Por ejemplo, el material fotoactivo puede comprender una perovskita, seleniuro de cobre indio y galio o diseleniuro de cobre indio y galio.

Preferentemente, el material fotoactivo comprende una perovskita fotoactiva. La perovskita fotoactiva en el dispositivo de la invención típicamente comprende una perovskita de haluro metálico. La fórmula de la perovskita de

haluro metálico comprende al menos un metal y al menos un haluro. La perovskita comprende un primer catión, un segundo catión y al menos un anión haluro, en donde al menos uno de los cationes primero y segundo comprende un catión metálico. La perovskita puede contener cationes y aniones adicionales. La perovskita puede ser una perovskita en capas. Los ejemplos de perovskitas en capas incluyen aquellas descritas en el documento WO 2014/020499.

Las perovskitas de haluro metálico se describen en el documento WO 2013/171517, el documento WO 2013/171518 y el documento WO 2013/171520. Cualquiera de las perovskitas de haluro metálico descritas en cualquiera de los documentos WO 2013/171517, WO 2013/171518 y WO 2013/171520 pueden usarse en la presente invención.

El primer catión puede ser cualquier catión, pero a menudo es un catión metálico o un catión orgánico. Si el primer catión es un catión metálico, Puede ser un catión metálico monovalente o divalente. El primer catión puede seleccionarse de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ . El primer catión es típicamente un catión orgánico. Si el primer catión es un catión orgánico, puede ser cualquier catión orgánico que se describe a continuación.

El segundo catión es típicamente un catión metálico. El segundo catión puede ser cualquier catión metálico. El segundo catión puede ser un catión metálico divalente. El segundo catión puede ser un catión metálico divalente seleccionado de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} .

Habitualmente el al menos un anión haluro se selecciona de fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, por ejemplo cloruro, bromuro y yoduro.

La perovskita fotoactiva puede ser una perovskita de haluro organometálico. Por lo tanto, la perovskita fotoactiva es típicamente una perovskita de fórmula (I):



en donde:

[A] es al menos un catión orgánico;

[B] es al menos un catión metálico, en donde [B] comprende al menos uno de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} ; y

[X] es al menos un anión haluro.

La perovskita fotoactiva comprende por lo tanto típicamente un catión orgánico, un catión metálico y al menos anión haluro. La perovskita fotoactiva puede ser una perovskita de fórmula $[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3$ en donde: [A] es al menos un catión orgánico; [B] es al menos un catión metálico seleccionado de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} ; y [X] es al menos un anión haluro.

[B] a menudo comprende al menos uno de Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ge^{2+} y Ni^{2+} . El catión metálico puede seleccionarse de Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ge^{2+} y Ni^{2+} . El catión metálico puede seleccionarse de Sn^{2+} y Pb^{2+} .

El material fotoactivo puede comprender una perovskita de haluro mixto de fórmula (II)



en donde:

[A] es al menos un catión orgánico de fórmula $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$, en donde: (i) R_1 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; (ii) R_2 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; (iii) R_3 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; y (iv) R_4 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; o

[A] es al menos un catión orgánico de fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$, en donde: (i) R_5 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; (ii) R_6 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; (iii) R_7 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; y (iv) R_8 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;

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

[X] es dos o más aniones de haluro diferentes.

El catión orgánico puede ser cualquier catión orgánico, es decir, un catión que comprende al menos un átomo de carbono y opcionalmente al menos un átomo de hidrógeno. El catión orgánico a menudo tiene la fórmula $(\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{N})^+$, en donde: R^5 es un grupo seleccionado de H, alquilo C_{1-18} no sustituido o sustituido, cicloalquilo C_{3-10} no sustituido o sustituido, alqueno C_{2-18} no sustituido o sustituido, alquino C_{2-18} no sustituido o sustituido y arilo no sustituido o sustituido; R^6 es un grupo seleccionado de H, alquilo C_{1-18} no sustituido o sustituido, cicloalquilo C_{3-10} no

sustituido o sustituido, alquenilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido, alquinilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido y arilo no sustituido o sustituido; R⁷ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido o sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₀ no sustituido o sustituido, alquenilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido, alquinilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido y arilo no sustituido o sustituido; y R⁸ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido o sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₀ no sustituido o sustituido, alquenilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido, alquinilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido y arilo no sustituido o sustituido.

El catión orgánico puede tener la fórmula (R⁵R⁶R⁷R⁸N)⁺, en donde: R⁵ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido y arilo no sustituido; R⁶ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido y arilo no sustituido; R⁷ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido y arilo no sustituido; y R⁸ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido y arilo no sustituido.

Por ejemplo, el catión orgánico puede tener la fórmula (R⁹NH₃)⁺, en donde: R⁹ es hidrógeno o alquilo C₁₋₁₈ no sustituido o sustituido. Por ejemplo, R⁹ puede ser metilo o etilo. Típicamente, R⁹ es metilo.

El catión orgánico puede tener la fórmula (R⁵R⁶N=CH-NR⁷R⁸)⁺, en donde: R⁵ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido o sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₀ no sustituido o sustituido, alquenilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido, alquinilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido y arilo no sustituido o sustituido; R⁶ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido o sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₀ no sustituido o sustituido, alquenilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido, alquinilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido y arilo no sustituido o sustituido; R⁷ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido o sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₀ no sustituido o sustituido, alquenilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido, alquinilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido y arilo no sustituido o sustituido; y R⁸ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido o sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₀ no sustituido o sustituido, alquenilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido, alquinilo C₂₋₁₈ no sustituido o sustituido y arilo no sustituido o sustituido.

El catión orgánico puede tener la fórmula (R⁵R⁶N=CH-NR⁷R⁸)⁺, en donde: R⁵ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido y arilo no sustituido; R⁶ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido y arilo no sustituido; R⁷ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido y arilo no sustituido; y R⁸ es un grupo seleccionado de H, alquilo C₁₋₁₈ no sustituido y arilo no sustituido.

Típicamente, R⁵ en el catión (R⁵R⁶N=CH-NR⁷R⁸)⁺ es hidrógeno, metilo o etilo, R⁶ es hidrógeno, metilo o etilo, R⁷ es hidrógeno, metilo o etilo y R⁸ es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo R⁵ puede ser hidrógeno o metilo, R⁶ puede ser hidrógeno o metilo, R⁷ puede ser hidrógeno o metilo y R⁸ puede ser hidrógeno o metilo. El catión orgánico puede, por ejemplo, tener la fórmula (H₂N=CH-NH₂)⁺.

La perovskita fotoactiva puede comprender una perovskita de haluro mixto, en donde el al menos un anión haluro puede ser dos o más aniones haluro diferentes. Pueden ser dos o tres aniones de haluro, o más típicamente, dos aniones de haluro diferentes. Por lo general, los aniones haluro se seleccionan de fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, por ejemplo cloruro, bromuro y yoduro.

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

Los cationes orgánicos y metálicos en el compuesto de perovskita de fórmula (I) pueden ser como se define además anteriormente en el presente documento. Por lo tanto, los cationes orgánicos pueden seleccionarse de cationes de fórmula (R⁵R⁶R⁷R⁸N)⁺, cationes de fórmula (R⁹NH₃)⁺ y cationes de fórmula (R⁵R⁶N=CH-NR⁷R⁸)⁺ como se definió anteriormente. Los cationes metálicos pueden seleccionarse de cationes metálicos divalentes. Por ejemplo, los cationes metálicos pueden seleccionarse de Ca²⁺, Sr²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Pd²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Yb²⁺ y Eu²⁺. El catión metálico puede seleccionarse de Sn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Ge²⁺ y Ni²⁺. El catión metálico puede ser Sn²⁺ o Pb²⁺.

La perovskita fotoactiva puede ser un compuesto de perovskita de fórmula (IA):



en donde: A es un catión orgánico; B es un catión metálico; y [X] es dos o más aniones de haluro diferentes. Preferentemente, [X] es dos o tres aniones de haluro diferentes. Más preferentemente, [X] es dos aniones de haluro diferentes. El catión orgánico y el catión metálico pueden ser como se definieron anteriormente.

La perovskita fotoactiva puede ser un compuesto de perovskita de fórmula (II):



en donde: A es un catión orgánico; B es un catión metálico; X es un primer anión haluro; X' es un segundo anión haluro que es diferente del primer anión haluro; y x es de 0 a 3. Habitualmente, x es de 0,05 a 0,95. Por ejemplo, x puede ser de 0,5 a 2,5, o de 0,75 a 2,25. Típicamente, x es de 1 a 2.

- 5 De nuevo, en la fórmula (II), los cationes orgánicos y metálicos pueden ser como se define además anteriormente en el presente documento. Por lo tanto, los cationes orgánicos pueden seleccionarse de cationes de fórmula $(R^5R^6R^7R^8N)^+$, cationes de fórmula $(R^9NH_3)^+$ y cationes de fórmula $(R^5R^6N=CH-NR^7R^8)^+$ como se definió anteriormente. Los cationes metálicos pueden seleccionarse de cationes metálicos divalentes. Por ejemplo, los cationes metálicos pueden seleccionarse de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . El catión metálico puede seleccionarse de Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ge^{2+} y Ni^{2+} . El catión metálico puede ser Sn^{2+} o Pb^{2+} .

- 15 La perovskita fotoactiva puede ser un compuesto de perovskita seleccionado de $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$, $CH_3NH_3PbCl_3$, $CH_3NH_3PbF_3$, $CH_3NH_3PbBr_{x-1}I_{3-x}$, $CH_3NH_3PbBr_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3PbCl_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_3$, $CH_3NH_3SnBr_3$, $CH_3NH_3SnCl_3$, $CH_3NH_3SnF_3$, $CH_3NH_3SnBr_{x-1}I_{3-x}$, $CH_3NH_3SnBr_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnF_{3-x}Br_x$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnF_{3-x}I_x$, $CH_3NH_3SnCl_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Cl_{3-x}$ y $CH_3NH_3SnF_{3-x}Cl_x$, donde x es de 0 a 3. x puede ser de 0,05 a 2,96. Por ejemplo, x puede ser de 0,1 a 2,9, o de 0,5 a 2,5. En algunos casos, x es de 0,75 a 2,25 o de 1 a 2.

- 20 La perovskita fotoactiva puede ser un compuesto de perovskita seleccionado de $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$, $CH_3NH_3PbCl_3$, $CH_3NH_3PbF_3$, $CH_3NH_3PbBr_{x-1}I_{3-x}$, $CH_3NH_3PbBr_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3PbCl_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_3$, $CH_3NH_3SnBr_3$, $CH_3NH_3SnCl_3$, $CH_3NH_3SnF_3$, $CH_3NH_3SnBr_{x-1}I_{3-x}$, $CH_3NH_3SnBr_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnF_{3-x}Br_x$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnF_{3-x}I_x$, $CH_3NH_3SnCl_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Cl_{3-x}$ y $CH_3NH_3SnF_{3-x}Cl_x$, donde x es de 0,05 a 2,95. Por ejemplo, x puede ser de 0,5 a 2,5, de 0,75 a 2,25 o de 1 a 2.

- 25 La perovskita fotoactiva puede ser un compuesto de perovskita seleccionado de $CH_3NH_3PbBr_{x-1}I_{3-x}$, $CH_3NH_3PbBr_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3PbCl_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnBr_{x-1}I_{3-x}$, $CH_3NH_3SnBr_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnF_{3-x}Br_x$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnF_{3-x}I_x$, $CH_3NH_3SnCl_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Cl_{3-x}$ y $CH_3NH_3SnF_{3-x}Cl_x$, donde x es de 0,05 a 2,95. Por ejemplo, x puede ser de 0,5 a 2,5, de 0,75 a 2,25 o de 1 a 2.

- 30 La perovskita fotoactiva puede seleccionarse de $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbClBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnBrI_2$, $CH_3NH_3SnBrCl_2$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnIBr_2$, $CH_3NH_3SnICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2I$, $CH_3NH_3SnClBr_2$, $CH_3NH_3SnI_2Cl$ y $CH_3NH_3SnF_2Cl$.

- 35 La perovskita fotoactiva puede seleccionarse de $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbClBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2I$, $CH_3NH_3SnI_2Cl$ y $CH_3NH_3SnF_2Cl$.

La perovskita fotoactiva puede seleccionarse de $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3PbClBr_2$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$, $CH_3NH_3SnF_2Br$, $CH_3NH_3SnF_2I$ y $CH_3NH_3SnF_2Cl$.

- 40 La perovskita fotoactiva puede seleccionarse de $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$, $CH_3NH_3PbIBr_2$, $CH_3NH_3PbICl_2$, $CH_3NH_3SnF_2Br$ y $CH_3NH_3SnF_2I$. La perovskita puede ser $CH_3NH_3PbCl_2I$.

- 45 La perovskita fotoactiva puede seleccionarse de $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$, $CH_3NH_3PbCl_3$, $CH_3NH_3PbF_3$, $CH_3NH_3PbBr_{x-1}I_{3-x}$, $CH_3NH_3PbBr_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3PbCl_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_3$, $CH_3NH_3SnBr_3$, $CH_3NH_3SnCl_3$, $CH_3NH_3SnF_3$, $CH_3NH_3SnBr_{x-1}I_{3-x}$, $CH_3NH_3SnBr_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnF_{3-x}Br_x$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnF_{3-x}I_x$, $CH_3NH_3SnCl_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{x-1}Cl_{3-x}$ y $CH_3NH_3SnF_{3-x}Cl_x$, $Cl_xCH_3NH_3CuI_3$, $CH_3NH_3CuBr_3$, $CH_3NH_3CuCl_3$, $CH_3NH_3CuF_3$, $CH_3NH_3CuBr_{x-1}I_{3-x}$, $CH_3NH_3CuBr_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3CuI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3CuI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3CuF_{3-x}Br_x$, $CH_3NH_3CuI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3CuI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3CuF_{3-x}I_x$, $CH_3NH_3CuCl_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3CuI_{x-1}Cl_{3-x}$ y $CH_3NH_3CuF_{3-x}Cl_x$, $Cl_xCH_3NH_3GeI_3$, $CH_3NH_3GeBr_3$, $CH_3NH_3GeCl_3$, $CH_3NH_3GeF_3$, $CH_3NH_3GeBr_{x-1}I_{3-x}$, $CH_3NH_3GeBr_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3GeI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3GeI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3GeF_{3-x}Br_x$, $CH_3NH_3GeI_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3GeI_{x-1}Cl_{3-x}$, $CH_3NH_3GeF_{3-x}I_x$, $CH_3NH_3GeCl_{x-1}Br_{3-x}$, $CH_3NH_3GeI_{x-1}Cl_{3-x}$ y $CH_3NH_3GeF_{3-x}Cl_x$, donde x es de 0 a 3. x puede ser de 0,05 a 2,96. Por ejemplo, x puede ser de 0,1 a 2,9, o de 0,5 a 2,5. En algunos casos, x es de 0,75 a 2,25 o de 1 a 2.

- 50 La perovskita fotoactiva empleada en el dispositivo de la invención puede comprender una perovskita de haluro mixto y una perovskita de haluro único, por ejemplo en una combinación, en donde dicha perovskita de haluro único comprende un primer catión, un segundo catión y un anión haluro; en donde el primer y el segundo cationes son como se definen anteriormente en el presente documento. Por ejemplo, El dispositivo optoelectrónico puede comprender: $CH_3NH_3PbICl_2$ and $CH_3NH_3PbI_3$; $CH_3NH_3PbICl_2$ and $CH_3NH_3PbBr_3$; $CH_3NH_3PbBrCl_2$ y $CH_3NH_3PbI_3$; o $CH_3NH_3PbBrCl_2$ y $CH_3NH_3PbBr_3$.

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

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$.

Quando [B] es un catión de metal único que es Pb^{2+} , uno de dichos dos o más aniones de haluro diferentes puede ser yoduro o fluoruro; y cuando [B] es un catión de metal único que es Sn^{2+} uno de dichos dos o más aniones de haluro diferentes puede ser fluoruro. Uno de dichos dos o más aniones de haluro diferentes puede ser yoduro o fluoruro. Uno de dichos dos o más aniones de haluro diferentes puede ser yoduro y otro de dichos dos o más aniones de haluro diferentes puede ser fluoruro o cloruro. Uno de dichos dos o más aniones de haluro diferentes puede ser fluoruro. Uno de dichos dos o más aniones diferentes puede ser fluoruro y otro de dichos dos o más aniones diferentes puede ser cloruro, bromuro o yoduro. Uno de dichos dos o más aniones diferentes puede ser yoduro y otro de dichos dos o más aniones diferentes puede ser fluoruro o cloruro. [X] puede ser dos aniones haluro diferentes X y X'. Dicho catión de metal divalente puede ser Sn^{2+} . Dicho catión de metal divalente puede ser Pb^{2+} .

