

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 826**

51 Int. Cl.:

H01L 51/44 (2006.01)

C01G 21/00 (2006.01)

H01L 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2016 E 19154192 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3496173**

54 Título: **Material de perovskita**

30 Prioridad:

12.06.2015 GB 201510349

12.06.2015 GB 201510355

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

03.12.2020

73 Titular/es:

OXFORD PHOTOVOLTAICS LIMITED (100.0%)

Oxford Industrial Park, Unit 7-8, Mead Road,

Yarnton

Oxfordshire OX5 1QU, GB

72 Inventor/es:

KAMINO, BRETT AKIRA y

PEREZ, LAURA MIRANDA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 797 826 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

Material de perovskita

5 **Campo de la invención**

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

10

Antecedentes de la invención

Durante los últimos cuarenta años más o menos se percibió cada vez más de la necesidad de reemplazar los combustibles fósiles por fuentes de energía sostenibles más seguras. El nuevo suministro de energía debe tener, además, un bajo impacto ambiental, ser altamente eficiente y fácil de usar y costo efectivo de producir. Con este fin, la energía solar es vista como una de las tecnologías más prometedoras, sin embargo, el alto costo de la fabricación de dispositivos que capturan la energía solar, que incluye los altos costos de los materiales, obstaculizó históricamente su uso generalizado.

15

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

20

25

30

35

Una clase de materiales fotovoltaicos que atrajo un interés significativo fue la perovskita de haluro orgánico-inorgánico híbrido. Materiales de este tipo forman una estructura cristalina ABX_3 que se encontró que muestra un intervalo de banda favorable, un alto coeficiente de absorción y largas longitudes de difusión, lo que hace que tales compuestos sean ideales como absorbentes en dispositivos fotovoltaicos. Ejemplos tempranos de materiales de perovskita de haluros metálicos orgánicos-inorgánicos híbridos se reportaron por Kojima, A y otros. (2009) Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. J. Am. Chem. Soc., 131 (17), pág. 6050-6051 en el que tales perovskitas se usaron como sensibilizadores en celdas fotoelectroquímicas basadas en electrolitos líquidos. Kojima y otros informan la eficiencia de conversión de energía solar más alta obtenida (o eficiencia de conversión de energía eléctrica, PCE) de 3,8 %, aunque en este sistema los absorbentes de perovskita decayeron rápidamente y las celdas disminuyeron su rendimiento después de solo 10 minutos.

40

45

Después, Lee, M y otros., (2012) Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. Science, 338 (6107), pág. 643-647 informaron una "celda solar mesosuperestructurada" en la cual el electrolito líquido se reemplazó con un conductor de agujero de estado sólido (o material de transporte de agujero, HTM), espiro-MeOTAD. Lee y otros informaron un aumento significativo en la eficiencia de conversión lograda, al tiempo que lograron una estabilidad de celda muy mejorada como resultado de evitar el uso de un solvente líquido. En los ejemplos descritos, las nanopartículas de perovskita de $CH_3NH_3PbI_3$ asumen la función del sensibilizador dentro de la celda fotovoltaica, e inyectan electrones en un andamio de TiO_2 mesoscópico y agujeros en el HTM de estado sólido. Tanto el TiO_2 como el HTM actúan como contactos selectivos a través de los cuales se extraen los portadores de carga producidos por la fotoexcitación de las nanopartículas de perovskita.

50

55

Trabajo adicional descrito en el documento núm. WO2013/171517 divulgó cómo el uso de perovskitas de aniones mixtos como sensibilizador/absorbente en dispositivos fotovoltaicos, en lugar de perovskitas de anión único, da como resultado dispositivos fotovoltaicos más estables y altamente eficientes. En particular, este documento divulga que la estabilidad superior de las perovskitas de aniones mixtos se destaca por el hallazgo de que los dispositivos exhiben un blanqueamiento de color insignificante durante el procedimiento de fabricación del dispositivo, al tiempo que exhiben una eficiencia de conversión de energía solar total de más del 10 %. En comparación, las perovskitas de anión único equivalentes son relativamente inestables, y el blanqueamiento ocurre rápidamente cuando se fabrican películas a partir de las perovskitas de haluro único en condiciones ambientales.

60

65

Más recientemente, el documento núm. WO2014/045021 describió dispositivos fotovoltaicos de heterounión plana (PHJ) que comprenden una película delgada de un absorbente de perovskita fotoactivo dispuesta entre capas de

tipo n (transportadora de electrones) y tipo p (transportadora de agujero). Inesperadamente se encontró que podían obtenerse buenas eficiencias del dispositivo mediante el uso de una película delgada compacta (es decir sin porosidad efectiva/abierta) de la perovskita fotoactiva, en oposición al requisito de un compuesto mesoporoso, lo que demuestra que los absorbentes de perovskita pueden funcionar a altas eficiencias en arquitecturas de dispositivos simplificados.

Recientemente parte de la investigación sobre la aplicación de perovskitas en dispositivos fotovoltaicos se centró en el potencial de estos materiales para aumentar el rendimiento de las celdas solares convencionales basadas en silicio al combinarlas con una celda basada en perovskita en una disposición de unión múltiple/tándem. A este respecto, un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple comprende múltiples subceldas separadas (es decir cada una con su propia región fotoactiva) que están "apiladas" una encima de la otra y que juntas convierten más del espectro solar en electricidad y aumentan de esta manera la eficiencia global del dispositivo. Para hacerlo, cada región fotoactiva de cada subcelda se selecciona de manera que el intervalo de banda de la subcelda asegura que absorberá eficientemente los fotones de un segmento específico del espectro solar. Esto tiene dos ventajas importantes sobre los dispositivos fotovoltaicos de unión única convencionales. En primer lugar, la combinación de múltiples regiones/subceldas fotoactivas con diferentes intervalos de banda asegura que un intervalo más amplio de fotones incidentes pueda absorberse por un dispositivo de unión múltiple, y en segundo lugar cada región/subcelda fotoactiva será más efectiva para extraer energía de los fotones dentro de la parte relevante del espectro. En particular, el intervalo de banda más bajo de un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple será más bajo que el de un dispositivo de unión única típico, de manera que un dispositivo de unión múltiple podrá absorber fotones que poseen menos energía que aquellos que pueden absorberse por un dispositivo de unión única. Además, para aquellos fotones que se absorberían tanto por un dispositivo de unión múltiple como por un dispositivo de unión única, el dispositivo de unión múltiple absorberá esos fotones de manera más eficiente, ya que tener intervalos de banda más cercanos a la energía del fotón reduce las pérdidas de termalización.

En un dispositivo de unión múltiple, la región/subcelda fotoactiva superior en la pila tiene el intervalo de banda más alto, con el intervalo de banda de las regiones/subceldas fotoactivas más bajas que se reduce hacia la parte inferior del dispositivo. Esta disposición maximiza la extracción de energía fotónica ya que la región/subcelda fotoactiva superior absorbe los fotones de energía más alta al tiempo que permite la transmisión de fotones con menos energía. Cada región/subcelda fotoactiva subsiguiente extrae entonces la energía de los fotones más cercanos a su intervalo de banda, y minimiza de esta manera las pérdidas de termalización. La región/subcelda fotoactiva inferior absorbe todos los fotones restantes con energía por encima de su intervalo de banda. Al diseñar celdas de unión múltiple por lo tanto es importante elegir regiones/subceldas fotoactivas con los intervalos de banda correctos para optimizar la recolección del espectro solar. A este respecto, para un dispositivo fotovoltaico en tándem que comprende dos regiones/subceldas fotoactivas, una región/subcelda fotoactiva superior y una región/subcelda fotoactiva inferior, se demostró que la región/subcelda fotoactiva inferior debe tener un intervalo de banda de aproximadamente 1,1 eV al tiempo que la región/subcelda fotoactiva superior debe tener un intervalo de banda de aproximadamente 1,7 eV (Coutts, T y otros, (2002). Modeled performance of polycrystalline thin-film tandem solar cells. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 10(3), pág.195-203).