La perovskita de haluro metálico puede doparse. Por ejemplo, la perovskita de haluro metálico puede doparse mediante la introducción de un átomo de impureza. Por ejemplo, la perovskita de haluro metálico podría doparse con una impureza metálica de una carga diferente de los otros metales en la perovskita. Por lo tanto, la perovskita podría comprender además dopante metálico seleccionado de metales con un estado de oxidación de IV, III o I, por ejemplo bismuto (III), antimonio (III), estaño (IV) o talio (I).

La perovskita fotoactiva empleada en el dispositivo de la invención tiene preferentemente un ancho de banda que es lo suficientemente estrecha como para permitir la excitación de electrones por la luz incidente. Se prefiere particularmente un ancho de banda de 3,0 eV o menos, especialmente cuando el dispositivo es un dispositivo fotovoltaico, porque dicho ancho de banda es lo suficientemente baja como para que la luz solar excite electrones a través de ella.

Por consiguiente, la perovskita fotoactiva empleada en el dispositivo de la invención tiene típicamente un ancho de banda igual o inferior a 3,0 eV. En algunas realizaciones, el ancho de banda de la perovskita es menor o igual a 2,8 eV, por ejemplo igual o menor a 2,5 eV. El ancho de banda puede ser, por ejemplo, menor o igual a 2,3 eV, o por ejemplo menor o igual a 2,0 eV.

Habitualmente, el ancho de banda es de al menos 0,5 eV. Por lo tanto, El ancho de banda de la perovskita puede ser de 0,5 eV a 2,8 eV. En algunas realizaciones es de 0,5 eV a 2,5 eV, o por ejemplo de 0,5 eV a 2,3 eV. El ancho de banda de la perovskita puede ser, por ejemplo, de 0,5 eV a 2,0 eV. En otras realizaciones, el ancho de banda de la perovskita puede ser de 1,0 eV a 3,0 eV, o por ejemplo de 1,0 eV a 2,8 eV. En algunas realizaciones es de 1,0 eV a 2,5 eV, o por ejemplo de 1,0 eV a 2,3 eV. El ancho de banda de la perovskita metálica puede ser, por ejemplo, de 1,0 eV a 2,0 eV.

La perovskita fotoactiva puede tener un ancho de banda menor o igual a 3,0 eV. La perovskita de haluro metálico puede tener un ancho de banda menor o igual a 2,0 eV.

Estructura del dispositivo

En un dispositivo semiconductor de acuerdo con la invención que comprende una región fotoactiva, cuya región fotoactiva comprende un material fotoactivo, la capa de transporte de carga es típicamente como se definió anteriormente para la capa de transporte de carga que comprende primera y segunda subcapas y el material fotoactivo está típicamente en contacto con la primera subcapa de la capa de transporte de carga.

Preferentemente, La región fotoactiva comprende:

- (a) dicha capa de transporte de carga;
- (b) dicho material fotoactivo; y
- (c) una capa de andamio mesoporoso, que comprende un material de andamio dieléctrico mesoporoso o un material de andamio de transporte de carga mesoporoso,

en donde el material fotoactivo está dispuesto entre dicha capa de transporte de carga y la capa de andamio mesoporoso.

El material fotoactivo está dispuesto típicamente en poros de la capa de andamio mesoporoso.

La capa de transporte de carga es típicamente una capa de transporte de orificios y la capa de andamio mesoporoso típicamente comprende un material de andamio dieléctrico mesoporoso o un material de andamio mesoporoso de tipo n.

El dispositivo semiconductor, por ejemplo un dispositivo fotovoltaico, puede tener una arquitectura de dispositivo inversa. Por lo tanto, como alternativa, la capa de transporte de carga puede ser una capa de transporte de electrones y la capa de andamio mesoporoso puede comprender un material de andamio dieléctrico mesoporoso o un material de andamio de tipo p mesoporoso.

La región fotoactiva típicamente comprende además: (d) una capa compacta de un semiconductor, dispuesta entre dicha capa de andamio mesoporosa y uno de los electrodos.

- 5 Preferentemente, la capa de transporte de carga es una capa de transporte de orificios, la capa de andamio mesoporoso comprende un material de andamio dieléctrico mesoporoso o un material de andamio mesoporoso de tipo n y la capa compacta es una capa compacta de un semiconductor de tipo n.

- 10 El dispositivo semiconductor, por ejemplo un dispositivo fotovoltaico, puede tener una arquitectura de dispositivo inversa. Por lo tanto, Los componentes tipo p y tipo n pueden invertirse. Como alternativa, de esta manera, la capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones, la capa de andamio mesoporoso comprende un material de andamio dieléctrico mesoporoso o un material de andamio mesoporoso de tipo p y la capa compacta es una capa compacta de un semiconductor de tipo p.

- 15 El material de andamio dieléctrico mesoporoso es típicamente un óxido de aluminio, germanio, circonio, silicio, itrio o iterbio; o silicato de alúmina.

- 20 El material de andamio mesoporoso de tipo n es típicamente un óxido mesoporoso de titanio, estaño, cinc, niobio, tantalio, tungsteno, indio, galio, neodimio, paladio, cadmio o un óxido mesoporoso de una mezcla de dos o más de dichos metales; un sulfuro mesoporoso de cadmio, estaño, cobre, cinc o un sulfuro mesoporoso de una mezcla de dos o más de dichos metales; un seleniuro mesoporoso de cadmio, cinc, indio, galio o un seleniuro mesoporoso de una mezcla de dos o más de dichos metales; o un telururo mesoporoso de cadmio, cinc, cadmio o estaño, o un telururo mesoporoso de una mezcla de dos o más de dichos metales.

- 25 El semiconductor de tipo n de la capa compacta, cuando está presente, es típicamente un óxido de titanio, estaño, cinc, niobio, tantalio, tungsteno, indio, galio, neodimio, paladio, cadmio, circonio o un óxido de una mezcla de dos o más de dichos metales; un sulfuro de cadmio, estaño, cobre, cinc o un sulfuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; un seleniuro de cadmio, cinc, indio, galio o un seleniuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; o un telururo de cadmio, cinc, cadmio o estaño, o un telururo de una mezcla de dos o más de dichos metales.

- 30 Si el dispositivo está invertido, el semiconductor tipo p es típicamente un transportador de orificios inorgánico. Por ejemplo, la capa de tipo p puede comprender un transportador de orificios inorgánico que comprende un óxido de níquel, vanadio, cobre o molibdeno; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO o ClS; una perovskita; Si amorfo; un semiconductor del grupo IV tipo p, un semiconductor del grupo III-V tipo p, un semiconductor del grupo II-VI tipo p, un semiconductor del grupo I-VII tipo p, un semiconductor del grupo IV-VI tipo p, un semiconductor del grupo V-VI tipo p y un semiconductor del grupo p tipo II-V, cuyo material inorgánico puede estar dopado o no dopado.

- 35 Preferentemente, la capa de andamio mesoporosa comprende alúmina mesoporosa. Preferentemente, la capa compacta es una capa compacta de dióxido de titanio. Preferentemente, el material fotoactivo comprende una perovskita como se define en el presente documento.

La región fotoactiva típicamente comprende:

- 45 (a) una región de tipo n que comprende al menos una capa de un material de tipo n;
(b) una región de tipo p que comprende al menos una capa de un material de tipo p; y, dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:
(c) una capa del material fotoactivo,

- 50 en donde dicha capa de transporte de carga es una capa de un material de tipo p en dicha región de tipo p o una capa de un material de tipo n en dicha región de tipo n. Preferentemente, dicha capa de transporte de carga es una capa de un material de tipo p en dicha región de tipo p.

- 55 La región de tipo n puede comprender al menos una capa de un material de tipo n seleccionado de un óxido metálico, un sulfuro metálico, un seleniuro metálico, un telururo metálico, una perovskita, Si amorfo, un semiconductor del grupo IV tipo n, un semiconductor del grupo III-V tipo n, un semiconductor del grupo II-VI tipo n, un semiconductor del grupo I-VII tipo n, un semiconductor del grupo IV-VI tipo n, un semiconductor del grupo V-VI tipo n y un semiconductor del grupo II-V tipo n, cualquiera de los cuales puede estar dopado o no dopado. Por ejemplo, la región de tipo n puede comprender un óxido metálico, por ejemplo, dióxido de titanio.

- 60 Preferentemente, la capa del material fotoactivo forma una heterounión plana con la región de tipo n o la región de tipo p. Más preferentemente, la capa del material fotoactivo forma una primera heterounión plana con la región de tipo n y una segunda heterounión plana con la región de tipo p.

- 65 En una realización, el dispositivo semiconductor no comprende silicio elemental. El silicio elemental es un material en el cual el silicio no está en forma de un compuesto. Por lo tanto, el silicio elemental incluye silicio sólido (ya sea

cristalino o amorfo), pero no incluye sílice (SiO_2).

El dispositivo semiconductor comprende típicamente un primer electrodo y un segundo electrodo. El primer y segundo electrodos pueden comprender cualquier material eléctricamente conductor adecuado. El primer electrodo típicamente comprende un óxido conductor transparente y/o el segundo electrodo comprende un metal. A menudo, el primer electrodo comprende típicamente un óxido conductor transparente y el segundo electrodo comprende un metal. El óxido conductor transparente puede ser como se definió anteriormente y a menudo es FTO, ITO o AZO y típicamente ITO. El metal puede ser cualquier metal. Generalmente, el segundo electrodo comprende un metal seleccionado de plata, oro, cobre, aluminio, platino, paladio o tungsteno. Los electrodos pueden formar una sola capa o pueden estar en patrón.

Un dispositivo semiconductor de acuerdo con la invención, por ejemplo una célula solar sensibilizada, puede comprender las siguientes capas en el siguiente orden:

- I. un primer electrodo como se define en el presente documento;
- II opcionalmente una capa compacta de un material semiconductor como se define en el presente documento;
- III. una capa de un material semiconductor (que es preferentemente mesoporoso);
- IV. una capa de sensibilizador (por ejemplo, un tinte o una perovskita fotoactiva);
- V. una región de tipo p que comprende dicha capa de transporte de carga;
- VI. opcionalmente una capa compacta adicional de un material semiconductor como se define en el presente documento; y
- VII. un segundo electrodo como se define en el presente documento.

Un dispositivo semiconductor de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes capas en el siguiente orden:

- I. un primer electrodo como se define en el presente documento;
- II una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n;
- III. una capa de una perovskita fotoactiva sin porosidad abierta;
- IV. una región de tipo p que comprende dicha capa de transporte de carga; y
- V. un segundo electrodo como se define en el presente documento.

Un dispositivo semiconductor de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes capas en el siguiente orden:

- I. un primer electrodo que comprende un óxido conductor transparente, preferentemente FTO;
- II una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n;
- III. una capa de una perovskita fotoactiva sin porosidad abierta;
- IV. una región de tipo p que comprende dicha capa de transporte de carga; y
- V. un segundo electrodo que comprende un metal, preferentemente plata u oro.

Un dispositivo semiconductor de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes capas en el siguiente orden:

- I. un segundo electrodo como se define en el presente documento;
- II una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n;
- III. una capa de una perovskita fotoactiva sin porosidad abierta;
- IV. una región de tipo p que comprende dicha capa de transporte de carga; y
- V. un primer electrodo como se define en el presente documento.

Un dispositivo semiconductor de acuerdo con la invención, por ejemplo una célula solar sensibilizada, puede comprender las siguientes capas en el siguiente orden

- I. un segundo electrodo que comprende un metal;
- II una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n;
- III. una capa de una perovskita fotoactiva sin porosidad abierta;
- IV. una región de tipo p que comprende dicha capa de transporte de carga; y
- V. un primer electrodo que comprende un óxido conductor transparente.

El primer electrodo puede tener un espesor de 100 nm a 700 nm, por ejemplo de 100 nm a 400 nm. El segundo electrodo puede tener un espesor de 10 nm a 500 nm, por ejemplo de 50 nm a 200 nm. La región de tipo n puede tener un espesor de 50 nm a 500 nm. La región de tipo p puede tener un espesor de 50 nm a 500 nm.

La capa de una perovskita tiene típicamente un espesor de 50 nm a 1000 nm, o por ejemplo de 100 nm a 700 nm. El espesor de la capa del semiconductor de perovskita es a menudo mayor de 100 nm.

El espesor de dicho componente para transportar carga puede ser de 50 nm a 1000 nm. Por ejemplo, El espesor de dicho componente para transportar carga puede ser de 100 nm a 500 nm.

Tipo de dispositivo

- 5 El dispositivo semiconductor puede ser un dispositivo optoelectrónico, una batería, un triodo, un diodo, un condensador o un transistor. Por ejemplo, el dispositivo semiconductor puede ser un dispositivo emisor de luz, un diodo emisor de luz, un láser bombeado ópticamente, un láser de inyección eléctrica o un transistor.
- 10 Preferentemente, el dispositivo semiconductor es un dispositivo optoelectrónico. Más preferentemente, el dispositivo semiconductor es un dispositivo fotovoltaico. El dispositivo fotovoltaico puede ser un fotodiodo, una célula solar, un fotodetector, un fotosensor o un dispositivo cromogénico.

Proceso para producir un dispositivo

- 15 La invención proporciona un proceso para producir un dispositivo semiconductor, cuyo dispositivo semiconductor comprende un componente para transportar carga, cuyo componente comprende una matriz eléctricamente aislante y, dispuesto en dicha matriz, nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor, cuyo proceso comprende:

- 20 (a) proporcionar un sustrato y, dispuestos sobre una superficie del sustrato, nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor; y
(b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor.

- 25 El dispositivo semiconductor es típicamente un dispositivo optoelectrónico, por ejemplo un dispositivo fotovoltaico.

- Cada uno de los componentes en el proceso puede ser como se describe en el presente documento. Por ejemplo, los CNT son típicamente SWNT. El polímero semiconductor es típicamente un poli(alquiltiofeno). La matriz eléctricamente aislante típicamente comprende un material orgánico eléctricamente aislante tales como un poli(carbonato), un poli(acrilato) o un poli(metacrilato).
- 30

- Típicamente, la masa de dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor dispuesto en la superficie del sustrato, por área unitaria de la superficie, es al menos $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Preferentemente, la masa de dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor dispuesto en la superficie del sustrato, por área unitaria de la superficie, puede ser al menos $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. La masa de dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor dispuesto en la superficie del sustrato, por área unitaria de la superficie, puede ser de $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ y opcionalmente de $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a $15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.
- 35

- 40 Típicamente, el proceso comprende además disponer los nanotubos funcionalizados sobre el sustrato. Por lo tanto, el proceso puede comprender:

- (a) disponer dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor en la superficie del sustrato; y
45 (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor.

- Los CNT funcionalizados son típicamente soluciones depositadas en la superficie del sustrato. Uno de los beneficios de la funcionalización de los CNT es que pueden dispersarse en solución. Típicamente, de esta manera, la etapa de
- 50 (a) disponer dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor en la superficie del sustrato comprende:

- (a1) disponer una composición que comprende un disolvente y dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor en la superficie del sustrato; y
55 (a2) retirar el disolvente.

- El disolvente puede retirarse por cualquier medio adecuado. Típicamente, el disolvente se retira calentando o permitiendo que el solvente se evapore. Por ejemplo, el sustrato puede calentarse a una temperatura de 30°C a 80°C . Alternativamente, puede dejarse que el disolvente se evapore en condiciones ambientales. En algunos casos, el disolvente no se retirará hasta después de que la siguiente capa se haya dispuesto sobre las CNT, por ejemplo la capa de matriz eléctricamente aislante.
- 60

- El disolvente para disponer los CNT funcionalizados es típicamente un disolvente polar. Preferentemente, el disolvente es un disolvente aprótico polar. Por ejemplo, el disolvente puede ser cloroformo, clorobenceno o dimetilformamida.
- 65

Típicamente, (a1) comprende disponer la composición sobre la superficie del sustrato mediante revestimiento por rotación, revestimiento de ranura o revestimiento por pulverización. Preferentemente, la composición que comprende un disolvente y los CNT funcionalizados se dispone en la superficie del sustrato mediante revestimiento por rotación. Más preferentemente, la composición se dispone mediante revestimiento por rotación gota a gota o revestimiento por rotación dinámica. El revestimiento por rotación gota a gota y el revestimiento por rotación dinámica generalmente comprenden disponer la composición sobre el sustrato mientras el sustrato ya está girando, por ejemplo de 1000 a 3000 rpm.

El proceso puede comprender además producir los CNT funcionalizados con un polímero semiconductor. Típicamente, los CNT funcionalizados con un polímero semiconductor se producen tratando los CNT con una solución del polímero semiconductor. Por lo tanto, el proceso puede comprender además producir los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor mediante:

- (i) preparar una composición que comprende nanotubos de carbono, un disolvente y, disuelto en el solvente, dicho polímero semiconductor;
- (ii) agitar la composición, opcionalmente sometiendo a ultrasonidos la composición;
- (iii) separar el material sólido de la composición, cuyo material sólido comprende nanotubos de carbono no funcionalizados y partículas carbonosas, y recuperar el sobrenadante;
- (iv) tratar el sobrenadante para inducir la agregación de nanotubos de carbono funcionalizados con el polímero semiconductor, opcionalmente calentando el sobrenadante y/o añadiendo un disolvente adicional al sobrenadante;
- (v) recuperar los nanotubos de carbono agregados funcionalizados con el polímero semiconductor;
- (vi) lavar los nanotubos de carbono funcionalizados con el polímero semiconductor con un disolvente, para retirar cualquier polímero semiconductor libre;
- (vii) recuperar los nanotubos de carbono funcionalizados con el polímero semiconductor; y
- (viii) opcionalmente repetir (vi) y (vii).

En la etapa (i), el disolvente puede ser un disolvente polar, por ejemplo un disolvente aprótico polar, como se define anteriormente. En la etapa (ii), el sometimiento a ultrasonidos puede realizarse de 1 a 20 minutos, típicamente de 8 a 12 minutos. En la etapa (iii), la separación puede realizarse centrifugando la mezcla, por ejemplo de 10.000 a 20.000 g durante 1 a 10 minutos. En la etapa (iv), el disolvente adicional puede ser un disolvente no polar, por ejemplo tolueno. En la etapa (vi), el disolvente puede ser un disolvente no polar, por ejemplo tolueno. La etapa (viii) puede comprender repetir (vi) y (vii) dos o tres veces.

Típicamente, la etapa de (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor comprende:

- (b1) disponer sobre dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor una composición que comprende un disolvente y dicha matriz eléctricamente aislante; y
- (b2) retirar el disolvente.

La matriz eléctricamente aislante puede ser como se define en el presente documento y los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor pueden ser como se define en el presente documento. El disolvente puede ser como se define en el presente documento. El disolvente es típicamente un disolvente polar. La retirada del disolvente puede ser como se describió anteriormente. Por ejemplo, el disolvente puede calentarse o dejarse evaporar.

Típicamente, la matriz eléctricamente aislante comprende un polímero orgánico eléctricamente aislante y la etapa de (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor comprende:

- (b1) disponer sobre dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor una composición que comprende un disolvente y dicho polímero orgánico eléctricamente aislante; y
- (b2) retirar el disolvente.

El polímero orgánico eléctricamente aislante típicamente se dispersa o disuelve en el disolvente. Preferentemente, el polímero se disuelve en el disolvente.

Como alternativa, el polímero orgánico eléctricamente aislante puede formarse en el sitio mediante la disposición de uno o más monómeros sobre los CNT funcionalizados. Por lo tanto, la matriz eléctricamente aislante puede comprender un polímero orgánico eléctricamente aislante y la etapa de (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor puede comprender:

- (b1) disponer sobre dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor una composición que comprende uno o más monómeros adecuados para producir un polímero orgánico eléctricamente aislante; y

(b2) polimerizar dichos monómeros, y de ese modo producir dicho polímero orgánico eléctricamente aislante.

Polimerizar dichos monómeros puede comprender curar los monómeros exponiendo los monómeros al calor, luz, radiación o un agente de curado químico. Como alternativa, dichos monómeros pueden dejarse curar.

La matriz eléctricamente aislante puede comprender un polímero orgánico eléctricamente aislante y la etapa de (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor puede comprender:

- (b1) disponer sobre dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor una composición que comprende un precursor no curado para un polímero orgánico eléctricamente aislante; y
- (b2) curar dicha composición y de ese modo producir dicho polímero orgánico eléctricamente aislante.

Típicamente (b1) comprende disponer la composición sobre dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor mediante revestimiento por rotación, revestimiento de ranura o revestimiento por pulverización. Preferentemente, la composición que comprende el polímero eléctricamente aislante (o monómeros o precursores del mismo) está dispuesta en la superficie del sustrato mediante revestimiento por rotación. Más preferentemente, la composición se dispone mediante revestimiento por rotación gota a gota o revestimiento por rotación dinámica.

Como se ha tratado anteriormente, a menudo es preferible tener un componente de transporte de carga que comprenda dos subcapas. Por lo tanto, en el proceso de la invención, la etapa de (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor puede comprender:

- disponer la matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono para formar una primera subcapa, cuya primera subcapa comprende dicha matriz eléctricamente aislante y, dispuestos en dicha matriz eléctricamente aislante a una primera concentración, dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor; y
- continuar disponiendo la matriz eléctricamente aislante para formar una segunda subcapa sobre la primera subcapa, en donde la segunda subcapa comprende dicha matriz eléctricamente aislante y, dispuestos en dicha matriz eléctricamente aislante a una segunda concentración, dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor,

en donde la segunda concentración es menor que la primera concentración. La segunda concentración puede ser un 20 % mayor que la primera concentración. La concentración puede medirse como una densidad de masa (por ejemplo, $\mu\text{g}/\text{cm}^3$).

Sustrato

En el proceso para producir un dispositivo semiconductor de acuerdo con la invención, el sustrato puede ser cualquier sustrato adecuado. El sustrato comprenderá típicamente una serie de capas. El sustrato puede comprender una o más capas de un material semiconductor o un material fotoactivo. El sustrato comprende preferentemente una capa de un material fotoactivo.

Típicamente, el sustrato comprende un material fotoactivo y dicha superficie del sustrato sobre la cual están dispuestos los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor es una superficie del material fotoactivo. El material fotoactivo en el sustrato puede ser como se define en el presente documento. En particular, el material fotoactivo puede comprender una perovskita fotoactiva. La perovskita fotoactiva puede ser como se define en el presente documento. El material fotoactivo puede ser una perovskita de haluro mixto.

El sustrato puede comprender además una capa de andamio mesoporoso, en donde dicho material fotoactivo está dispuesto en la capa de andamio mesoporoso, cuya capa de andamio mesoporoso comprende un material de andamio dieléctrico mesoporoso o un material de andamio de transporte de carga mesoporoso. La capa de andamio mesoporoso puede ser como se define en el presente documento. Por ejemplo, la capa de andamio mesoporoso puede comprender óxido de aluminio mesoporoso (alúmina) o dióxido de titanio (titania).

El sustrato puede comprender además una capa compacta de un semiconductor. El sustrato puede comprender además una capa compacta de un semiconductor, en donde la capa de andamio mesoporoso está dispuesta sobre dicha capa compacta. La capa compacta puede ser como se define en el presente documento. Por lo tanto, la capa compacta puede ser una capa compacta de un semiconductor de tipo n, por ejemplo, dióxido de titanio.

Típicamente, el sustrato comprende además una región de tipo n que comprende al menos una capa de un material de tipo n, o una región de tipo p que comprende al menos una capa de un material de tipo p, en donde dicho material fotoactivo está dispuesto en la región de tipo n o la región de tipo p. El material fotoactivo puede formar una heterounión plana con la región de tipo n o la región de tipo p sobre la que está dispuesto. La región de tipo n y la

región de tipo p pueden ser como se definen en el presente documento.

El sustrato típicamente comprende además un material de electrodo (que es un primer material de electrodo). El primer material de electrodo comprende preferentemente un óxido conductor transparente. El primer material de electrodo es típicamente un óxido conductor transparente. El óxido conductor transparente puede seleccionarse de ITO, FTO y AZO.

El sustrato puede comprender además un material de soporte, por ejemplo vidrio. Por lo tanto, el sustrato puede comprender una o más de las siguientes capas en el siguiente orden:

- A. un material de soporte, por ejemplo vidrio;
- B. un material de electrodo, por ejemplo un óxido conductor transparente;
- C. una capa compacta de un semiconductor de tipo n;
- D. una capa de andamio mesoporoso; y
- E. una capa de material fotoactivo.

El proceso para producir un dispositivo semiconductor típicamente comprende además (c) disponer un material de contraelectrodo en el componente para transportar carga. El material de contraelectrodo (un segundo material de electrodo) típicamente comprende un metal. Por ejemplo, el material del contraelectrodo puede ser un metal. El metal puede ser cualquier metal adecuado. El metal puede seleccionarse de plata, oro, cobre, aluminio, platino, paladio o tungsteno. Preferentemente, el material del contraelectrodo comprende plata u oro. El material del contraelectrodo puede desecharse por evaporación al vacío.

El dispositivo semiconductor producido por el proceso de la invención puede ser como se define anteriormente en el presente documento.

Dispositivo semiconductor

La invención también proporciona un dispositivo semiconductor que es obtenible mediante un proceso como se define en el presente documento. Típicamente, el dispositivo semiconductor es un dispositivo optoelectrónico y preferentemente un dispositivo fotovoltaico.

La invención se describirá adicionalmente en los Ejemplos que siguen.

Ejemplos

Métodos y materiales

Funcionalización de SWNT

Los nanotubos de carbono de pared única (SWNT) en polvo producidos por el proceso HiPCO (monóxido de carbono a alta presión) se adquirieron de Carbon Nanotechnologies Incorporated (CNI; ahora Unidym) con longitudes de 100-1000 nm y una distribución de diámetro intermedio de 0,8-1,2 nm. Las muestras usadas en este trabajo se compraron como tubos 'purificados' (<15 % en peso de impurezas de catalizador de hierro). 3,0 mg de rr-P3HT (Rieke Metals Inc., peso molecular promedio en peso, $P_m = 50\,000\text{ g mol}^{-1}$ y regioregularidad = 95 %) se disolvieron en 5,00 ml de clorobenceno y se sometieron a ultrasonidos en un baño ultrasónico durante 60 min. Se añadieron 2,5 mg de HiPCO SWNT purificados según se adquirieron a la solución de polímero disuelto y se trataron con una sonda ultrasónica durante 10 min. La mezcla se centrifugó posteriormente durante 8 min a 10.000 g para retirar los SWNT no funcionalizados y otras partículas carbonosas. El precipitado se descartó mientras se recuperaba el sobrenadante. Para retirar el exceso de polímero de acuerdo con la técnica de extracción con disolvente detallada por Schuettforth et al. (Schuettforth, T., Snaith, H. J., Nish, A. y Nicholas, R. J. Synthesis and spectroscopic characterization of solution processable highly ordered polythiophene-carbon nanotube nanohybrid structures. Nanotechnology 21, 25201 (2010)) se añadieron 15 ml de tolueno. La mezcla se calentó después suavemente durante 60 min para inducir la agregación de los SWNT funcionalizados. Los agregados se retiraron después por centrifugación (4 min a 16.000 g). Esta vez, el sobrenadante que contenía el exceso de polímero se descartó y el precipitado se recuperó y se redispersó en 5 ml de tolueno. Esta mezcla se sometió a ultrasonidos después durante 15 min en el baño ultrasónico para redissolver completamente los polímeros no envueltos. Después de someter a ultrasonidos, la mezcla se calentó suavemente durante 15 min para inducir la agregación y después se centrifugó durante 4 min a 16.000 g. El sobrenadante se descartó después. Este procedimiento desde baño de sometimiento a ultrasonidos hasta la centrifugación se repitió tres veces para retirar todo el exceso de polímero, lo que dio como resultado que el sobrenadante final fuera completamente transparente. El sedimento final consistió en 2,0 - 2,2 mg de nanotubos funcionalizados que se dispersaron en 16 ml de cloroformo. Inmediatamente antes del revestimiento rotativo, la solución de cloroformo se sometió a ultrasonidos con una sonda ultrasónica durante 2 minutos a baja intensidad (~ 10 % de amplitud) para romper grupos y haces.

Fabricación de células solares

Primero se limpió una varilla de vidrio con una capa de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) con detergente y agua desionizada, después con acetona e isopropanol. En lo sucesivo se trató durante 10 min en plasma O_2 . La capa compacta de TiO_2 aceptora de electrones se revistió por rotación a partir de una solución precursora basada en etanol y se sinterizó a 500 °C. El andamio mesoestructurado a baja temperatura se depositó en lo sucesivo mediante revestimiento por rotación a partir de una dispersión coloidal de nanopartículas de Al_2O_3 de 20 nm en isopropanol seguido de secado a 150 °C. Después de haber enfriado a temperatura ambiente, la capa de perovskita se fundió por rotación y se secó a 100 °C durante 45 min. Después de esta etapa, la capa de transporte de orificios se depositó por revestimiento por rotación. Para la doble estructura de SWNT y transportador de orificios orgánico (spiro-OMeTAD) o material aislante eléctrico (PMMA), primero, la capa SWNT se depositó dinámicamente mediante un revestimiento por rotación lento gota a gota (3000 rpm) de 200 μ l de una solución de SWNT funcionalizados en cloroformo. Esto se siguió inmediatamente de la deposición del transportador orgánico de agujeros (spiro-OMeTAD) o material aislante eléctrico (PMMA) también por revestimiento por rotación (2000 rpm, 2000 rpm/s). Los electrodos se depositaron a través de evaporación de 150 nm de Ag.

Mediciones de voltaje de corriente

Para medir el rendimiento de las células solares, se generó luz solar simulada AM 1,5 con un simulador solar ABET de clase AAB calibrado para proporcionar una AM 1,5 simulada, de entre 100 y 106,5 $mW\ cm^{-2}$ de irradiancia equivalente, usando una célula de referencia de silicio filtrada KG5 calibrada con NREL. El factor de desajuste se calculó ser 1,01 entre 300 y 900 nm, que está más allá del intervalo operativo tanto de la célula de referencia de silicio filtrada KG5 como de las células de prueba de perovskita. Las curvas de corriente-voltaje se registraron con un medidor de fuente (Keithley 2400, EE.UU.). Las células solares fueron enmascaradas con una abertura de metal que define el área activa (0,063 cm^2) de las células solares. Adicionalmente, retirando material activo entre píxeles individuales, se aseguraron contribuciones de un solo píxel. En el transcurso de la recalibración del simulador solar para reducir el factor de desajuste a 1,0, la intensidad se ajustó a 100 $mWcm^{-2}$. Los valores de eficiencia obtenidos previamente se han normalizado en consecuencia.

Espectroscopía de absorción fotoinducida

Los espectros de absorción fotoinducida (PIA, del inglés photoinduced absorption) se obtuvieron de estructuras de dispositivos completos con arquitecturas de capa de transporte de orificios variables. Estas muestras se excitaron con un láser de iones de argón con una longitud de onda de 515 nm con una fluencia máxima de 50 $mW\ cm^{-2}$ y se cortó a una frecuencia de 23 Hz. La sonda óptica tiene la forma de una bombilla halógena de luz blanca de aproximadamente 1 intensidad de sol. Después de pasar a través de la muestra, el haz de la sonda entra en un monocromador (SpectraPro-2300i, Acton Research Corporation) acoplado al diodo para la detección en el visible (PDA10A, Thorlabs) y en el NIR (ID-441-C, Acton Research Corporation). La adquisición se realiza mediante un amplificador de bloqueo bloqueado a la frecuencia de modulación de luz (SR830, Stanford Research Systems) y una tarjeta de adquisición NI USB-6008 (National Instruments). Un ordenador que ejecuta LabView (National Instruments) controla la configuración y registra los espectros. No se aplica tratamiento adicional a los datos.

Ejemplo de referencia 1: Composite CNT funcionalizado/transportador de orificios orgánico

Los inventores evaluaron si la adición de los SWNT funcionalizados a la capa de spiro-OMeTAD mejoró la conductividad del agujero. En la Tabla 1 se muestra la conductividad de un abanico de películas, donde se observó una conductividad lateral muy alta en la película SWNT limpia y una conductividad mejorada en la combinación spiro-OMeTAD SWNT, en comparación con la película de spiro-OMeTAD pura. No se añadieron dopantes a los resultados de spiro-OMeTAD en comparación con las películas de spiro-OMeTAD puras.

Tabla 1: Conductividad lateral de diferentes arquitecturas de capa de transporte de orificios.

Arquitectura HTL	Conductividad [S/cm]
spiro-OMeTAD (puro)	$2,1 \cdot 10^{-7}$
spiro-OMeTAD (tBP+Li-TFSI)	$6,1 \cdot 10^{-6}$
SWNT-spiro-OMeTAD (combinación)	$2,2 \cdot 10^{-6}$
SWNT (puros)	$4,6 \cdot 10^{-2}$

Se midió la conductividad lateral a través de películas de espiro-OMeTAD con la adición de SWNT, pero eso puede no necesariamente dar lugar a un rendimiento mejorado del dispositivo. Las características de voltaje de corriente para dispositivos que no emplean capa de transporte de orificios, spiro-OMeTAD puro y el compuesto SWNT-spiro-OMeTAD se muestran en la Figura 3.