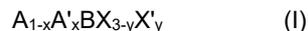
En consecuencia, existe interés en desarrollar celdas solares híbridas de perovskita orgánica-inorgánica para su uso en dispositivos fotovoltaicos en tándem dado que el intervalo de banda de estos materiales de perovskita puede ajustarse de aproximadamente 1,5 eV a más de 2 eV mediante la variación de la composición de haluro de las perovskitas de haluro organometálico (Noh, J. y otros, (2013). Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. Nano Letters, p.130321112645008). Sin embargo, hasta la fecha la estabilidad de la perovskita orgánica-inorgánica híbrida demostró ser un obstáculo para su uso potencial en dispositivos fotovoltaicos comercialmente viables. En particular, aunque la introducción de haluros mixtos en composiciones de perovskita híbridas permite la sintonización del intervalo de banda, estas perovskitas híbridas de haluros mixtos son típicamente incluso menos estables que las perovskitas de haluros simples comparables.

Sumario de la presente invención

Los inventores desarrollaron un material de perovskita fotoactivo que tiene tanto un intervalo de banda que lo hace adecuado para su uso en dispositivos fotovoltaicos de unión múltiple como una estabilidad mejorada. En particular, los inventores desarrollaron un material de perovskita fotoactiva que tiene un intervalo de banda en la región de 1,6 a 2,3 eV, para su uso en una subcelda superior en un dispositivo fotovoltaico en tándem en combinación con una subcelda inferior de intervalo de banda más bajo, y eso mejoró la estabilidad. Los inventores también desarrollaron procedimientos para producir tales perovskitas.

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

De acuerdo con un primer aspecto se proporciona un material de perovskita de fórmula general (I):



5 en la que A es un formamidinio ($(HC(NH)_2)_2^{2+}$), A' es un catión cesio (Cs^+), B es al menos un catión inorgánico divalente, X es yoduro y X' es bromuro; y en la que $0 < x \leq 0,4$ y $0 < y \leq 3$. El intervalo de banda del material de perovskita puede ser de 1,60 eV a 2,30 eV, y es, preferentemente, de 1,65 eV a 1,75 eV.

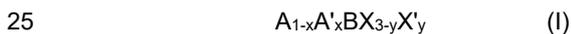
10 El catión inorgánico bivalente B puede ser cualquier catión metálico divalente, y es opcionalmente al menos un catión seleccionado de Pb^{2+} y Sn^{2+} . Preferentemente, el catión inorgánico bivalente B es un catión plomo (II) (Pb^{2+}).

Preferentemente, el material de perovskita tiene la fórmula:



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

De acuerdo con un segundo aspecto, se proporciona un procedimiento de producción de una perovskita de fórmula general (I):



en la que A es un catión formamidinio ($(HC(NH)_2)_2^{2+}$), A' es un catión cesio (Cs^+), B es al menos un catión inorgánico divalente, X es yoduro y X' es bromuro, y en la que $0 < x \leq 0,4$ y $0 < y \leq 3$.

30 La etapa de producir una capa sólida del material de perovskita por deposición de solución química puede comprender (i) formar una solución precursora que comprenda precursores del material de perovskita disuelto en un sistema de solventes, (ii) desechar/depositar una capa de la solución precursora, y (iii) eliminar el sistema de solventes para producir una capa sólida del material de perovskita.

35 Los precursores del material de perovskita pueden comprender un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ($(HC(NH)_2)_2^{2+}$) (A) y un primer anión haluro, un segundo compuesto precursor que comprende el catión cesio (Cs^+) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro, y un tercer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el segundo anión haluro, en el que el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X'). Los precursores del material de perovskita pueden comprender, además, un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro.

45 Alternativamente, los precursores del material de perovskita pueden comprender un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ($(HC(NH)_2)_2^{2+}$) (A) y un primer anión haluro, un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ($(HC(NH)_2)_2^{2+}$) (A) y un anión orgánico de sacrificio (Y), un tercer compuesto precursor que comprende el catión cesio (Cs^+) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro, y un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y un segundo anión haluro, en el que el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y yoduro (X)). Los precursores del material de perovskita pueden comprender, además, un quinto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro.

50 El procedimiento puede entonces comprender, además, la eliminación de un compuesto volátil que comprende el anión orgánico de sacrificio (Y) y el catión formamidinio ($(HC(NH)_2)_2^{2+}$) (A) de la capa depositada de la solución precursora. Preferentemente, la etapa de permitir la eliminación de un compuesto volátil comprende calentar la capa depositada de la solución precursora o exponer la capa depositada de la solución precursora.

55 El anión orgánico de sacrificio (Y) puede ser un anión orgánico de fórmula $RCOO^-$, $ROCOO^-$, RSO_3^- , $ROP(O)(OH)O^-$ o RO^- , en la que R es H, alquilo C_{1-10} sustituido o no sustituido, alquenilo C_{2-10} sustituido o no sustituido, alquinilo C_{2-10} sustituido o no sustituido, cicloalquilo C_{3-10} sustituido o no sustituido, heterociclilo C_{3-10} sustituido o no sustituido o arilo sustituido o no sustituido. Preferentemente, el anión orgánico de sacrificio (Y) es cualquiera de formiato ($HCOO^-$), acetato (CH_3COO^-), propanoato ($C_2H_5COO^-$), butanoato ($C_3H_7COO^-$), pentanoato ($C_4H_9COO^-$), y benzoato ($C_6H_5COO^-$). Preferentemente, el segundo compuesto precursor es cualquiera de acetato de ($(HC(NH)_2)_2^{2+}$) formamidinio, formiato de ($(HC(NH)_2)_2^{2+}$) formamidinio o propanoato de ($(HC(NH)_2)_2^{2+}$) formamidinio.

El sistema de solventes puede comprender uno o más solventes seleccionados de dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), N-ciclohexil-2-pirrolidona (CHP), y dimetilacetamida (DMAc) y, preferentemente, en el que el sistema de solventes comprende DMF.

5 Alternativamente, la etapa de producir una capa sólida del material de perovskita por deposición de solución química puede comprender (i) formar una primera solución precursora que comprende uno o más precursores del material de perovskita disuelto en un primer sistema de solventes, (ii) desechar/depositar un capa de la primera solución precursora, (iii) eliminar el primer sistema de solventes para formar una capa sólida que comprende uno o más precursores, (iii) formar una segunda solución precursora que comprende uno o más precursores adicionales del material de perovskita disuelto en un segundo sistema de solventes, y (iv) tratar la capa sólida que comprende el uno o más precursores con la segunda solución precursora y de esa manera hacer reaccionar el uno o más precursores y el uno o más precursores adicionales para producir una capa sólida del material de perovskita.

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

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

Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1a ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión única;
 La Figura 1b ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple;
 La Figura 2a ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita que tiene una estructura regular;
 La Figura 2b ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita que tiene una estructura invertida;
 35 La Figura 3a ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita ejemplar que tiene una arquitectura de celda absorbente extremadamente delgada (ETA);
 La Figura 3b ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita ejemplar que tiene una arquitectura de celda solar mesosuperestructurada (MSSC);
 La Figura 3c ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita ejemplar que tiene una arquitectura de unión plana/plana;
 40 La Figura 4a ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple basado en perovskita que tiene una estructura regular;
 La Figura 4b ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple basado en perovskita que tiene una estructura invertida;
 45 La Figura 5a ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico en tándem basado en perovskita ejemplar que tiene una subcelda inferior de silicio cristalino;
 La Figura 5b ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico en tándem basado en perovskita ejemplar que tiene una subcelda inferior CIGS, CIS, o CZTSSe;
 La Figura 5c ilustra esquemáticamente un dispositivo fotovoltaico en tándem basado en perovskita ejemplar que tiene una subcelda inferior que comprende un segundo material de perovskita fotosensible/absorbente de luz;
 50 La Figura 6a muestra el patrón de XRD de cuatro materiales de perovskita diferentes;
 La Figura 7a muestra una imagen de SEM de un material de perovskita de fórmula general $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Pb}_{1-y}\text{Br}_y$;
 La Figura 7b muestra una imagen de SEM de un material de perovskita preferido de fórmula general $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Pb}_{1-y}\text{Br}_y$ de acuerdo con la invención;
 55 La Figura 8 muestra los espectros de absorbancia UV-Vis de cuatro materiales de perovskita diferentes de fórmula general $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Pb}_{1-y}\text{Br}_y$;
 Las Figuras 9a y 9b muestran los espectros de absorbancia UV-Vis de cinco materiales de perovskita diferentes de fórmula general $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Pb}_{1-y}\text{Br}_y$;
 La Figura 10 muestra fotografías de cuatro materiales de perovskita de diferentes composiciones (de la A a la D) antes, durante y después de las pruebas de estabilidad térmica;
 60 La Figura 11 muestra el patrón de XRD de cinco materiales de perovskita diferentes;
 La Figura 12 muestra el patrón de XRD de otros cinco materiales de perovskita diferentes; y
 La Figura 13 muestra el patrón de XRD de otros cuatro materiales de perovskita diferentes.

Descripción detallada

Definiciones

El término "fotoactivo", como se usa en la presente memoria, se refiere a una región, capa o material que es capaz de responder a la luz fotoeléctricamente. Por lo tanto una región, capa o material fotoactivo es capaz de absorber la energía portada por los fotones en la luz que después da como resultado la generación electricidad (por ejemplo, al generar excitones o pares de electrones-agujeros).

El término "perovskita", como se usa en la presente memoria, 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 representarse por la fórmula ABX_3 , en la que A y B son cationes de diferentes tamaños y X es un anión. En la celda unitaria, los cationes A están a (0,0,0), los cationes B están a (1/2, 1/2, 1/2) y los aniones X están a (1/2, 1/2, 0). El catión A usualmente es más grande que el catión B. El experto apreciará que cuando A, B y X varían, los tamaños de iones diferentes pueden causar que la estructura del material de perovskita se distorsione de la estructura adoptada por el CaTiO_3 a una estructura distorsionada de menor simetría. La simetría será menor, además, 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 se conocen bien. Por ejemplo, la estructura de los materiales que adoptan la estructura tipo K_2NiF_4 comprende una capa de material de perovskita. El experto apreciará que un material de perovskita puede representarse mediante la fórmula $[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3$, en la que [A] es al menos un catión, [B] es al menos un catión y [X] es al menos un anión. Cuando la perovskita comprende más de un catión A, los diferentes cationes A pueden distribuirse en los sitios A de forma ordenada o desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un catión B, los diferentes cationes B pueden distribuirse en los sitios B de 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, a menudo será menor que la de CaTiO_3 .

Como se menciona en el párrafo anterior, el término "perovskita", como se usa en la presente memoria, se refiere a (a) un material con una estructura cristalina tridimensional relacionada con la de CaTiO_3 o (b) un material que comprende una capa de material, en el que la capa tiene una estructura relacionada con la de CaTiO_3 . Aunque estas dos categorías de perovskita pueden usarse en dispositivos, es preferible en algunas circunstancias usar una perovskita de la primera categoría, (a), es decir una perovskita que tiene una estructura cristalina tridimensional (3D). Tales perovskitas típicamente comprenden una red 3D de celdas unitarias de perovskita sin ninguna separación entre capas. Las perovskitas de la segunda categoría, (b), por otro lado, incluyen perovskitas que tienen una estructura en capas bidimensional (2D). Las perovskitas que tienen una estructura en capas 2D pueden comprender capas de celdas unitarias de perovskita que se separan por moléculas (intercaladas); un ejemplo de tal perovskita en capas 2D es $[\text{2}-(1\text{-ciclohexenil)etilamonio}]_2\text{PbBr}_4$. Las perovskitas en capas 2D tienden a tener altas energías de unión al excitón, lo que favorece la generación de pares de electrón-agujero (excitones) enlazados, en lugar de portadores de carga libre, bajo fotoexcitación. Los pares de electrón-agujero enlazados pueden no ser lo suficientemente móviles como para alcanzar el contacto tipo p o tipo n donde después pueden transferir (ionizar) y generar carga libre. En consecuencia, para generar carga libre, debe superarse la energía de unión al excitón, lo que representa un costo energético para el procedimiento de generación de carga y da como resultado un voltaje más bajo en una celda fotovoltaica y una eficiencia más baja. En contraste, las perovskitas que tienen una estructura cristalina 3D tienden a tener energías de unión al excitón mucho más bajas (del orden de la energía térmica) y por lo tanto pueden generar portadores libres directamente después de la fotoexcitación. Por consiguiente, el semiconductor de perovskita empleado en dispositivos y procedimientos es, preferentemente, una perovskita de la primera categoría, (a), es decir una perovskita que tiene una estructura cristalina tridimensional. Esto es particularmente preferible cuando el dispositivo optoelectrónico es un dispositivo fotovoltaico.

El material de perovskita empleado en la presente invención es uno que es capaz de absorber luz y de esta manera generar portadores de carga libre. Así, la perovskita empleada es un material de perovskita que absorbe la luz. Sin embargo, el experto apreciará que el material de perovskita también podría ser un material de perovskita que sea capaz de emitir luz, al aceptar carga, tanto electrones como agujeros, que posteriormente se recombinan y emiten luz. Así, la perovskita empleada puede ser una perovskita emisora de luz.

Como apreciará un experto, el material de perovskita empleado en la presente invención puede ser una perovskita que actúa como un semiconductor de transporte de electrones de tipo n, cuando se fotodopa. Alternativamente, puede ser una perovskita que actúa como un semiconductor de transporte de agujeros de tipo p cuando se fotodopa. Así, la perovskita puede ser de tipo n o de tipo p, o puede ser un semiconductor intrínseco. En realizaciones preferentes, la perovskita empleada es una que actúa como un semiconductor de transporte de electrones de tipo n, cuando se fotodopa. El material de perovskita puede exhibir un transporte de carga ambipolar y, por lo tanto actuar como semiconductor de tipo n y p. En particular, la perovskita puede actuar tanto como semiconductor de tipo n como de tipo p en dependencia del tipo de unión formada entre la perovskita y un material adyacente.

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

El término "anión mixto", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto que comprende al menos dos aniones diferentes. El término "haluro" se refiere a un anión de un elemento seleccionado del grupo 17 de la Tabla periódica de los elementos, es decir, de un halógeno. Típicamente, el anión haluro se refiere a un anión fluoruro, un anión cloruro, un anión bromuro, un anión yoduro o un anión astatido.

El término "perovskita de haluro metálico", como se usa en la presente memoria, se refiere a una perovskita, cuya fórmula contiene al menos un catión metálico y al menos un anión haluro. El término "perovskita de haluro organometálico", como se usa en la presente memoria, se refiere a una perovskita de haluro metálico, cuya fórmula contiene al menos un catión orgánico.

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

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

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

El término "dieléctrico", como se usa en la presente memoria, se refiere a un material que es un aislante eléctrico o un conductor muy pobre de la corriente eléctrica. El término dieléctrico por lo tanto excluye materiales semiconductores como la titanía. El término dieléctrico, como se usa en la presente memoria, típicamente se refiere a materiales que tienen un intervalo de banda igual o mayor a 4,0 eV (el intervalo de banda de la titanía es aproximadamente 3,2 eV).

El término "tipo n", como se usa en la presente memoria, se refiere a una región, capa o material que comprende un semiconductor extrínseco con una mayor concentración de electrones que de agujeros. En los semiconductores de tipo n, los electrones son por lo tanto portadores mayoritarios y los agujeros son los portadores minoritarios, y por lo tanto son materiales de transporte de electrones. El término "región de tipo n", como se usa en la presente memoria, por lo tanto, se refiere a una región de uno o más materiales de transporte de electrones (es decir, tipo n). Similarmente, el término "capa de tipo n" se refiere a una capa de un material de transporte de electrones (es decir, tipo n). Un material de transporte de electrones (es decir, 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 de transporte de electrones o material elemental puede estar sin dopar o dopado con uno o más elementos dopantes.

El término "tipo p", como se usa en la presente memoria, se refiere a una región, capa o material que comprende un semiconductor extrínseco con una mayor concentración de agujeros que de electrones. En los semiconductores de tipo p, los agujeros son los portadores mayoritarios y los electrones son los portadores minoritarios, y por lo tanto son materiales de transporte de agujeros. El término "región de tipo p", como se usa en la presente memoria, por lo tanto se refiere a una región de uno o más materiales de transporte de agujeros (es decir, tipo p). Similarmente, el término "capa de tipo p" se refiere a una capa de un material de transporte de agujeros (es decir, tipo p). Un material de transporte de agujeros (es decir, tipo p) podría ser un único compuesto de transporte de agujeros o material elemental, o una mezcla de dos o más compuestos de transporte de agujeros o materiales elementales. Un compuesto de transporte de agujeros o material elemental puede estar sin dopar o dopado con uno o más elementos dopantes.