El dispositivo sin capa de recogida tipo p, es decir, el contacto directo del electrodo colector de orificios con la

perovskita presenta características muy pobres, con fotocorriente de cortocircuito específicamente baja. Esto sugiere que el contacto metálico directo con la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ en la estructura MSSC, donde residen tanto electrones como orificios dentro de la perovskita, no es ventajoso. En cambio, en una arquitectura de dispositivo diferente en la cual el andamio para la perovskita está hecho de TiO_2 que acepta electrones en lugar de alúmina, puede usarse oro para la recogida directa de orificios. Esto se debe presumiblemente a la rápida transferencia de electrones al TiO_2 mesoporoso que compite más favorablemente que la transferencia de electrones al electrodo de oro en esa configuración. Sin embargo, en los dispositivos de los presentes inventores, es probable que se produzca una transferencia de electrones desde la perovskita al electrodo metálico, constituyendo una vía de recombinación. Por lo tanto, se observa una mejora significativa cuando se usa spiro-OMeTAD sin dopar como capa de recolección de orificios, que a pesar de la baja conductividad en la película spiro-OMeTAD, todavía puede administrar un dispositivo con hasta 13 mAcm^{-2} de fotocorriente, pero solo un 4,1 % de eficiencia debido a un bajo voltaje y factor de carga. La dispersión de P3HT/SWNT en la capa spiro-OMeTAD aumenta significativamente la fotocorriente extraída, así como factor de carga y voltaje de circuito abierto. Esta mejora de los parámetros de rendimiento resulta en más del doble de la eficiencia al 10,0 %. Los nanotubos dispersados aleatoriamente parecen mejorar notablemente el transporte de carga a través de la capa spiro-OMeTAD, aunque con un factor de carga de solo 0,54, la célula solar permanece limitada por la resistencia en serie. Esto está en línea con la conductividad mucho más baja de la película de combinación en sí, en comparación con la película P3HT/SWNT pura. Esto indica que su conductividad puede ser aún un factor limitante. Se sospecha que los nanotubos en esta configuración no pueden formar efectivamente una red de percolación estrechamente interconectada.

Como se muestra en la Figura 3 y la Tabla 2 a continuación, la presencia de spiro-OMeTAD como capa de transporte de orificios (HTL) da lugar a una mejora significativa en la eficiencia en comparación con el dispositivo sin HTL. Los SWNT dispersantes en la capa spiro-OMeTAD mejoran aún más las características de JV. Sin embargo, la mayor mejora se logra mediante la deposición secuencial de SWNT y spiro-OMeTAD, lo que da como resultado una estructura HTL estratificada.

Tabla 2: parámetros de rendimiento de dispositivos con diferentes capas de transporte de orificios. Estos incluyen dos enfoques para incorporar SWNT en la capa spiro-OMeTAD y dos estructuras de control.

Arquitectura HTL	J_{sc} [mA/cm^2]	V_{oc} [V]	FF	PCE [%]
sin HTL	2,4	0,68	0,53	0,8 ^{a)}
spiro-OMeTAD	13,1	0,88	0,38	4,1 ^{a)}
SWNT-spiro-OMeTAD (combinación)	12,4	0,97	0,54	10,0 ^{b)}
SWNT-spiro-OMeTAD	20,2	1,00	0,69	13,9 ^{b)}
a) obtenido bajo AM 1,5 simulada, de $106,5 \text{ mW/cm}^2$ de irradiancia equivalente				
b) obtenido bajo AM 1,5 simulada, de $100,0 \text{ mW/cm}^2$ de irradiancia equivalente				

Basándose en este descubrimiento, un segundo enfoque en el cual SWNT y spiro-OMeTAD se revistieron por rotación cuando se probaron dos capas secuenciales: la deposición inicial de los SWNT por sí sola garantiza que los nanotubos formen una red densamente interconectada con una interfaz directa con la capa de perovskita que permite la transferencia directa de orificios. La Figura 2 muestra una micrografía electrónica de barrido de una vista superior de una capa SWNT desnuda que muestra la gruesa estructura de tipo malla de esta capa. El posterior revestimiento y relleno con spiro-OMeTAD permite el contacto del conductor de orificios con la perovskita y puede facilitar la transferencia directa adicional de orificios al electrodo.

En la Figura 1 se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB) de una sección transversal representativa del dispositivo. Los haces de SWNT son evidentes protruyendo de la interfaz entre la capa de Al_2O_3 -perovskita y spiro-OMeTAD. Parece que spiro-OMeTAD se infiltra fácilmente en la capa SWNT llenando las aberturas y espacios de la capa de nanotubos en forma de malla, debido a sus excelentes propiedades de llenado de poros y buena humectabilidad tras revestir esta superficie. Sin embargo, hay claramente una estratificación, con una densidad de SWNT mucho mayor cerca de la superficie de la perovskita, lo que podría perjudicar la percolación vertical del orificio a través de los SWNT al electrodo que acepta orificios. Además, el contacto directo entre perovskita y SWNT de tipo metálico puede constituir sitios de recombinación como se estudió anteriormente. No obstante, en la figura 3 se muestran las características de voltaje de corriente de un dispositivo con una capa de composite de SWNT-spiro-OMeTAD estratificada revestida secuencialmente. La célula solar exhibe buenas propiedades, con indicación mínima de recombinación o pérdidas de resistencia en serie, y produce una eficiencia de conversión de energía del 13,9 %.

La uniformidad y la suavidad de la película SWNT parecen ser un aspecto importante para el rendimiento del dispositivo en este enfoque. La formación de haces y agrupaciones mesoscópicas de SWNT se correlacionan con un rendimiento reducido del dispositivo y la consistencia del lote. Se ha descubierto que la forma más eficaz de depositar SWNT para formar una capa uniforme era realizar un "revestimiento por rotación dinámica", como se describió anteriormente en la sección de métodos y materiales. El hecho de que los dispositivos funcionen tan bien

indica que el contacto directo de los SWNT envueltos con P3HT con la superficie de perovskita no introduce una vía de recombinación electrónica no deseada. De la resistencia en serie reducida en los dispositivos, puede inferirse que los SWNT sobresalen a través del spiro-OMeTAD con la suficiente frecuencia como para hacer suficiente contacto con el electrodo colector de orificios (Au/Ag). Sin embargo, no está claro si la transferencia de carga se produce entre los nanotubos y el spiro-OMeTAD, y en qué medida los SWNT transfieren orificios directamente al electrodo.

Para determinar el mecanismo de funcionamiento, se realizó espectroscopía de absorción fotoinducida (PIA). La PIA es una técnica de onda casi continua (CW), que es útil para sondear la firma óptica de las especies fotogeneradas. Si los SWNT envueltos en spiro-OMeTAD y P3HT exhiben diferentes firmas ópticas cuando se oxidan, puede usarse PIA para determinar si los orificios residen en cualquiera de los componentes o en ambos. El espectro PIA de un dispositivo con spiro-OMeTAD HTL sin dopar se muestra en la figura 4. La característica amplia a -1300 nm es característica de la presencia de agujeros en spiro-OMeTAD (es decir, su estado oxidado). Para la estructura estratificada SWNT-spiro-OMeTAD, la amplia característica del espiro-OMeTAD oxidado se debilita y parece superponerse con una segunda característica de longitud de onda más larga centrada alrededor de 1450 nm. Esto sugiere una población de orificios más pequeña o de vida más corta en el spiro-OMeTAD con la presencia de SWNT. Para aislar las características específicas de los SWNT en los espectros de PIA, las mediciones de PIA se llevaron a cabo en dispositivos con películas SWNT puras en lugar de spiro-OMeTAD. El espectro PIA resultante se muestra en la Figura 5 junto con el espectro de absorción de una película SWNT sobre vidrio. El espectro de absorción tiene los picos de absorción característicos asociados a las transiciones E_{11} de SWNT de tipo s de acuerdo con su quiralidad. En el espectro PIA, se observan una serie de características de fotoblanqueo (PB, del inglés photobleaching), que coinciden perfectamente con el blanqueo de la absorción del estado fundamental de los SWNT. La característica de absorción de PIA más allá del infrarrojo es lo más probablemente la absorción de los SWNT o electrones oxidados en la capa de TiO_2 que acepta electrones en el lado adyacente de la película de perovskita. Las características espectrales se confirmaron dopando químicamente los SWNT en solución. La diferencia espectral entre los SWNT no dopados y oxidados reveló un espectro muy similar al espectro PIA.

Ejemplo 1 - CNT funcionalizados incrustados en una matriz eléctricamente aislante

Dado que las mediciones de PIA indicaron que los SWNT funcionalizados pueden actuar como un aceptador de orificios por derecho propio, los inventores exploraron la posibilidad de omitir el conductor de orificios orgánico por completo y usar solo una capa de SWNT funcionalizados para la extracción de orificios. La curva JV de un dispositivo tal se muestra en la Figura 6. La fotocorriente extraída es notablemente alta, lo que indica que se produce una transferencia de orificios extremadamente eficiente a través de los nanotubos, a pesar de su área de contacto relativamente baja con la perovskita. El bajo factor de carga y el voltaje surgen probablemente de las pérdidas de recombinación debido al contacto directo del electrodo metálico con la perovskita, a través de los espacios entre la "malla" de SWNT. Aun así, el dispositivo aún ofrece una impresionante eficiencia de conversión de energía del 7,4 %.

Tabla 3: *parámetros de rendimiento de células solares con solo SWNT como transportador de orificios*

Arquitectura HTL	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	PCE [%] ^{a)}
solo SWNT (HiPCO)	20,8	0,85	0,42	7,4
SWNT(HiPCO)-PMMA	21,5	1,04	0,63	14,2
SWNT(CG200)-PMMA	22,7	1,02	0,66	15,3
a) obtenido bajo AM 1,5 simulada, de 100,0 mW/cm ² de irradiancia equivalente				

La alta fotocorriente extraída parecía indicar que la contribución de spiro-OMeTAD a la transferencia de carga en la estructura estratificada de HTL es solo menor o no necesaria. El papel de spiro-OMeTAD puede ser simplemente llenar los espacios entre los SWNT para evitar que el electrodo metálico entre en contacto directo con la perovskita. El spiro-OMeTAD fue reemplazado por un polímero electrónico y ópticamente inerte, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), y los dispositivos se construyeron con películas de SWNT-PMMA secuenciales. La arquitectura esquemática de dicho dispositivo se muestra en la Figura 12. Debido a que el PMMA no es un polímero conjugado con π , no puede soportar el transporte de carga. La curva de corriente-voltaje resultante del dispositivo SWNT-PMMA (estratificado) mejor funcionalizado se muestra en la Figura 6, que exhibe una alta eficiencia de conversión de energía del 14,2 %. En este dispositivo, los SWNT funcionalizados se produjeron por el proceso HiPCO (monóxido de carbono a alta presión), produciendo una relación de 2:1 de semiconductores a nanotubos metálicos.

Se descubrió que la presencia de especies metálicas entre los nanohíbridos P3HT/SWNT no introduce pérdidas de recombinación significativas, y dado que la conductividad del orificio del HTL es uno de los factores cruciales para la recogida eficiente de la carga, se probaron dispositivos adicionales con un segundo tipo de SWNT enriquecidos metálicos (CoMoCAT, CG200). Las especies de SWNT más conductoras condujeron a una mejora adicional en el rendimiento de las células solares al aumentar la fotocorriente extraída, rindiendo de esta manera una eficiencia de conversión de energía de hasta el 15,3 % (Figura 13, Tabla 4 a continuación). Es evidente que los CNT

funcionalizados con un polímero semiconductor son altamente eficientes en la transferencia selectiva de cargas desde la capa de perovskita fotoactiva al electrodo. Sorprendentemente, colocar los CNT funcionalizados dentro de una matriz eléctricamente aislante produce un componente muy eficaz para transportar carga.

5 **Tabla 4: parámetros de rendimiento de dispositivos que comprenden diferentes materiales de transporte de orificios**

Arquitectura HTL	J _{sc}	V _{oc} [V]	FF	PCE
solo P3HT/SWNT (HiPCO)	20,8	0,85	0,42	7,4
P3HT/SWNT(HiPCO)-PMMA	21,5	1,04	0,63	14,2
P3HT/SWNT(CG200)-PMMA	22,7	1,02	0,66	15,3
a) obtenido bajo AM 1,5 simulada, de 100,0 mW/cm ² de irradiancia equivalente				

Ejemplo 2 - Estabilidad térmica del componente para el transporte de carga

Los dispositivos fotovoltaicos que comprenden una capa de transporte de carga que comprende un compuesto de poli(metacrilato de metilo) (PMMA)/SWNT funcionalizado o un compuesto de policarbonato (PC)/SWNT funcionalizado se fabricaron mediante los métodos descritos anteriormente. Aunque que el PMMA no es muy estable a temperaturas por encima de 100 °C, se investigó el policarbonato polimérico (PC) mucho más robusto y se descubrió que también era una matriz inerte encapsulante adecuada con la ventaja de ser térmicamente estable hasta 155 °C.

Los dispositivos que comprenden estas matrices inertes eléctricamente aislantes se calentaron en una placa caliente a 80 °C durante 96 horas. Se descubrió que ambos dispositivos eran térmicamente estables durante este período y tenían una eficiencia de conversión de energía máxima del 14,3 %. Las características de voltaje de corriente del dispositivo que comprende una matriz de policarbonato se muestran en la Figura 7. Las características de este dispositivo son: J_{sc} = 19,8 mAcm⁻²; V_{oc} = 1,03 V; FF = 0,70; y PCE = 14,3 %.

El compuesto de polímero SWNT como capa de transporte de orificios en las células solares de perovskita es superior a los materiales de transporte de orificios convencionales con respecto a la estabilidad térmica.

Para comparar dispositivos que comprenden capas conocidas de transporte de orificios con los dispositivos de acuerdo con la invención, los dispositivos se fabricaron con los siguientes materiales de transporte de orificios: spiro-OMeTAD (+ Li-TFSI + *terc*-butilpiridina); politrilaminas (PTAA) (+ Li-TFSI + *terc*-butilpiridina); y poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) (+ Li-TFSI + *terc*-butilpiridina). Estos dispositivos se colocaron en una placa caliente durante 96 h a 80 °C (de la misma manera que los dispositivos de PMMA y PC de acuerdo con la invención) para probar las propiedades de encapsulación de la capa de transporte de orificios. Visualmente las películas con spiro-OMeTAD, PTAA y P3HT se habían degradado significativamente, mientras que las películas con SWNT-PMMA y SWNT-PC como capa de transporte de orificios no mostraron signos de degradación (Figura 8 y Figura 9). La degradación de la capa de perovskita se correlacionó con un cambio de su característica de absorción. La absorción típica en el intervalo visible de 750 nm a 500 nm se desvanece gradualmente para dispositivos con Li-spiro-OMeTAD, P3HT o PTAA como capa de transporte de orificios, pero permanece sin cambios para un dispositivo encapsulado por una estructura de transporte de orificios que consiste en SWNT funcionalizados y una matriz de PMMA (Figura 10). La degradación de los dispositivos con Li-spiro-OMeTAD, P3HT y PTAA se ilustran adicionalmente mediante mediciones de difracción de rayos X (XRD). La comparación del espectro XRD antes y después de 96 h de exposición al calor a 80 °C, muestra que el material ha perdido los rasgos de difracción característicos de CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x y ahora exhibe los rasgos asociados a PbI₂ (Figura 11). En cambio, el espectro XRD del dispositivo con la estructura de composite SWNT-PMMA no muestra cambios antes y después de la exposición al calor. Se descubrió en consecuencia que los dispositivos con spiro-OMeTAD, PTAA o P3HT dejaron de funcionar como células solares eficientes después de la degradación térmica. En cambio, como se ha descrito anteriormente, los dispositivos con SWNT funcionalizado/composites de polímeros aislantes como capas de transporte de orificios estaban funcionando completamente con una eficiencia máxima del 14,3 % y muestran un comportamiento de lote muy estable (Figura 14).

Se proporciona evidencia adicional de una mayor estabilidad térmica de las células solares de perovskita que emplean componentes transportadores de orificios de polímero aislante SWNT midiendo el rendimiento de la célula solar cuando funcionan a temperaturas más altas (Figura 15). La dependencia térmica del rendimiento del dispositivo se probó con una cámara de muestra personalizada, que se calentó externamente colocándolo en una placa calefactora. La temperatura se midió en la superficie del dispositivo con un termómetro IR. Antes de medir el rendimiento fotovoltaico de los dispositivos bajo luz solar simulada, se mantuvieron en cada punto de temperatura durante 20 minutos para dejarlos equilibrar. El rendimiento de los dispositivos se midió en el intervalo de temperatura entre 25 °C y 100 °C.

Si bien el rendimiento disminuye para los dispositivos fabricados con componentes de transporte de orificios SWNT-PMMA y SWNT-PC, la disminución del rendimiento es pequeña y las células solares recuperan su rendimiento

original después del ciclo térmico. Para dispositivos que emplean Li-spiro-OMeTAD, P3HT y PTAA como transportadores de orificios, la degradación es mucho más pronunciada y provoca daños irreversibles en los dispositivos, que, en consecuencia, no se recuperan después de haberse enfriado a temperatura ambiente. En cambio, los dispositivos con matrices de polímero SWNT siguen funcionando después de haber sido medidos a temperaturas de hasta 100 °C.

Ejemplo 3 - Resistencia al agua del componente para el transporte de carga

Los dispositivos fotovoltaicos que comprenden una capa de transporte de carga que comprende un compuesto de poli(metacrilato de metilo) (PMMA)/SWNT funcionalizado o un compuesto de policarbonato (PC)/SWNT funcionalizado se fabricaron mediante los métodos descritos anteriormente. Para probar la resistencia al agua del componente de transporte de orificios encapsulante, los dispositivos completos se colocaron directamente dentro de una corriente de agua corriente. Se midió el rendimiento fotovoltaico de un dispositivo que comprende un componente de transporte de orificios SWNT-PC antes y después de haber estado expuesto al agua corriente durante 60 s (Figura 16). El rendimiento no cambia significativamente (como se muestra en la Tabla 5 a continuación) lo cual es evidencia de la resistencia al agua de esta estructura.

Tabla 5: *parámetros de rendimiento de dispositivos que comprenden diferentes materiales de transporte de orificios*

P3HT/SWNT-PC	J _{sc}	V _{oc} [V]	FF	PCE [%]
Antes de la exposición al agua	22,6	0,94	0,6	12,9
Después de la exposición al agua	22,9	0,94	0,6	12,7

El compuesto de polímero SWNT como capa de transporte de orificios en las células solares de perovskita es superior a los materiales de transporte de orificios convencionales con respecto a la estabilidad al agua.

El trabajo que da lugar a esta invención ha recibido financiación del Séptimo Acuerdo Marco de la Comunidad Europea (FP7/2007-2013) con el acuerdo de subvención n.º 279881.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo fotovoltaico que comprende un componente para transportar carga, cuyo componente comprende una matriz eléctricamente aislante y, dispuesto en dicha matriz, nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor.
2. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 1 en donde los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor se dispersan dentro de la matriz eléctricamente aislante, y preferentemente se dispersan aleatoriamente dentro de la matriz eléctricamente aislante, y más preferentemente se dispersan aleatoriamente dentro de una región o subcapa de la matriz eléctricamente aislante, o dentro del conjunto de la matriz eléctricamente aislante.
3. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en donde la matriz eléctricamente aislante comprende un material orgánico eléctricamente aislante, o un material dieléctrico inorgánico, preferentemente comprende un polímero orgánico eléctricamente aislante y más preferentemente comprende un poli(acrilato), un poli(metacrilato), un alcohol polivinílico, un poliestireno, un polibutirato, una poliimida o un policarbonato.
4. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde dichos nanotubos de carbono están revestidos al menos en parte con el polímero semiconductor y preferentemente están envueltos en el polímero semiconductor.
5. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero semiconductor es un polímero conjugado y/o un polímero de transporte de orificios, y preferentemente comprende un politiofeno, tales como poli(3-hexiltiofeno), poli(3-octiltiofeno) o poli(3-dodeciltiofeno); un polifluoreno, tales como poli(9,9-dioctofluoreno), poli(9,9-di-n-octilfluoreno-alt-benzotiadiazol) o poli(indenofluoreno); o un poli(fenilen vinileno).
6. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el componente para transportar carga es una capa de transporte de carga, y preferentemente en donde dicha capa de transporte de carga comprende una primera subcapa en contacto con una segunda subcapa, en donde tanto la primera subcapa como la segunda subcapa comprenden dicha matriz eléctricamente aislante y, dispuestos en dicha matriz eléctricamente aislante, dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor, en donde la concentración de los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor es mayor en la primera subcapa que en la segunda subcapa.
7. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 6- que comprende una región fotoactiva dispuesta entre un primer electrodo y un segundo electrodo, cuya región fotoactiva comprende dicha capa de transporte de carga y un material fotoactivo y preferentemente en donde el material fotoactivo está en contacto con dicha capa de transporte de carga.
8. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 7 en donde la región fotoactiva comprende:
 - (a) dicha capa de transporte de carga;
 - (b) dicho material fotoactivo; y
 - (c) una capa de andamio mesoporosa, que comprende un material de andamio dieléctrico mesoporoso o un material de andamio de transporte de carga mesoporoso,
 en donde el material fotoactivo está dispuesto entre dicha capa de transporte de carga y la capa del andamio mesoporoso y preferentemente en donde el material fotoactivo está dispuesto en los poros de la capa del andamio mesoporoso.
9. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 8 en donde la región fotoactiva comprende:
 - (a) una región de tipo n que comprende al menos una capa de un material de tipo n;
 - (b) una región de tipo p que comprende al menos una capa de un material de tipo p; y, dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:
 - (c) una capa del material fotoactivo,
 en donde dicha capa de transporte de carga es una capa de un material de tipo p en dicha región de tipo p o una capa de un material de tipo n en dicha región de tipo n y preferentemente en donde dicha capa de transporte de carga es una capa de material de tipo p en dicha región de tipo p.
10. Un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 9 en donde la capa del material fotoactivo forma una heterounión plana con la región de tipo n o la región de tipo p, o en donde la capa del material fotoactivo forma una

primera heterounión plana con la región de tipo n y una segunda heterounión plana con la región de tipo p.

11. Un proceso para producir un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 1, cuyo dispositivo fotovoltaico comprende un componente para transportar carga, cuyo componente comprende una matriz eléctricamente aislante y, dispuesto en dicha matriz, nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor, cuyo proceso comprende:

- (a) proporcionar un sustrato y, dispuestos sobre una superficie del sustrato, nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor; y
- (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor.

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11 que comprende:

- (a) disponer dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor en la superficie del sustrato; y
- (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor.

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12 que comprende además producir los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor al:

- (i) preparar una composición que comprende nanotubos de carbono, un disolvente y, disuelto en el solvente, dicho polímero semiconductor;
- (ii) agitar la composición, opcionalmente sometiendo a ultrasonidos la composición;
- (iii) separar el material sólido de la composición, cuyo material sólido comprende nanotubos de carbono no funcionalizados y partículas carbonosas, y recuperar el sobrenadante;
- (iv) tratar el sobrenadante para inducir la agregación de nanotubos de carbono funcionalizados con el polímero semiconductor, opcionalmente calentando el sobrenadante y/o añadiendo un disolvente adicional al sobrenadante;
- (v) recuperar los nanotubos de carbono agregados funcionalizados con el polímero semiconductor;
- (vi) lavar los nanotubos de carbono funcionalizados con el polímero semiconductor con un disolvente, para retirar cualquier polímero semiconductor libre;
- (vii) recuperar los nanotubos de carbono funcionalizados con el polímero semiconductor; y
- (viii) opcionalmente repetir (vi) y (vii).

14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 en donde la matriz eléctricamente aislante es como se define en la reivindicación 3 y los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor son como se definen en la reivindicación 4 o la reivindicación 5.

15. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 en donde la matriz eléctricamente aislante comprende un polímero orgánico eléctricamente aislante y la etapa de (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor comprende:

- (b1) disponer sobre dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor una composición que comprende uno o más monómeros adecuados para producir un polímero orgánico eléctricamente aislante; y
- (b2) polimerizar dichos monómeros, y de ese modo producir dicho polímero orgánico eléctricamente aislante.

16. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 en donde la matriz eléctricamente aislante comprende un polímero orgánico eléctricamente aislante y la etapa de (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor comprende:

(b1) disponer sobre dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor una composición que comprende un precursor no curado para un polímero orgánico eléctricamente aislante; y (b2) curar dicha composición y de ese modo producir dicho polímero orgánico eléctricamente aislante.

17. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16 en donde la etapa de (b) disponer una matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor comprende:

- disponer la matriz eléctricamente aislante sobre los nanotubos de carbono para formar una primera subcapa, cuya primera subcapa comprende dicha matriz eléctricamente aislante y, dispuestos en dicha matriz eléctricamente aislante a una primera concentración, dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor; y
- continuar disponiendo la matriz eléctricamente aislante para formar una segunda subcapa sobre la primera

subcapa, en donde la segunda subcapa comprende dicha matriz eléctricamente aislante y, dispuestos en dicha matriz eléctricamente aislante a una segunda concentración, dichos nanotubos de carbono funcionalizados con un polímero semiconductor,

- 5 en donde la segunda concentración es menor que la primera concentración.