El término "intervalo de banda", como se usa en la presente memoria, se refiere a la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción en un material. El experto puede medir fácilmente el intervalo de banda de un material sin experimentación excesiva.

El término "capa", como se usa en la presente memoria, se refiere a cualquier estructura que es sustancialmente de forma laminar (por ejemplo, que se extiende sustancialmente en dos direcciones perpendiculares, pero limitada en su extensión en la tercera dirección perpendicular). Una capa puede tener un grosor que varía en la extensión de la capa. Típicamente, una capa tiene un grosor aproximadamente constante. El "grosor" de una capa, como se usa en la presente memoria, se refiere al grosor promedio de una capa. El grosor de las capas puede medirse fácilmente, por ejemplo, mediante el uso de microscopía, tal como microscopía electrónica de una sección transversal de una película, o mediante perfilometría de superficie, por ejemplo, mediante el uso de un perfilómetro de aguja.

El término "poroso", como se usa en la presente memoria, se refiere a un material dentro del cual se disponen poros. Así, por ejemplo, en un material poroso los poros son volúmenes dentro del cuerpo del material donde no hay material. Los poros individuales pueden ser del mismo tamaño o de diferentes tamaños. El tamaño de los poros se define como el "tamaño de poro". El tamaño límite de un poro, para la mayoría de los fenómenos en los que intervienen sólidos porosos, es el de su dimensión más pequeña que, en ausencia de mayor precisión, se conoce como el ancho del poro (es decir, el ancho de un poro con forma de hendidura, el diámetro de un poro cilíndrico o esférico, etc.). Para evitar un cambio engañoso en la escala al comparar poros cilíndricos y en forma de hendidura, debe usarse el diámetro de un poro cilíndrico (en lugar de su longitud) como su "ancho de poro" (Rouquerol, J. y otros, (1994) Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 66(8)). Las siguientes distinciones y definiciones se adoptaron en documentos anteriores de la IUPAC (J. Haber. (1991) Manual on catalyst characterization (Recommendations 1991). Pure and Applied Chemistry.): los microporos tienen anchuras (es decir, tamaños de poro) inferiores a 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. En adición, puede considerarse 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 se aísla dentro del material y no se conecta a ningún otro poro y al que no puede acceder un fluido al que se expone el material. Un "poro abierto" por otro lado, sería accesible por tal fluido. Los conceptos de porosidad abierta y cerrada se discuten en detalle en J. Rouquerol y otros.

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

En adición, los materiales policristalinos son sólidos que se componen de varios cristalitas o granos separados, con límites de grano en la interfaz entre cualquiera de los dos cristalitas o granos en el material. Por lo tanto, un material policristalino puede tener tanta porosidad interpartícula/intersticial como porosidad intrapartícula/interna. Los términos "porosidad interpartícula" y "porosidad intersticial", como se usan en la presente memoria, se refieren a poros entre los cristalitas o granos del material policristalino (es decir, los límites de grano), mientras que los términos "porosidad intrapartícula" y "porosidad interna", como se usan en la presente memoria, se refieren a poros dentro de los cristalitas individuales o granos del material policristalino. Por el contrario, un material de cristal único o monocristalino es un sólido en el que el enrejado cristalino es continuo e ininterrumpido en todo el volumen del material, de manera que no hay límites de grano y no hay porosidad interpartícula/intersticial.

El término "capa compacta", como se usa en la presente memoria, se refiere a una capa sin mesoporosidad o macroporosidad. Una capa compacta a veces puede tener microporosidad o nanoporosidad.

El término "material de andamio", como se usa en la presente memoria, por lo tanto, se refiere a un material que es capaz de actuar como soporte para un material adicional. El término "material de andamio poroso", como se usa en la presente memoria, por lo tanto, se refiere a un material que es en sí mismo poroso y que es capaz de actuar como soporte para un material adicional.

El término "transparente", como se usa en la presente memoria, se refiere a un material u objeto que permite que la luz visible pase a través de él casi sin perturbaciones para que los objetos detrás puedan verse claramente. El término "semitransparente", como se usa en la presente memoria, por lo tanto, se refiere a un material u objeto que tiene una transmisión (denominada alternativamente y equivalentemente como transmitancia) a la luz visible intermedia entre un material u objeto transparente y un material u objeto opaco. Típicamente, un material transparente tendrá una transmisión promedio de luz visible (generalmente luz con una longitud de onda de 370 a 740 nm) de aproximadamente 100 %, o del 90 al 100 %. Típicamente, un material opaco tendrá una transmisión promedio de luz visible de aproximadamente 0 %, o del 0 al 5 %. Un material u objeto semitransparente típicamente tendrá una transmisión promedio de luz visible del 10 al 90 %, típicamente del 40 al 60 %. A diferencia de muchos objetos translúcidos, los objetos semitransparentes no suelen distorsionar o desenfocar las imágenes. La transmisión de luz puede medirse mediante el uso de procedimientos de rutina, por ejemplo, mediante la comparación de la intensidad de la luz incidente con la intensidad de la luz transmitida.

El término "electrodo", como se usa en la presente memoria, se refiere a un material u objeto conductor a través del cual la corriente eléctrica entra o sale de un objeto, sustancia, o región. El término "electrodo negativo", como se usa en la presente memoria, se refiere a un electrodo a través del cual los electrones dejan un material u objeto (es decir un electrodo colector de electrones). Un electrodo negativo se denomina típicamente "ánodo". El término "electrodo

positivo", como se usa en la presente memoria, se refiere a un electrodo a través del cual los agujeros dejan un material u objeto (es decir, un electrodo colector de agujeros). Un electrodo positivo se denomina típicamente "cátodo". Dentro de un dispositivo fotovoltaico, los electrones fluyen desde el electrodo/cátodo positivo al electrodo/ánodo negativo, mientras que los agujeros fluyen desde el electrodo/ánodo negativo al electrodo/cátodo positivo.

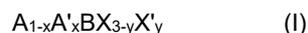
El término "electrodo frontal", como se usa en la presente memoria, se refiere al electrodo provisto en ese lado o superficie de un dispositivo fotovoltaico que se pretende que se exponga a la luz solar. Por lo tanto, normalmente se requiere que el electrodo frontal sea transparente o semitransparente para permitir que la luz pase a través del electrodo hacia las capas fotoactivas proporcionadas debajo del electrodo frontal. El término "electrodo posterior", como se usa en la presente memoria, por lo tanto, se refiere al electrodo provisto en ese lado o superficie de un dispositivo fotovoltaico que es opuesto al lado o superficie que se pretende que se exponga a la luz solar.

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

El término "que consiste esencialmente en" se refiere a una composición que comprende los componentes en los que consiste esencialmente, así como otros componentes, con la condición de que los otros componentes no afecten materialmente a las características esenciales de la composición. Típicamente, una composición que consiste esencialmente en ciertos componentes comprenderá más de o igual al 95 % en peso de esos componentes o más de o igual al 99 % en peso de esos componentes. El término "compuesto volátil", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto que se elimina fácilmente por evaporación o descomposición. Por ejemplo, un compuesto que se elimina fácilmente por evaporación o descomposición a una temperatura inferior o igual a 150 °C, o, por ejemplo, a una temperatura inferior o igual a 100 °C, sería un compuesto volátil. El "compuesto volátil" incluye, además, compuestos que se eliminan fácilmente por evaporación a través de productos de descomposición. Así, un compuesto volátil X puede evaporarse fácilmente por evaporación de las moléculas de X, o un compuesto volátil X puede evaporarse fácilmente mediante su descomposición para formar dos compuestos Y y Z que se evaporan fácilmente. Por ejemplo, las sales de amonio pueden ser compuestos volátiles, y pueden ya sea evaporarse como moléculas de la sal de amonio o como productos de descomposición, por ejemplo, amonio y un compuesto de hidrógeno (por ejemplo, un haluro de hidrógeno). Así, un compuesto volátil X puede tener una presión de vapor relativamente alta (por ejemplo, mayor o igual a 500 Pa) o puede tener una presión de descomposición relativamente alta (por ejemplo, mayor o igual a 500 Pa para uno o más de los productos de descomposición), que puede denominarse, además, presión de disociación.