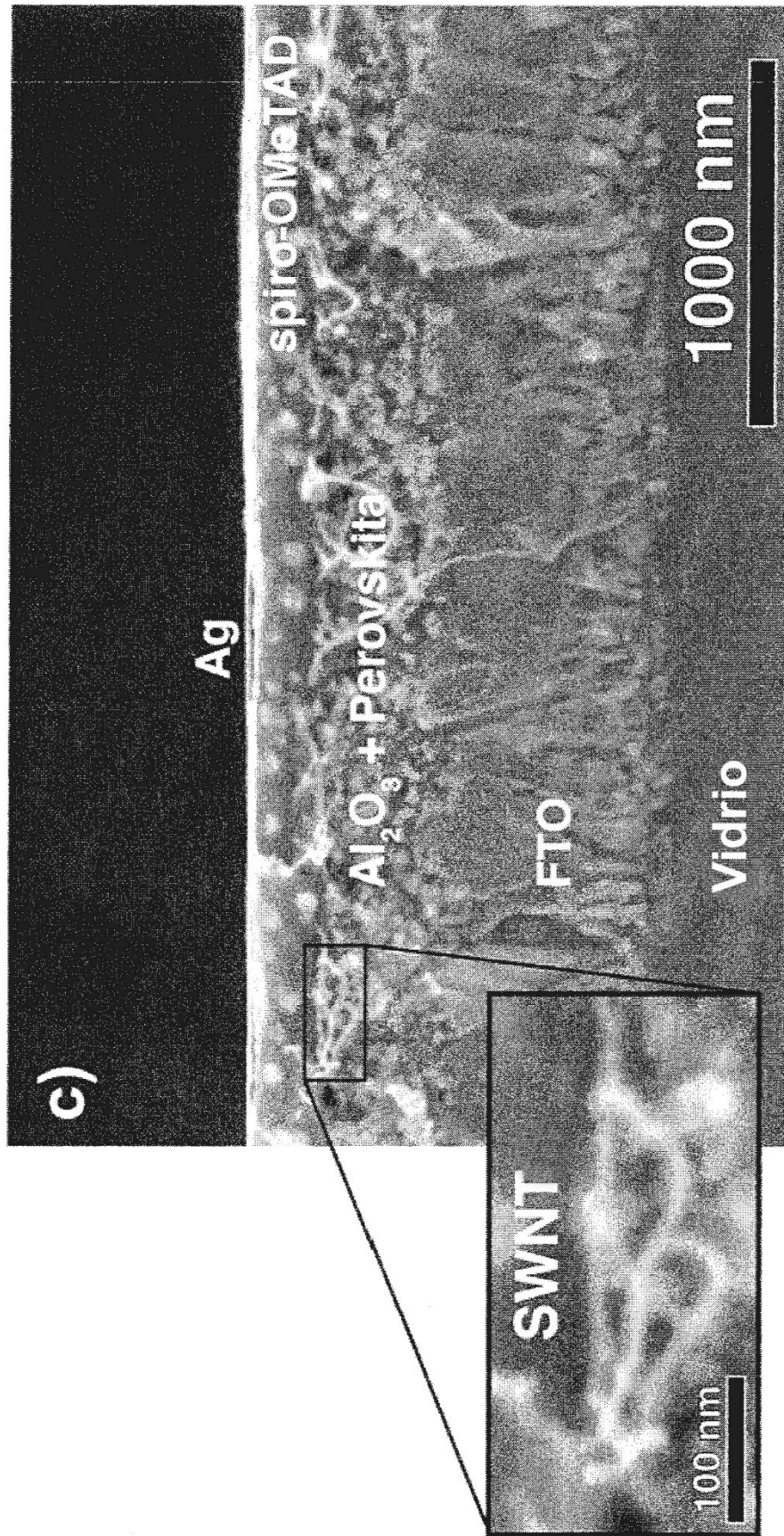


Fig. 1

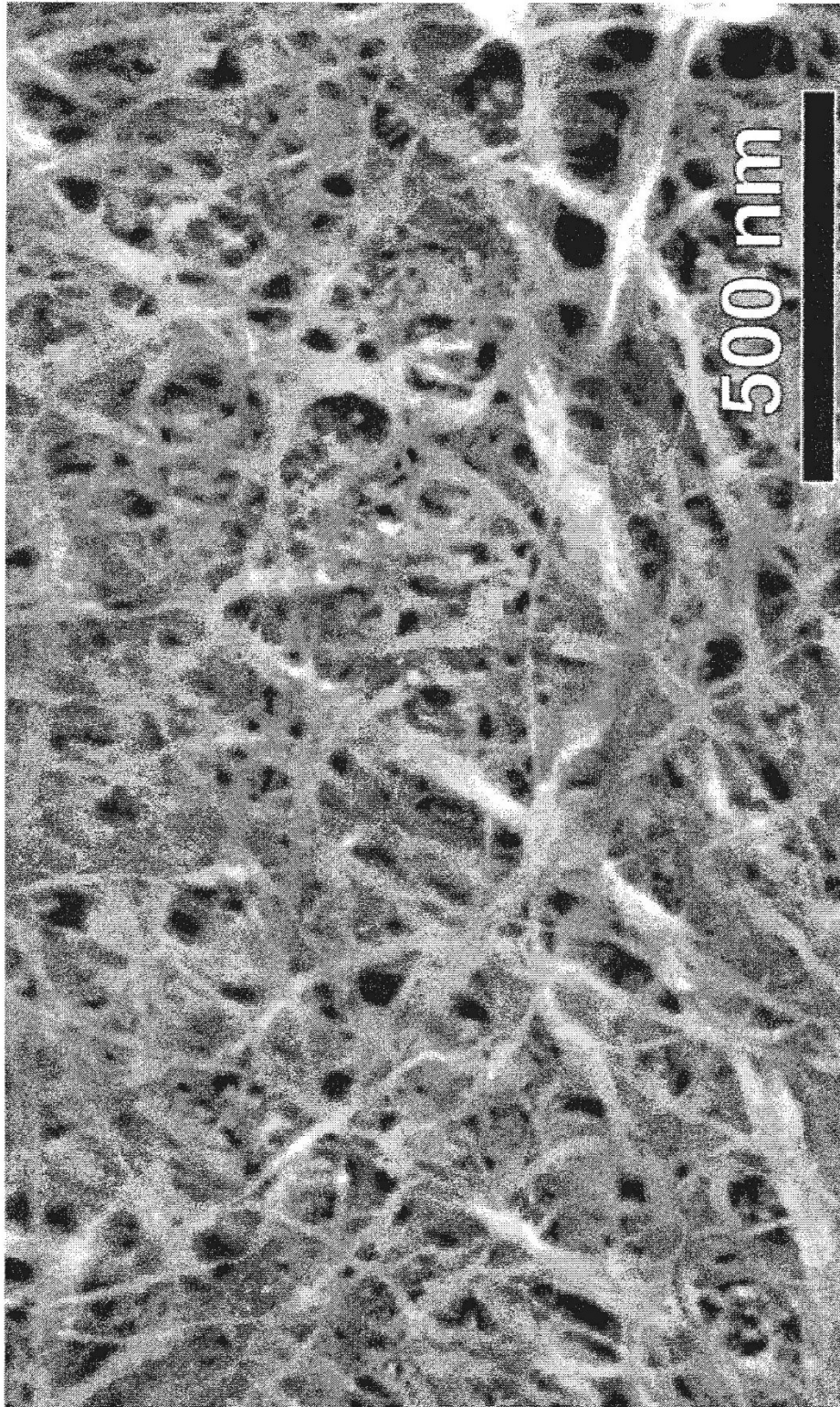


Fig. 2

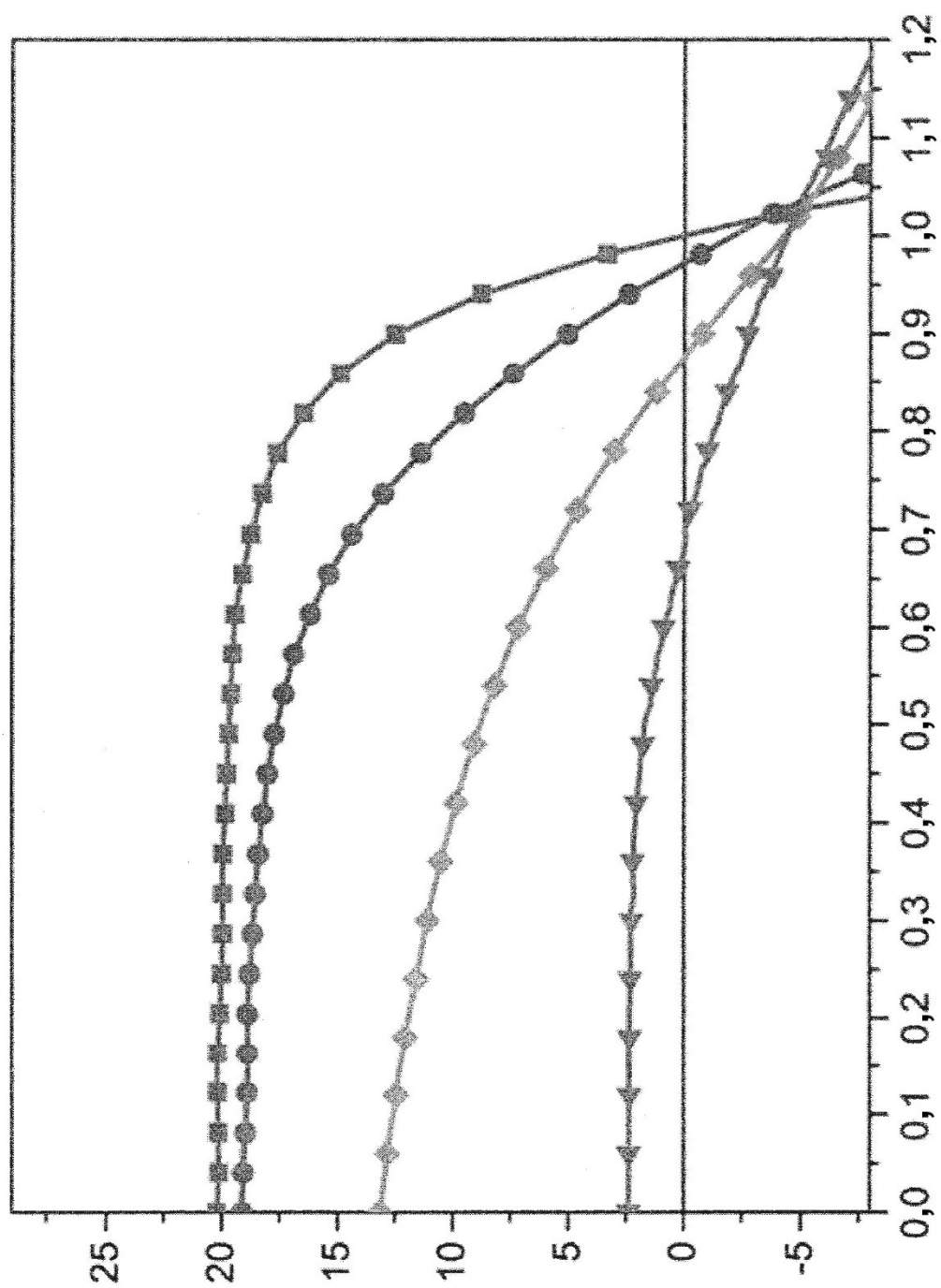


Fig. 3

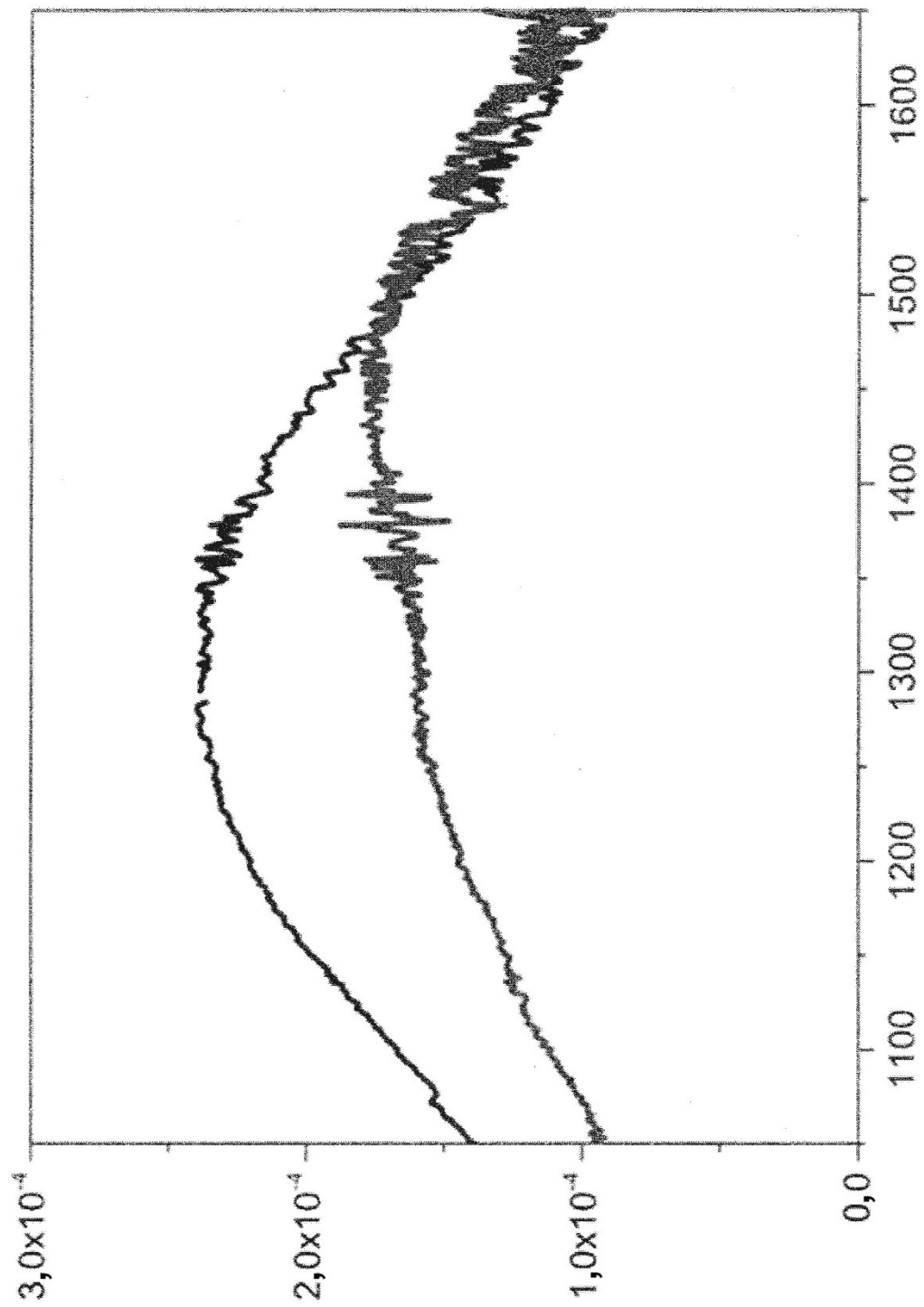


Fig. 4

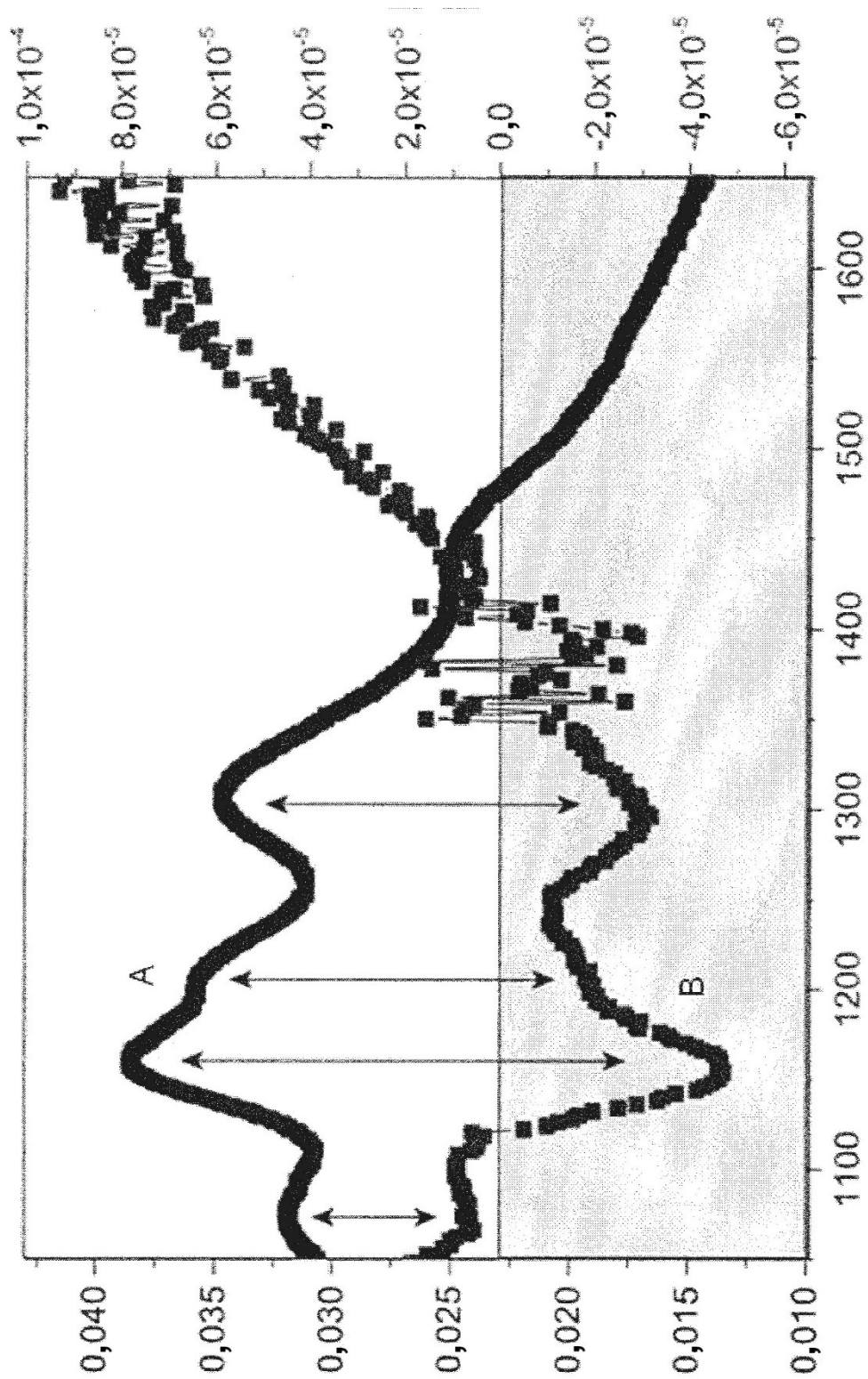


Fig. 5

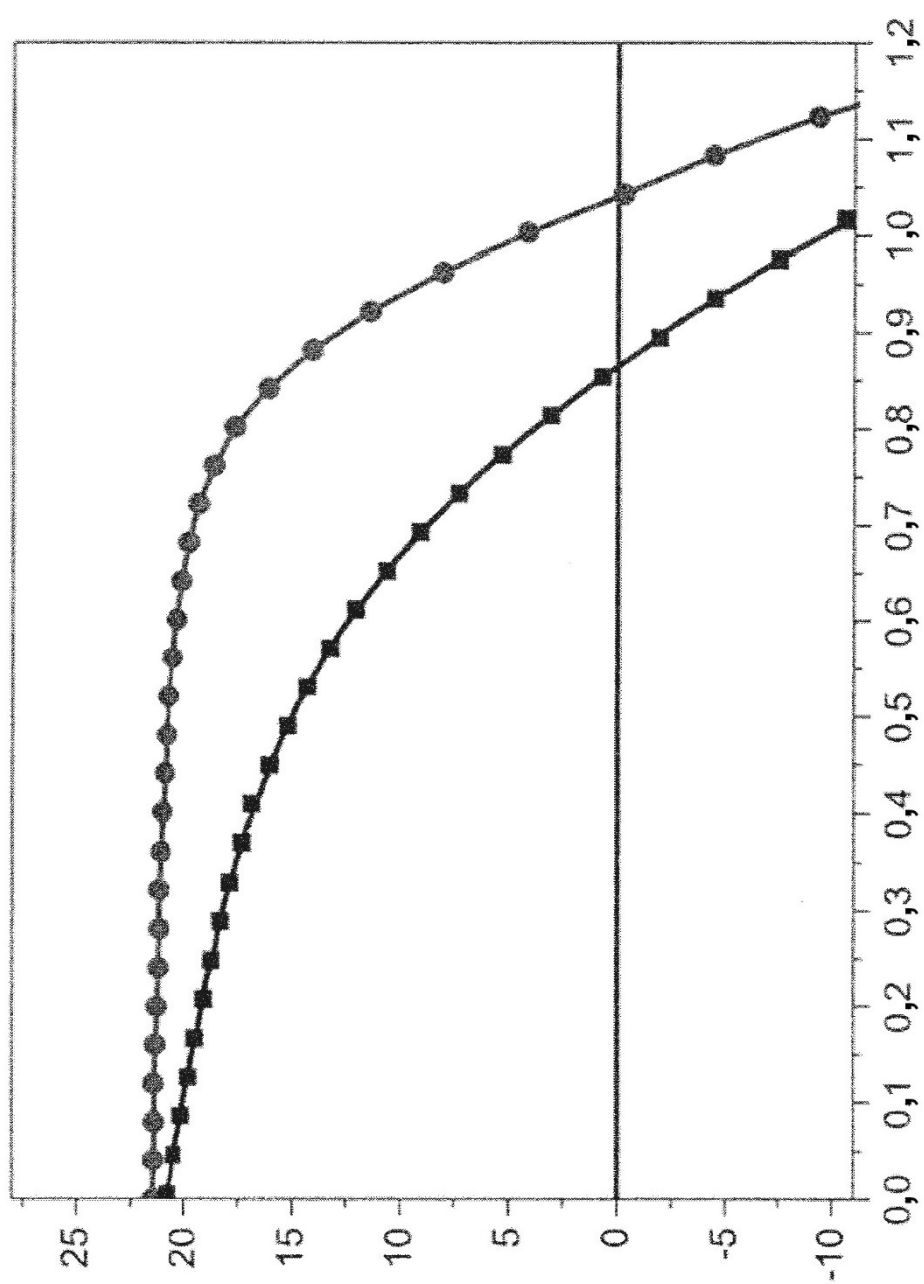


Fig. 6

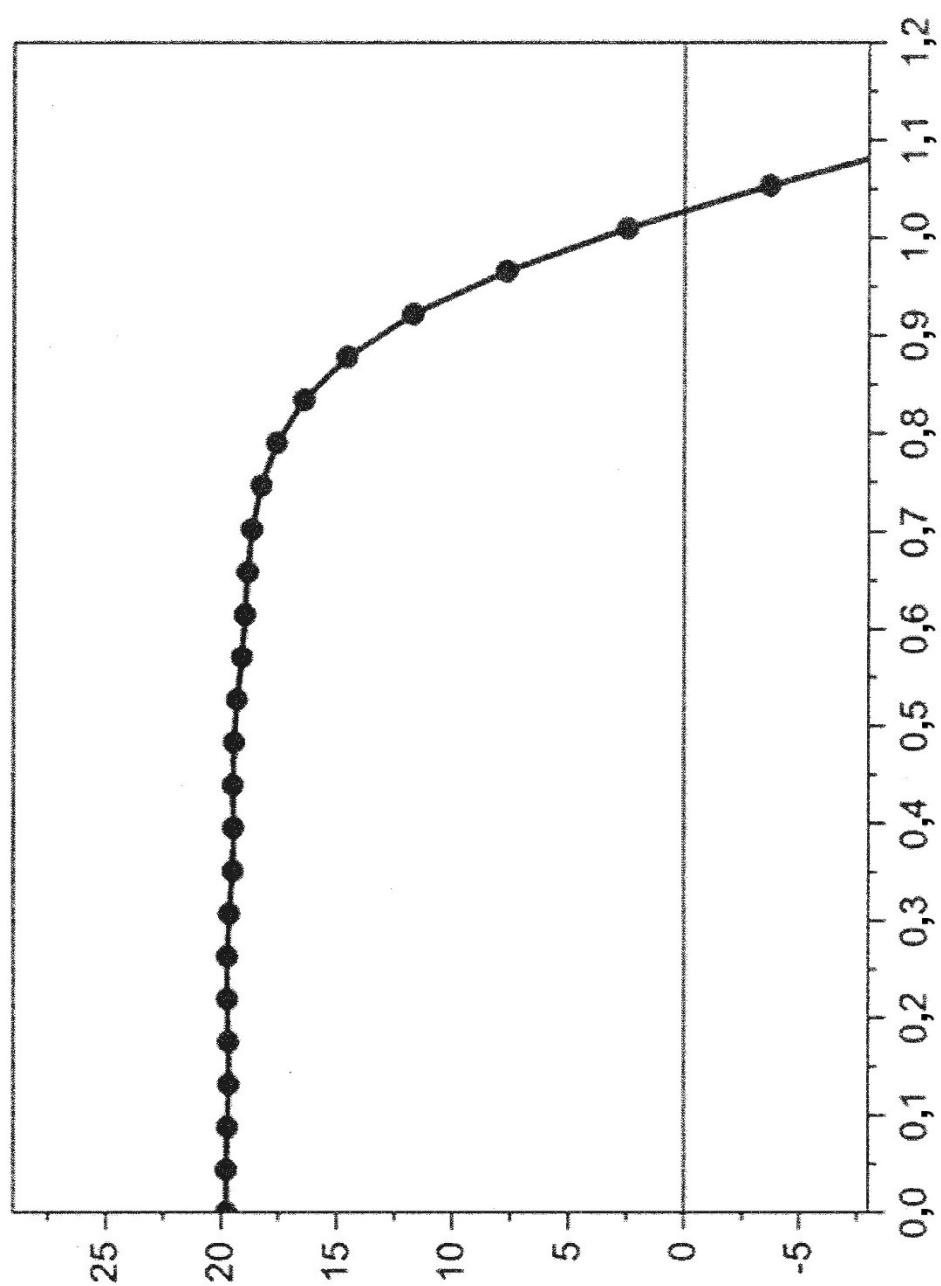


Fig. 7

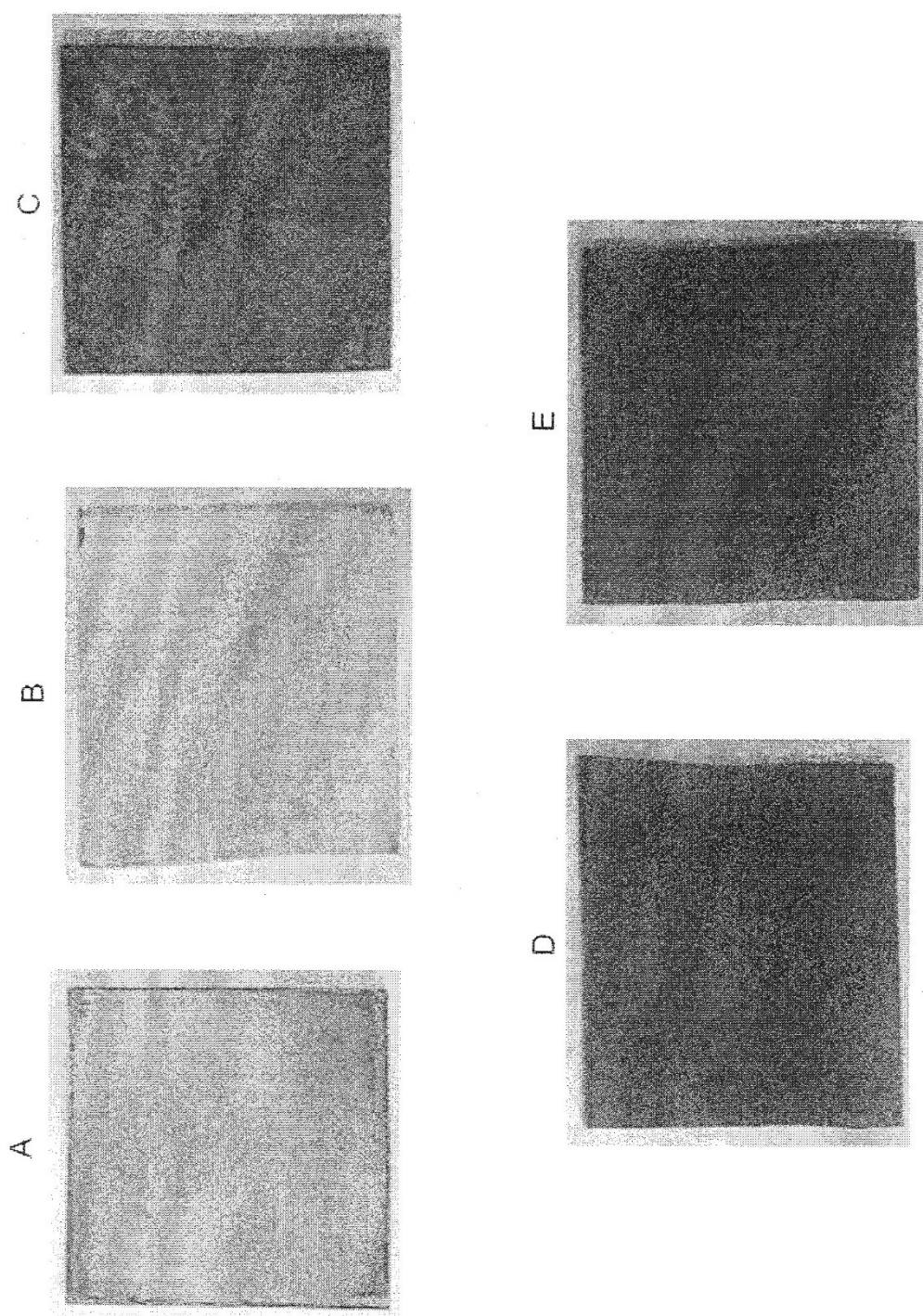


Fig. 8

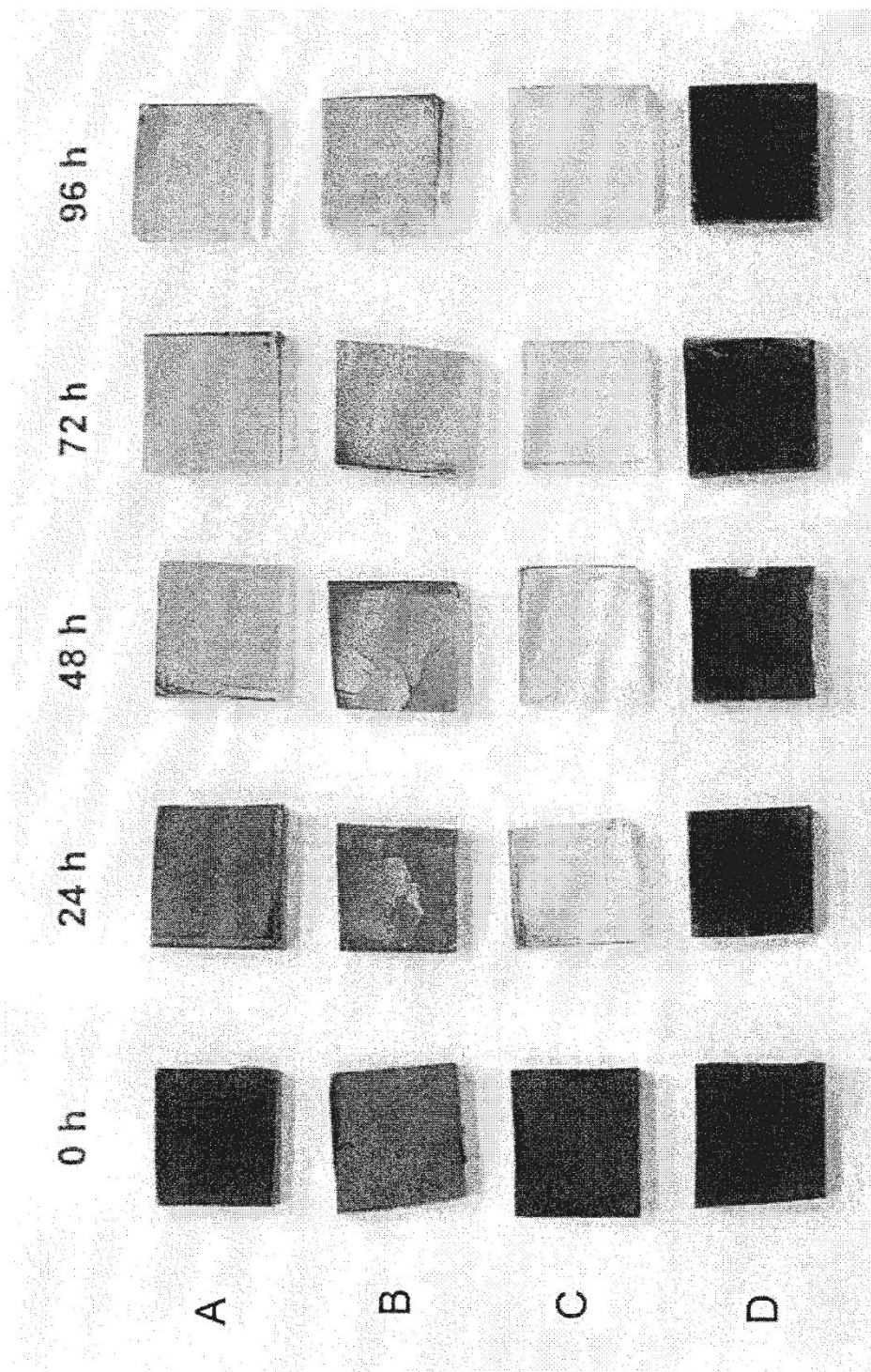


Fig. 9

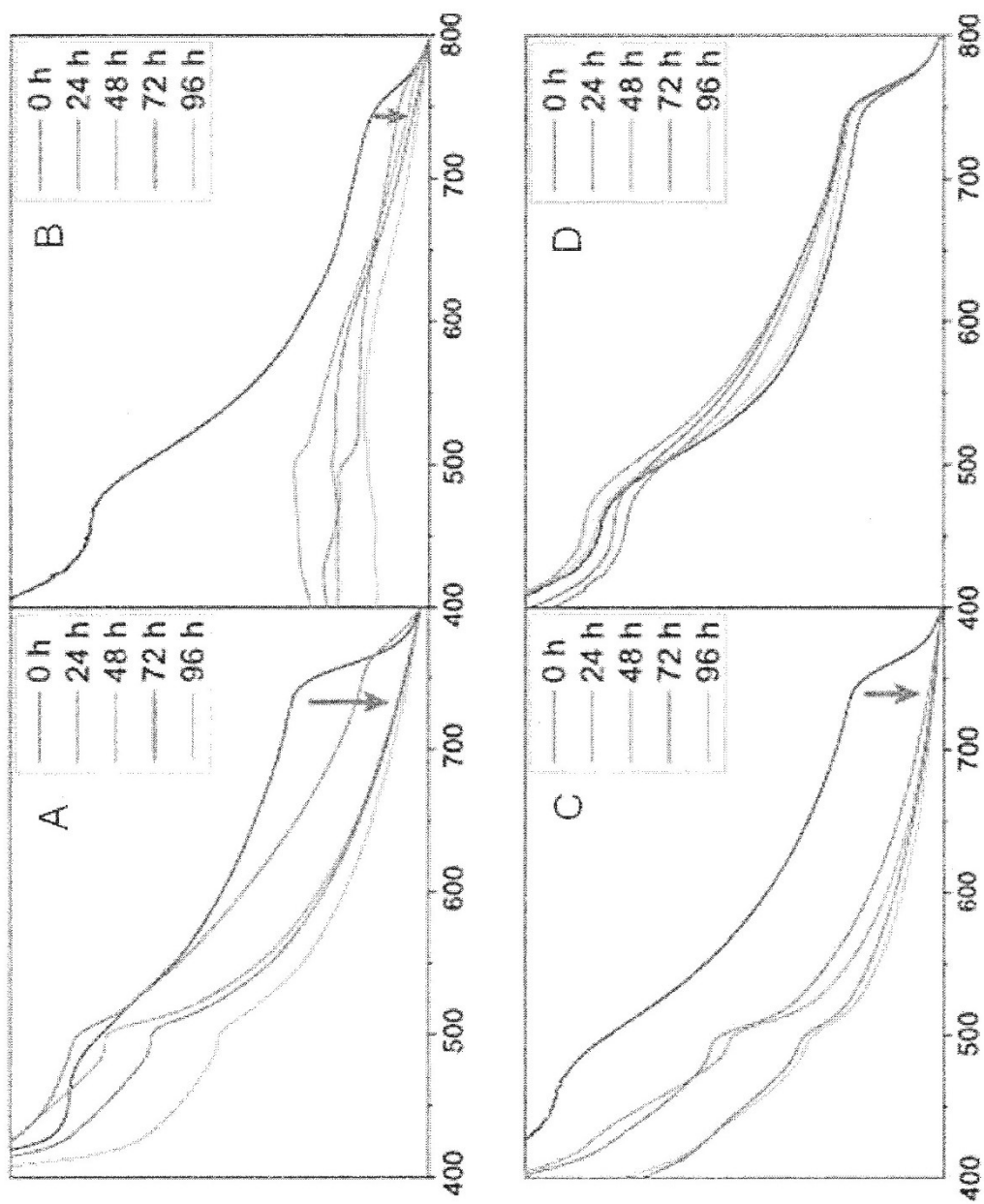


Fig. 10

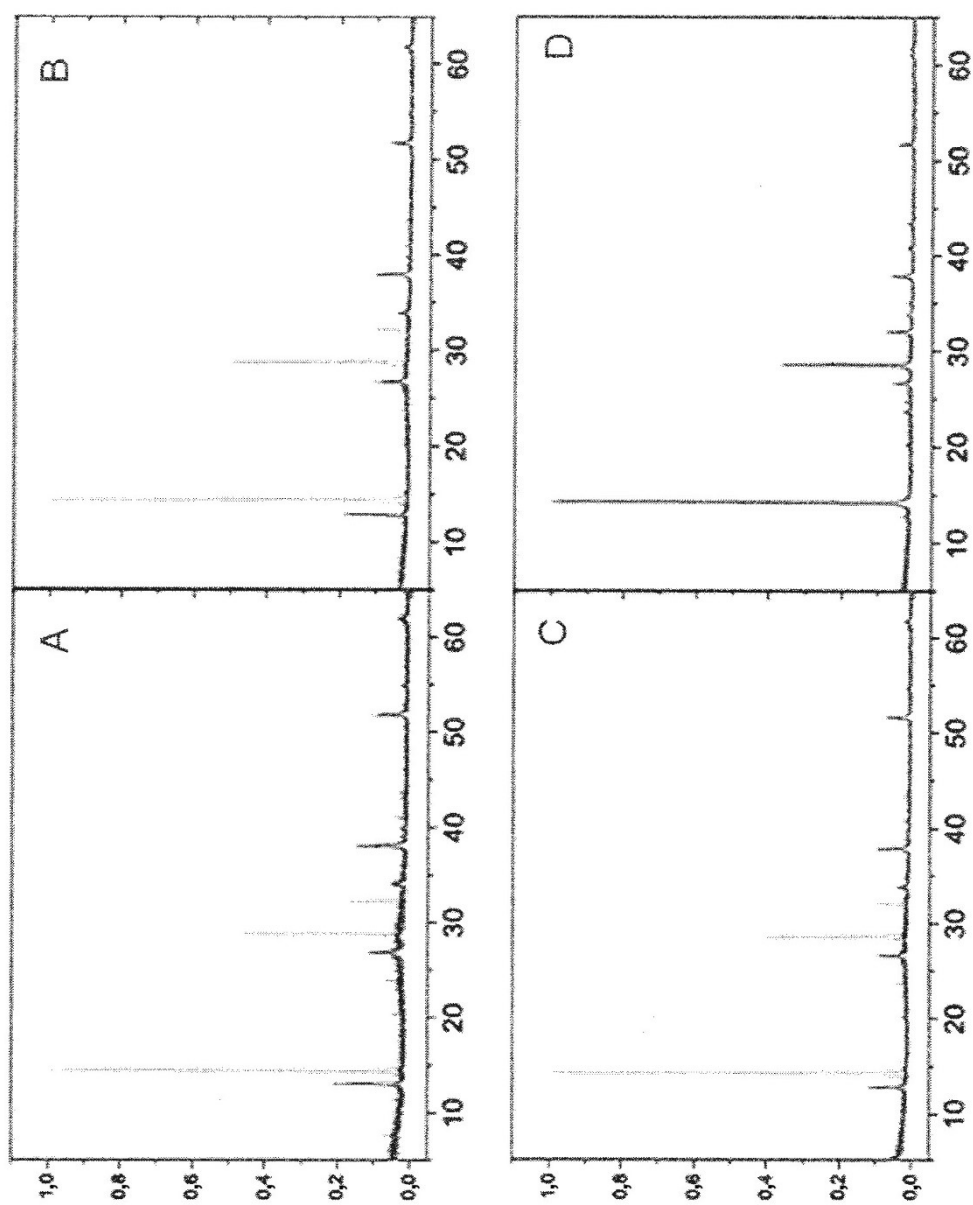