Estructura del dispositivo

Las Figuras 1a y 1b ilustran esquemáticamente los dispositivos fotovoltaicos 100a, 100b. En las Figuras 1a y 1b, los dispositivos fotovoltaicos 100a, 100b comprenden cada uno un electrodo frontal transparente o semitransparente 101a, 101b y un electrodo posterior 102a, 102b, con una región fotoactiva 110a, 110b dispuesta entre los electrodos frontal y posterior, en los que región fotoactiva comprende un material de perovskita de fórmula general (I):



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

El material de perovskita se configura para funcionar como un absorbente de luz/fotosensibilizador dentro de la región fotoactiva. En adición, el material de perovskita en la región fotoactiva puede configurarse, además, para proporcionar transporte de carga. A este respecto, los materiales de perovskita pueden actuar no solo como absorbentes de luz (es decir, fotosensibilizadores) sino también como material semiconductor intrínseco (tipo i), tipo n o tipo p (transportador de carga). Por lo tanto, un material de perovskita puede actuar como fotosensibilizador y como material semiconductor de tipo n. Por lo tanto, el material de perovskita puede asumir las funciones tanto de absorción de luz como de transporte de carga de intervalo largo.

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

La Figura 1b ilustra entonces un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple 100b que incluye una primera subcelda 110b en la que la región fotoactiva comprende un material de perovskita de fórmula general (I) y una o más subceldas 120 adicionales dispuestas entre el electrodo frontal 101b y el posterior 102b. En particular, la Figura 1b ilustra un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple integrado monolíticamente en el que cada subcelda 110b, 120 se conecta a una subcelda adyacente por una región intermedia 130 que comprende una o más capas de interconexión (por ejemplo, una capa de recombinación o una unión de túnel). En un dispositivo fotovoltaico de múltiples uniones integrado monolíticamente, las subceldas individuales se conectan eléctricamente en serie, lo que da como resultado la necesidad de una capa de recombinación o una unión de túnel y la adaptación de la corriente. Por el contrario, en un dispositivo fotovoltaico de múltiples uniones apilado mecánicamente, las subceldas individuales están provistas de contactos eléctricos separados y, por lo tanto, no requieren de adaptación de la corriente. Sin embargo, el tamaño y el costo adicionales de los contactos y sustratos adicionales, y las dificultades de dispersión del calor hacen que las estructuras apiladas mecánicamente sean menos favorables que las estructuras monolíticamente integradas.

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

La región de tipo n comprende una o más capas de tipo n. A menudo, la región de tipo n es una capa de tipo n, es decir una capa de tipo n única. Sin embargo, en otras realizaciones, la región de tipo n puede comprender una capa de tipo n y una capa de bloqueo de agujeros o capa de bloqueo de excitones de tipo n separada.

Una capa de bloqueo de excitones es un material que tiene un intervalo de banda más ancho que el material fotoactivo, pero que tiene ya sea una banda de conducción o una banda de valencia muy similar a las del material fotoactivo. Si la banda de conducción (o los niveles de energía de los orbitales moleculares desocupados más bajos) de la capa de bloqueo de excitones se alinea estrechamente con la banda de conducción del material fotoactivo, entonces los electrones pueden pasar del material fotoactivo hacia y a través de la capa de bloqueo de excitones, o a través de la capa de bloqueo de excitones y hacia el material fotoactivo, y llamamos a esto una capa de bloqueo de excitones de tipo n. Un ejemplo de esto es la batocuproína (BCP), como se describe en P. Peumans, A. Yakimov, y S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells" J. Appl. Phys. 93, 3693 (2001) y Masaya Hirade, y Chihaya Adachi, "Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance" Appl. Phys. Lett. 99, 153 302 (2011)}.

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

Puede seleccionarse un material inorgánico de tipo n adecuado entre un óxido metálico, un sulfuro metálico, un seleniuro metálico, un telururo metálico, una perovskita, Si amorfo, un semiconductor del grupo IV de tipo n, un semiconductor del grupo III-V de tipo n, un semiconductor del grupo II-VI de tipo n, un semiconductor del grupo I-VII de tipo n, un semiconductor del grupo IV-VI de tipo n, un semiconductor del grupo V-VI de tipo n y un semiconductor del grupo II-V de tipo n, cualquiera de los cuales puede estar sin dopar o dopado. Típicamente, el material de tipo n se selecciona de un óxido metálico, un sulfuro metálico, un seleniuro metálico, y un telururo metálico. Así, el material de tipo n puede comprender un material inorgánico seleccionado de óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tántalo, tungsteno, indio, galio, neodimio, paladio, cadmio, o un óxido de una mezcla de dos o más de dichos metales; un sulfuro de cadmio, estaño, cobre, zinc o un sulfuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; un seleniuro de cadmio, zinc, indio, galio o un seleniuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; o un telururo de cadmio, zinc, cadmio o estaño, o un telururo de una mezcla de dos o más de dichos metales.

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

Pueden emplearse, además, otros materiales de tipo n, que incluyen materiales orgánicos y poliméricos para el transporte de electrones, y electrolitos. Los ejemplos adecuados incluyen, pero no se limitan a, un fullereno o un derivado de fullereno, un material orgánico de transporte de electrones que comprende perileno o un derivado de este, o poli{[N,N0-bis(2-octildodecil)-naftalen-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,50-(2,20-bitiofeno)} (P (NDI2OD-T2)).

La región de tipo p comprende una o más capas de tipo p. A menudo, la región de tipo p es una capa de tipo p, es decir una única capa de tipo p. Sin embargo, en otras realizaciones, la región de tipo p puede comprender una capa de tipo p y una capa de bloqueo de electrones o capa de bloqueo de excitones de tipo p. Si la banda de valencia (o los niveles de energía de orbitales moleculares ocupados más altos) de la capa de bloqueo de excitones se alinea estrechamente con la banda de valencia del material fotoactivo, entonces los agujeros pueden pasar del material fotoactivo hacia y a través de la capa de bloqueo de excitones, o a través de la capa de bloqueo de excitones y hacia el material fotoactivo, y llamamos a esto una capa de bloqueo de excitones de tipo p. Un ejemplo de esto es tris[4-(5-feniltiofen-2-il)fenil]amina, como se describe en Masaya Hirade, and Chihaya Adachi, "Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance" Appl. Phys. Lett. 99, 153 302 (2011).

Una capa de tipo p es una capa de un material que transporta agujeros (es decir, tipo p). El material de tipo p puede ser un único compuesto de tipo p o material elemental, o una mezcla de dos o más compuestos de tipo p o materiales elementales, que pueden estar sin dopar o dopados con uno o más elementos dopantes. Una capa de tipo p puede comprender un material de tipo p inorgánico u orgánico.

Los materiales de tipo p adecuados pueden seleccionarse de transportadores de orificios poliméricos o moleculares. Los materiales de tipo p adecuados incluyen transportadores de agujeros moleculares, transportadores de agujeros poliméricos y transportadores de agujeros de copolímero. Un material de tipo p puede ser, por ejemplo, un material de transporte de agujeros moleculares, un polímero o copolímero que comprende uno o más de los siguientes restos: tiofenilo, fenelenilo, ditiazolilo, benzotiazolilo, dicetopirrololpirrolilo, etoxiditiofenilo, amino, trifenilamino, carbazolilo, etileno dioxitiofenilo, dioxitiofenilo, o fluorenilo. Así, un material de tipo p empleado en un fotovoltaico puede comprender, por ejemplo, cualquiera de los materiales, polímeros o copolímeros de transporte de agujeros moleculares mencionados anteriormente. En una realización, las regiones de tipo p comprenden un material de transporte de agujeros.