Fig. 11

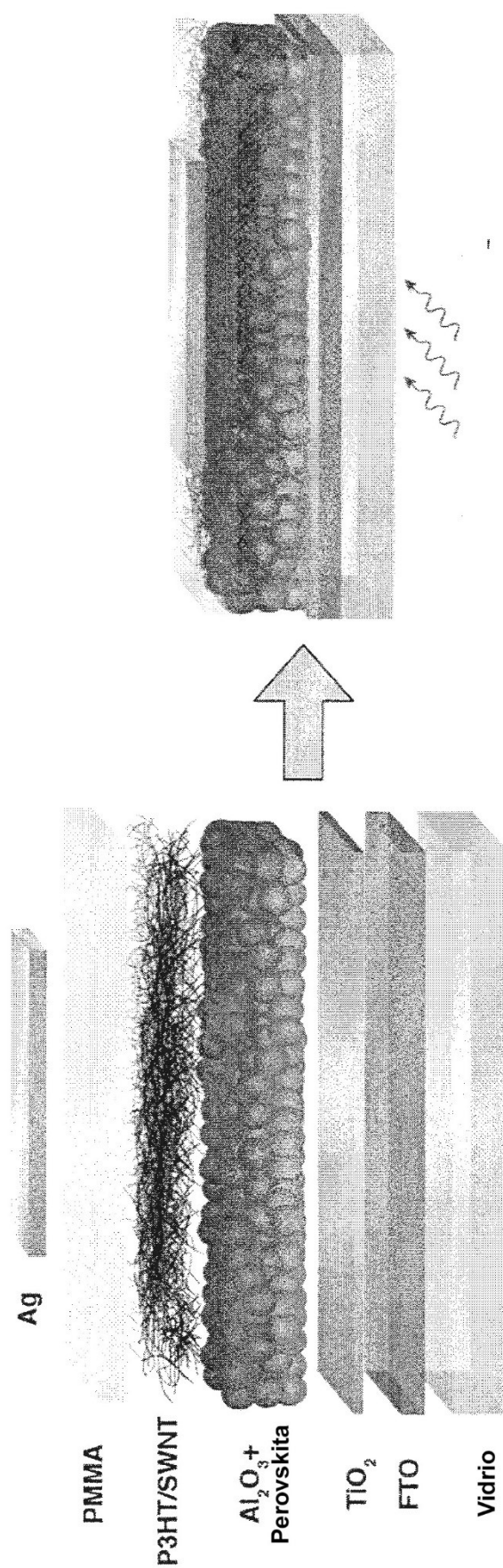


Fig. 12

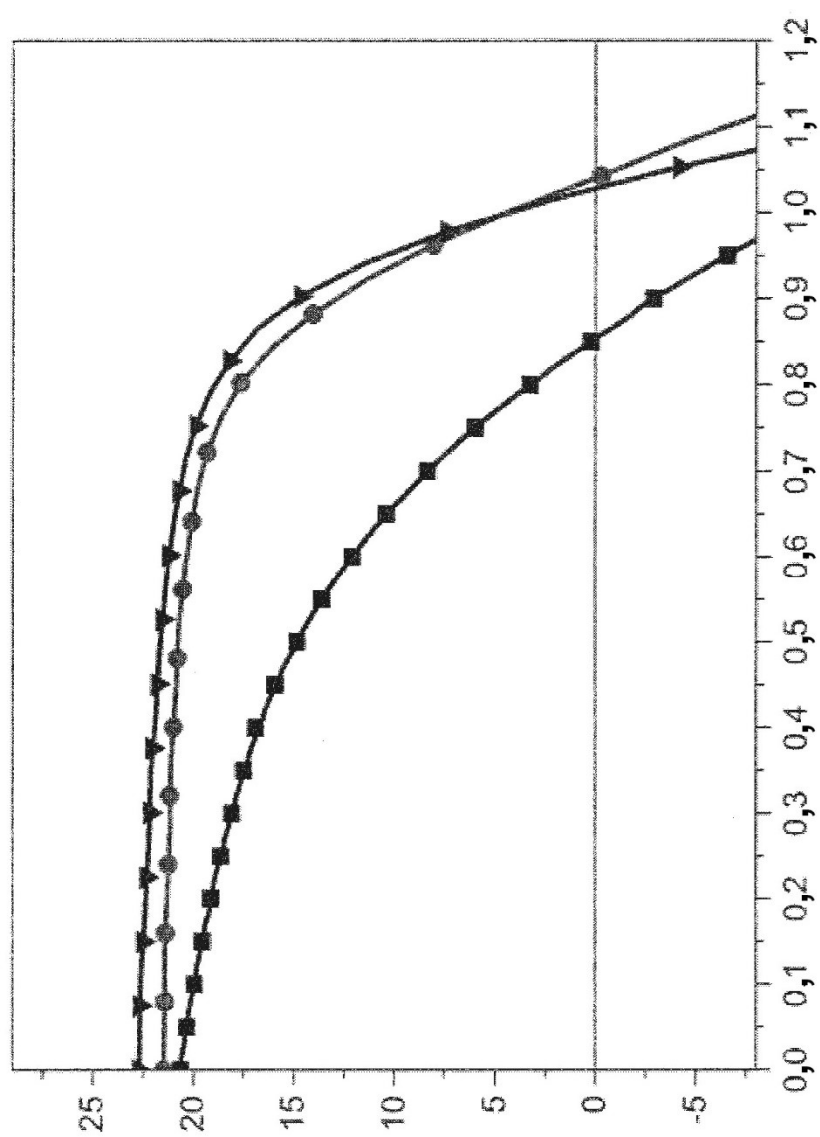


Fig. 13

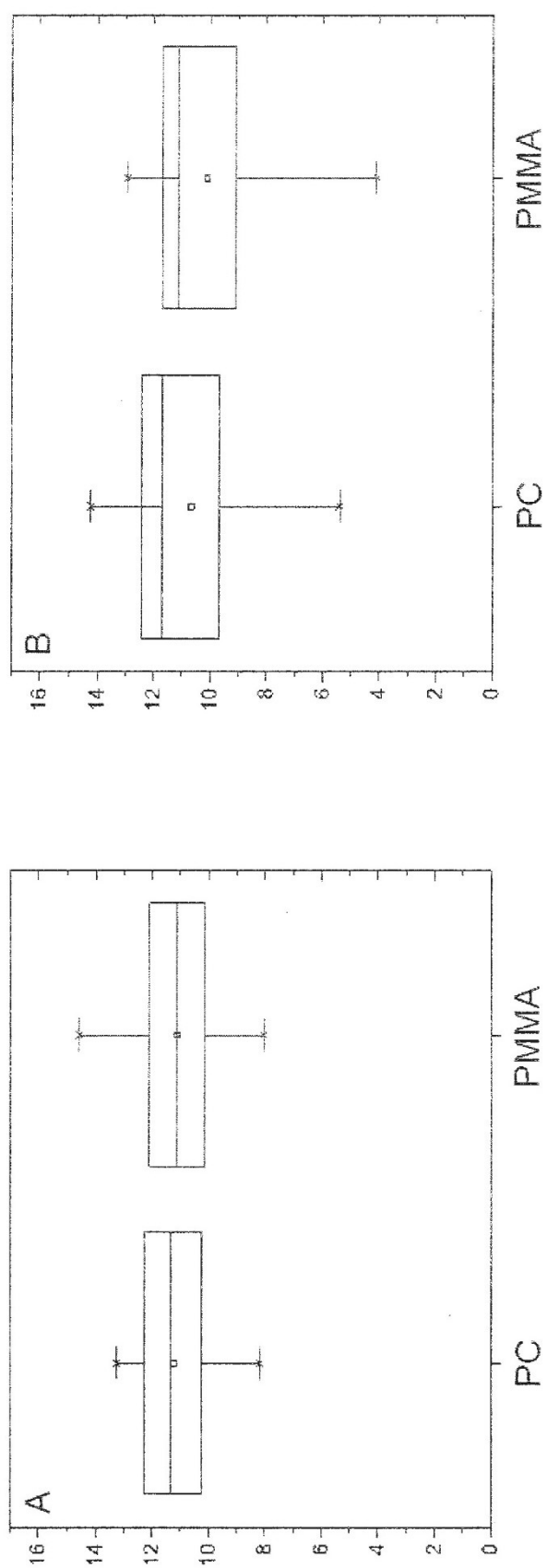


Fig. 14

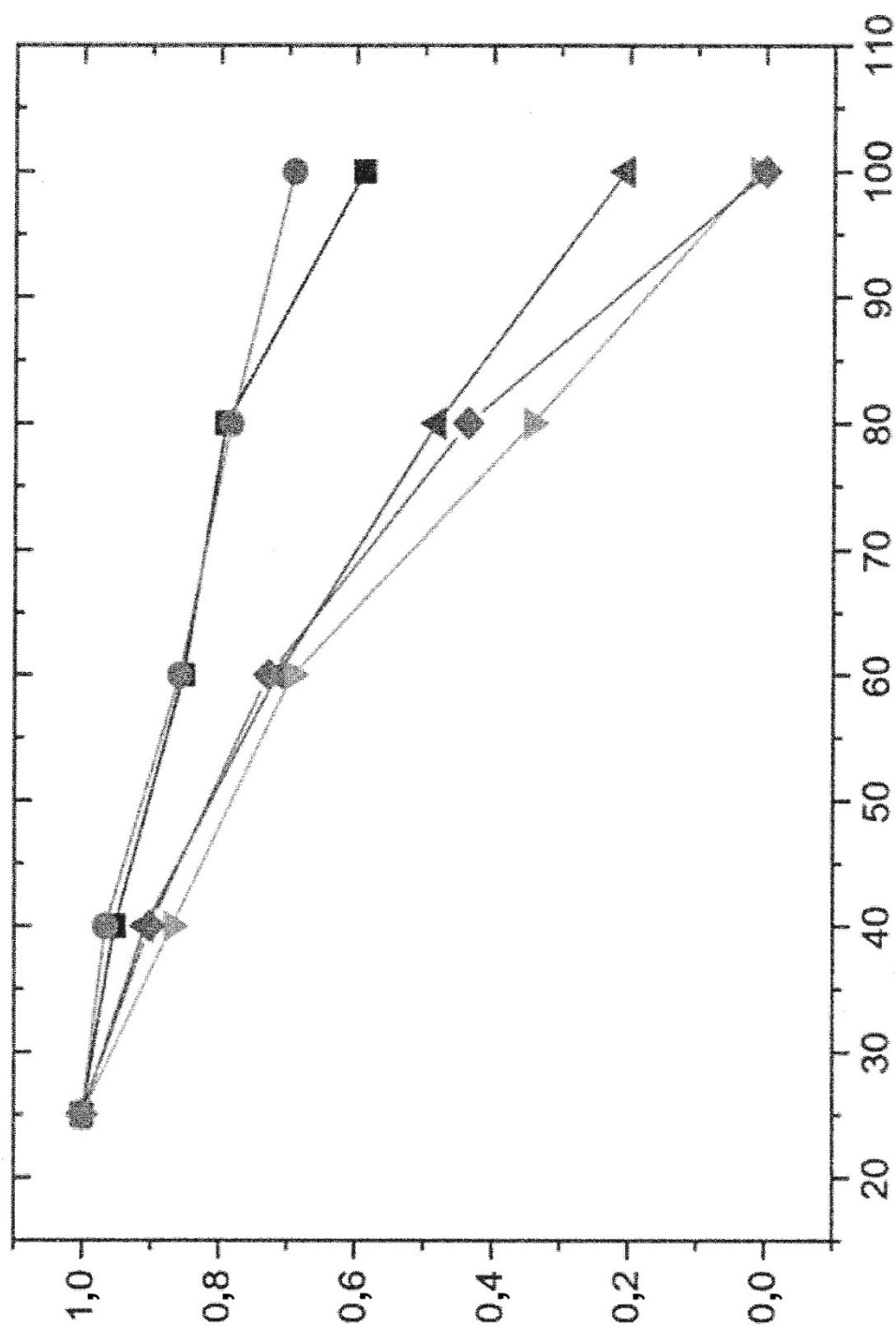


Fig. 15

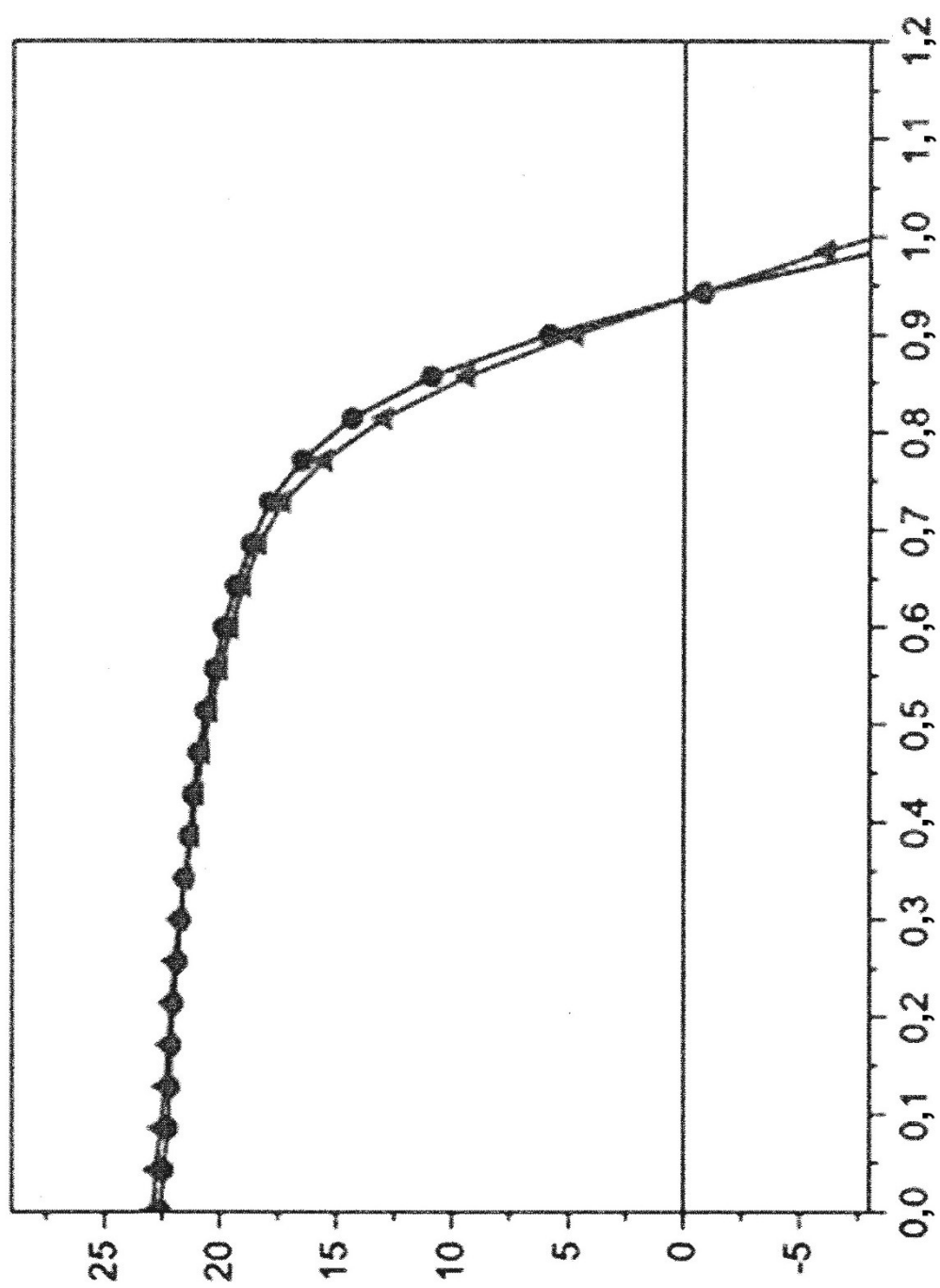


Fig. 16