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

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

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

En contraste, el dispositivo ilustrado en la Figura 2b tiene lo que se considera una estructura invertida para un dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita en el que el electrodo frontal 101a está en contacto con la región de tipo p 112a de la región fotoactiva 110a y el electrodo posterior 102a está en contacto con la región de tipo n 111a de la región fotoactiva 110a. Por lo tanto, el electrodo frontal 101a funciona como un electrodo positivo (recolección de agujeros), mientras que el electrodo posterior 102a funciona como un electrodo negativo (recolección de electrones).

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

5 Ambos dispositivos ilustrados en las Figuras 2a y 2b incluyen una región de tipo n y una región de tipo p, con el material de perovskita fotoactivo dispuesto entre la región de tipo n y la región de tipo p, de manera tal que la región de tipo n (transporte de electrones) y la región de tipo p (transporte de agujeros) actúan para transportar la carga generada en el material de perovskita hacia los electrodos respectivos. Sin embargo, también es posible que tales dispositivos incluyan solo una región de transporte de carga. En particular, se demostró que los dispositivos fotovoltaicos funcionales que comprenden una perovskita fotoactiva pueden formarse sin ningún material de transporte de agujeros, de manera tal que la perovskita fotoactiva está en contacto directo con un electrodo y/o una capa de metal (ver Etgar, L., Gao, P. y Xue, Z., 2012. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134 (42), pp 17 396-17 399). En tales dispositivos, la perovskita fotoactiva asume las funciones de recolectora de luz y transportadora de agujeros, de manera tal que un material adicional de transporte de agujeros es redundante.

15 Las Figuras de la 3a a la 3c ilustran algunas realizaciones ejemplares de un dispositivo fotovoltaico de unión única basado en perovskita.

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

30 En la Figura 3a, el dispositivo fotovoltaico ilustrado 100a tiene lo que se denomina arquitectura de celda absorbente extremadamente delgada (ETA) en la que se proporciona una capa extremadamente delgada del material de perovskita absorbente de luz en la interfaz entre los semiconductores nanoestructurado, interpenetrantes de tipo n (por ejemplo, TiO₂) y de tipo p (por ejemplo, HTM). En esta disposición, el material del andamio poroso 115a dentro de la región fotoactiva 110a comprende un material semiconductor/transportador de carga.

35 En la Figura 3b, el dispositivo fotovoltaico ilustrado 100a tiene lo que se denomina arquitectura de celda solar mesosuperestructurada (MSSC) en la que se proporciona una capa extremadamente delgada del material de perovskita que absorbe la luz sobre un material de andamio aislante mesoporoso. En esta disposición, el material de andamio poroso 115a dentro de la región fotoactiva 110a comprende un material dieléctrico (por ejemplo, Al₂O₃).

40 En la Figura 3c, la región fotoactiva 110a comprende una capa del material de perovskita 113a de fórmula (I) sin porosidad abierta. Como se describió anteriormente, un material sin porosidad abierta típicamente no tiene macroporos ni mesoporos, pero puede tener microporos y nanoporos (y por lo tanto puede tener poros intercrystalinos). La capa de material de perovskita 113a por lo tanto forma una heterounión plana con una o ambas de las regiones de tipo n 111a y la región de tipo p 112a. La región de tipo n 111a o la región de tipo p 112a pueden estar dispuestas sobre la capa del material de perovskita 113a sin porosidad abierta. A este respecto, como la capa del material de perovskita 113a no tiene porosidad abierta, ningún material de tipo n o tipo p se infiltra en el material de perovskita para formar una heterounión de volumen; más bien forma una heterounión plana con el material de perovskita. Típicamente, la capa del material de perovskita 113a sin porosidad abierta está en contacto tanto con la región de tipo n como con la región de tipo p, y por lo tanto forma una heterounión plana con la región de tipo n y la región de tipo p.

50 Por lo tanto, en la Figura 3c el dispositivo fotovoltaico ilustrado 100a tiene una arquitectura de dispositivo de heterounión plana de película delgada en la que se proporciona una capa delgada sólida del material de perovskita absorbente de luz entre capas planas de semiconductores de tipo n (por ejemplo, TiO₂) y de tipo p (por ejemplo, HTM). En esta disposición, el dispositivo no incluye un material de andamio poroso.

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

65 En otra realización adicional, la región fotoactiva puede comprender una capa del material de perovskita de fórmula (I) en el que el material de perovskita es en sí mismo poroso. Un material de transporte de carga llena los poros de la región porosa del material de perovskita y forma una capa de recubrimiento sobre el material de perovskita

poroso. A este respecto, la capa de recubrimiento del material de transporte de carga consiste en una capa del material de transporte de carga sin porosidad abierta.

5 En dependencia de la disposición específica del dispositivo, el grosor de la región fotoactiva es típicamente de 300 nm a 3.000 nm. Usualmente, el grosor de la región fotoactiva es de 400 nm a 2.000 nm. Por ejemplo, el grosor puede ser de 500 nm a 1.500 nm.

10 Para proporcionar dispositivos fotovoltaicos altamente eficientes, la absorción del absorbente debería idealmente maximizarse para generar una cantidad óptima de corriente. En consecuencia, cuando se usa una perovskita como absorbente en un dispositivo fotovoltaico, el grosor de la capa de perovskita debería ser idealmente del orden de 300 a 600 nm, para absorber la mayor parte de la luz solar a través del espectro visible. En particular, en una celda solar la capa de perovskita generalmente debe ser más gruesa que la profundidad de absorción (que se define como el grosor de la película requerido para absorber el 90 % de la luz incidente de una longitud de onda dada, el que para los materiales de perovskita de interés está típicamente por encima de 100 nm si se requiere una absorción de luz significativa en todo el espectro visible (400 a 800 nm), ya que el uso de una capa fotoactiva en dispositivos fotovoltaicos con un grosor de menos de 100 nm puede ser perjudicial para el rendimiento del dispositivo.

15 Típicamente, por lo tanto, el grosor de la capa del material de perovskita es mayor de 100 nm. El grosor de la capa del material de perovskita en el dispositivo fotovoltaico puede ser, por ejemplo, de 100 nm a 1.000 nm. El grosor de la capa del material de perovskita en el dispositivo fotovoltaico puede ser, por ejemplo, de 200 nm a 700 nm y, preferentemente, es de 300 nm a 600 nm.

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

25 La región de tipo n comprende una o más capas de tipo n. La región de tipo n puede tener un grosor de 50 nm a 1.000 nm. Por ejemplo, la región de tipo n puede tener un grosor de 50 nm a 500 nm, o de 100 nm a 500 nm. Cuando la región de tipo n comprende una capa compacta de un semiconductor de tipo n, la capa compacta tiene un grosor de 50 nm a 200 nm, típicamente un grosor de aproximadamente 100 nm.

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

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

40 Cuando la región fotoactiva comprende una capa de recubrimiento del material de perovskita sobre una región porosa, el grosor de la capa de recubrimiento puede ser mayor, igual, o menor que el grosor de la región porosa. El grosor de la capa de recubrimiento es típicamente de 10 nm a 1.000 nm o, por ejemplo, de 100 nm a 700 nm. Normalmente se prefiere una capa de recubrimiento que tenga un grosor de al menos 100 nm. El grosor de la región porosa es a menudo de 5 nm a 1.000 nm. Más típicamente, es de 5 nm a 500 nm o, por ejemplo, de 30 nm a 200 nm.

45 Las Figuras 4a y 4b ilustran realizaciones esquemáticamente separadas de dispositivos fotovoltaicos de unión múltiple 100b que tienen una primera subcelda 110b que comprende un material de perovskita de fórmula general (I) y una o más subceldas adicionales 120.

50 En cada una de estas realizaciones, el dispositivo fotovoltaico de unión múltiple 100b tiene una estructura monolíticamente integrada que por lo tanto comprende solo dos electrodos, los electrodos frontal 101b y posterior 102b, con la primera subcelda 110b y la una o más subceldas adicionales 120 dispuestas entre estos dos electrodos. Además, como la estructura integrada monolíticamente comprende solo dos electrodos, cada subcelda se conecta a una región fotoactiva adyacente por una región intermedia 130, en la que cada región intermedia comprende una o más capas de interconexión. Por ejemplo, las capas de interconexión pueden comprender cualquiera de una capa de recombinación y una unión de túnel.

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

60 A modo de ejemplo, cada una de las una o más subceldas adicionales 120 del dispositivo fotovoltaico de unión múltiple 100b puede comprender cualquiera de un segundo material de perovskita fotoactivo, silicio amorfo, silicio cristalino, CdTe, CuZnSnSSe, CuZnSnS, o CuInGaSe (CIGS).

65

El dispositivo ilustrado en la Figura 4a tiene lo que se considera una estructura regular para un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple basado en perovskita 100b, en el que el electrodo frontal 101b está en contacto con la región de tipo p 112b de la primera subcelda 110b que comprende el material de perovskita 113b de fórmula general (I) y el electrodo posterior 102b está en contacto con una de las una o más subceldas 120 adicionales. Por lo tanto, el electrodo frontal 101b funciona como un electrodo positivo (recolección de agujeros), mientras que el electrodo posterior 102b funciona como un electrodo negativo (recolección de electrones).

En la Figura 4a, el dispositivo fotovoltaico de unión múltiple ilustrado 100b es un dispositivo en tándem que comprende dos subceldas fotoactivas 110b, 120, en el que la subcelda superior/más alta/primeras 110b comprende un material de perovskita fotosensible/absorbente de luz 113b de fórmula (I) y la subcelda inferior/más baja/segunda 120 puede, por ejemplo, comprender una subcelda basada en silicio cristalino.

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

En contraste, el dispositivo ilustrado en la Figura 4b tiene lo que se considera una estructura invertida para un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple basado en perovskita 100b en el que el electrodo frontal 101b está en contacto con la región de tipo n 111b de la primera subcelda 110b y el electrodo posterior 102b está en contacto con una de las una o más subceldas adicionales 120. Por lo tanto, el electrodo frontal 101b funciona como un electrodo negativo (recolección de electrones), mientras que el electrodo posterior 102b funciona como un electrodo positivo (recolección de agujeros).

En la Figura 4b el dispositivo fotovoltaico de unión múltiple ilustrado 100b es un dispositivo en tándem que comprende dos subceldas fotoactivas 110b, 120, en el que la subcelda superior/más alta/primeras 110b comprende un material de perovskita fotosensible/absorbente de luz 113b de fórmula (I) y la subcelda inferior/más baja/segunda 120 puede, por ejemplo, comprender una subcelda basada en silicio cristalino.

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

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

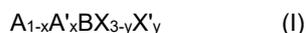
La Figura 5a ilustra un ejemplo de un dispositivo fotovoltaico en tándem, en el que la subcelda superior/más alta/primeras comprende un material de perovskita fotosensible/absorbente de luz y la subcelda inferior/más baja/segunda comprende una subcelda de silicio cristalino. En esta realización ejemplar, la subcelda de silicio cristalino comprende una heterounión de silicio amorfo/silicio cristalino (SHJ) que usa una oblea de silicio cristalino (c-Si) como un absorbente fotoactivo y películas delgadas de silicio amorfo (a-Si) para la formación de uniones y pasivación superficial. La subcelda de silicio cristalino comprende un emisor de a-Si de tipo p, una capa de tampón/pasivación de a-Si intrínseca, un absorbente fotoactivo de c-Si de tipo n, otra capa de tampón/pasivación de a-Si intrínseca, y una capa de tampón/pasivación a-Si intrínseca, y una capa de campo de superficie posterior (BSF) hecha de a-Si de n-tipo.

La Figura 5b ilustra un ejemplo de un dispositivo fotovoltaico en tándem, en el que la subcelda superior/más alta/primeras comprende un material de perovskita fotosensible/absorbente de luz y la subcelda inferior/más baja/segunda comprende una subcelda CIGS, CIS, o CZTSSe. En esta realización ejemplar, la subcelda inferior comprende un absorbente fotoactivo CIGS, CIS, o CZTSSe (tipo p) y una capa de tampón CdS (tipo n).

La Figura 5c ilustra un ejemplo de un dispositivo fotovoltaico en tándem, en el que la subcelda superior/más alta/primeras comprende un material de perovskita fotosensible/absorbente de luz y la subcelda inferior/más baja/segunda comprende un segundo material de perovskita fotosensible/absorbente de luz.

Dispositivo de unión múltiple

En consecuencia, puede proporcionarse un dispositivo fotovoltaico de unión múltiple que comprende una primera subcelda (superior) y una segunda subcelda (inferior), en el que la primera subcelda comprende un material de perovskita absorbente de luz que tiene una fórmula general (I) de:



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

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

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

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

Alternativamente, el primer electrodo puede estar en contacto con la región de tipo n de la primera subcelda, y en el que el primer electrodo comprende un material conductor de electricidad transparente o semitransparente. El primer electrodo puede ser un electrodo recolector de electrones, mientras que el segundo electrodo es un electrodo recolector de agujeros.

La segunda región fotoactiva puede comprender cualquiera de un segundo material de perovskita, silicio cristalino, CdTe, CuZnSnS₂, CuZnSnS, o CuInGaSe (CIGS).

Preferentemente, la segunda subcelda comprende una subcelda de silicio cristalino, y con mayor preferencia la subcelda de silicio cristalino comprende una heterounión de silicio (SHJ), y aún con mayor preferencia la subcelda de silicio cristalino comprende una heterounión de silicio amorfo:silicio cristalino.

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

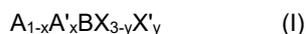


en la que FA es un catión formamidinio ($(HC(NH)_2)_2^+$), Cs es un catión cesio (Cs^+), Pb es un catión plomo (Pb^{2+}), I es yoduro (I) y Br es bromuro (Br), en la que $0 < x \leq 0,4$ y $0 < y \leq 3$. Preferentemente, x es entonces igual o mayor que 0,05 y menor o igual a 0,25, y es con mayor preferencia igual a cualquiera de 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, y 0,25. Preferentemente, y es entonces mayor que 0 y menor que 1,5, es con mayor preferencia mayor que 0 y menor o igual que 1,0, y aún con mayor preferencia es 0,6.

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

Material de perovskita

Como se indicó anteriormente, las perovskitas de la presente invención comprenden un material de perovskita de fórmula general (I):



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

Por lo tanto el intervalo de banda del material de perovskita de fórmula (I) puede ajustarse entre 1,60 eV y 2,30 eV, lo que lo hace particularmente adecuado para su uso en la subcelda superior de un dispositivo fotovoltaico de unión

múltiple cuando se combina con uno o más subceldas. La una o más subceldas adicionales pueden comprender cualquiera de un segundo material de perovskita fotoactivo, silicio cristalino, CdTe, CuZnSnSSe, CuZnSnS, o CuiInGaSe (CIGS). Preferentemente, el intervalo de banda del material de perovskita es de 1,65 eV a 1,75 eV ya que el material de perovskita es ideal para su uso en una subcelda superior de un dispositivo fotovoltaico en tándem en el que la subcelda inferior tiene, preferentemente, un intervalo de banda de aproximadamente 1,1 eV. En particular, cuando el intervalo de banda del material de perovskita es de aproximadamente 1,65 eV a 1,75 eV, el material de perovskita es ideal para su uso en una subcelda superior de un dispositivo fotovoltaico en tándem en el que la subcelda inferior comprende silicio cristalino.

El al menos un catión inorgánico divalente (B) es entonces, preferentemente, cualquier catión metálico divalente. Por ejemplo, el al menos un catión inorgánico divalente (B) puede seleccionarse de Pb^{2+} y Sn^{2+} , y es, preferentemente, un catión de plomo (II) (Pb^{2+}).

Por ejemplo, el valor x puede ser aproximadamente 0,25, 0,5 o 0,75, y es, preferentemente, igual a cualquiera de 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, y 0,25.

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

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



en la que FA es un catión formamidinio ($(HC(NH)_2)_2^+$), Cs es un catión cesio (Cs^+), Pb es un catión de plomo (Pb^{2+}), I es yoduro (I⁻) y Br es bromuro (Br⁻). El valor de x es mayor que 0 y menor que o igual a 0,40 y el valor de y puede ser mayor que 0 y menor o igual que 3. Preferentemente, y es mayor que 0 y es menor que 1,5, con mayor preferencia y es mayor que 0 y es menor o igual a 1,0, y aún con mayor preferencia es mayor que 0 y menor o igual a 0,6.

Procedimiento de producción de un dispositivo fotovoltaico

Se proporciona, además, un procedimiento de producción de un dispositivo fotovoltaico que comprende un material fotoactivo, cuyo material fotoactivo comprende una perovskita de fórmula general (I). El procedimiento comprende una etapa (a) de disponer una segunda región en una primera región, cuya segunda región comprende una capa de material fotoactivo. Por ejemplo, la primera región puede ser una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n.

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

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

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

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

Opcionalmente, la etapa (a) de disponer una segunda región en la primera región comprende, además, después de la etapa en la que se produce una capa sólida del material de perovskita, una etapa de curar la capa sólida del material de perovskita. La etapa de curar la capa sólida del material de perovskita típicamente implicaría calentar la capa sólida del material de perovskita a una temperatura elevada durante un período de tiempo establecido, en el que la temperatura y el período de tiempo usados para la etapa de curado dependen de la composición específica del material de perovskita. A este respecto, el experto podría determinar fácilmente una temperatura y un período de tiempo apropiados para el curado de una capa sólida de un material de perovskita mediante el uso de procedimientos bien conocidos que no requieren una experimentación indebida. En particular, se observa que la persona experta sabrá que la temperatura y el período de tiempo exactos usados para la etapa de curado

dependerán de las variaciones en el equipo y el aparato usados para realizar la etapa de curado, de manera tal que la selección de los valores para estos parámetros son una cuestión de rutina para el experto.

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

- 5 – un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio $((\text{HC}(\text{NH})_2)_2^+)$ (A) y un primer anión haluro;
- un segundo compuesto precursor que comprende el catión cesio (Cs^+) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro; y un tercer compuesto precursor
- 10 que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el segundo anión haluro; en el que el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y yoduro (X)).

Preferentemente, los precursores del material de perovskita comprenden, además, un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro. Con mayor preferencia, el primer compuesto precursor comprende el catión formamidinio $((\text{HC}(\text{NH})_2)_2^+)$ (A) y un primer anión haluro, el segundo compuesto precursor comprende el catión cesio (Cs^+) (A') y el primer anión haluro, el tercer compuesto precursor comprende el catión inorgánico metálico divalente (B) y el segundo anión haluro, y el cuarto compuesto precursor comprende el catión inorgánico metálico bivalente (B) y el primer anión haluro.

- 20 A modo de ejemplo, los precursores del material de perovskita pueden comprender un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio $((\text{HC}(\text{NH})_2)_2^+)$ (A) y yoduro (X), un segundo compuesto precursor que comprende el catión cesio (Cs^+) (A') y el yoduro (X), un tercer compuesto precursor que comprende el catión metálico divalente (B) y yoduro (X), y un cuarto compuesto precursor que comprende el catión metálico divalente (B) y bromuro (X'). En una ampliación de este ejemplo, el primer compuesto precursor puede tener la fórmula AX, el segundo compuesto precursor puede tener la fórmula A'X, el tercer compuesto precursor puede tener la fórmula BX₂, y el cuarto compuesto precursor puede tener la fórmula BX'₂.

- 30 A modo de ejemplo adicional, los precursores del material de perovskita pueden comprender un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio $((\text{HC}(\text{NH})_2)_2^+)$ (A) y bromuro (X'), un segundo compuesto precursor que comprende el catión cesio (Cs^+) (A') y el bromuro (X'), un tercer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y bromuro (X'), y un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y yoduro (X). En una ampliación de este ejemplo, el primer compuesto precursor puede tener la fórmula AX', el segundo compuesto precursor puede tener la fórmula A'X', el tercer compuesto precursor puede tener la fórmula BX'₂, y el cuarto compuesto precursor puede tener la fórmula BX₂.

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

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

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

- un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio $((\text{HC}(\text{NH})_2)_2^+)$ (A) y un primer anión haluro;
- 50 – un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio $((\text{HC}(\text{NH})_2)_2^+)$ (A) y un anión orgánico de sacrificio (Y);
- un tercer compuesto precursor que comprende el catión cesio (Cs^+) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro; y
- 55 – un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y un segundo anión haluro; en el que el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y yoduro (X)).

- Preferentemente, los precursores del material de perovskita comprenden, además, un quinto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro. Con mayor preferencia, el primer compuesto precursor comprende el catión formamidinio $((\text{HC}(\text{NH})_2)_2^+)$ (A) y un primer anión haluro, el segundo compuesto precursor comprende el catión formamidinio $((\text{HC}(\text{NH})_2)_2^+)$ (A) y un anión orgánico de sacrificio (Y), el tercer compuesto precursor comprende el catión cesio (Cs^+) (A') y el primer anión haluro, el cuarto compuesto precursor comprende el catión inorgánico divalente (B) y el segundo anión haluro, y el quinto compuesto precursor comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro.

65

En este procedimiento, el anión orgánico de sacrificio (Y) forma un compuesto volátil (AY) con el catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂⁺) (A). Como se discute en la presente memoria, los compuestos volátiles son aquellos compuestos que se eliminan fácilmente por evaporación, ya sea por evaporación del propio compuesto o por evaporación de productos de descomposición del compuesto. Sin desear limitarse a la teoría, se cree que la presencia de este compuesto volátil (AY) durante la reacción ralentiza la cristalización del material de perovskita y de esta manera mejora la estructura cristalina del material de perovskita resultante.

El procedimiento puede comprender, además, permitir la eliminación de un compuesto volátil que comprende el anión orgánico de sacrificio (Y) y el catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂⁺) (A) de la capa depositada de la solución precursora. La etapa de permitir la eliminación del compuesto volátil (AY) puede comprender permitir que el compuesto volátil se evapore, descomponga, o se evapore y descomponga. Así, la etapa de permitir la eliminación del compuesto volátil puede comprender calentar la capa depositada de la solución precursora o exponer la capa depositada de la solución precursora. A menudo, el sustrato y/o la solución se calienta para eliminar el compuesto volátil.

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

El anión orgánico de sacrificio (Y) puede ser un anión orgánico de fórmula RCOO⁻, ROCOO⁻, RSO₃⁻, ROP(O)(OH)O⁻ o RO⁻, en la que R es H, alquilo C₁₋₁₀ sustituido o no sustituido, alqueno C₂₋₁₀ sustituido o no sustituido, alquino C₂₋₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₀ sustituido o no sustituido, heterociclo C₃₋₁₀ sustituido o no sustituido o aro sustituido o no sustituido. En particular, el anión de sacrificio puede ser formiato (HCOO⁻), acetato (CH₃COO⁻), propanoato (C₂H₅COO⁻), butanoato (C₃H₇COO⁻), pentanoato (C₄H₁₀COO⁻), o benzoato (C₆H₅COO⁻).

Por lo tanto, el segundo compuesto precursor puede comprender un compuesto de fórmula AY, en el que A es el catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂⁺) y Y es el anión orgánico de sacrificio. Preferentemente, el segundo compuesto precursor es acetato de ((HC(NH)₂)₂⁺) formamidinio, formiato de ((HC(NH)₂)₂⁺) formamidinio o propanoato de ((HC(NH)₂)₂⁺) formamidinio.

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

La solución precursora se elimina típicamente mediante el procesamiento de la solución. Por ejemplo, una composición que comprende los compuestos precursores y un sistema de solventes puede disponerse sobre el sustrato, por ejemplo, mediante recubrimiento por rotación, o por recubrimiento por grabado, recubrimiento de ranura, serigrafía, impresión por chorro de tinta, recubrimiento con cuchilla dosificadora, o recubrimiento por pulverización.

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

- (i) formar una primera solución precursora que comprende precursores del material de perovskita disuelto en un primer sistema de solventes;
- (ii) disponer/depositar una capa de la primera solución precursora;
- (iii) eliminar el primer sistema de solventes para formar una capa sólida del uno o más precursores;
- (iii) formar una segunda solución precursora que comprende precursores adicionales del material de perovskita disuelto en un segundo sistema de solventes; y
- (iv) tratar la capa sólida del uno o más precursores con la segunda solución precursora y de esta manera hacer reaccionar el uno o más precursores y el uno o más precursores adicionales para producir una capa sólida del material de perovskita.

Opcionalmente, la etapa (iv) de tratar la capa sólida del uno o más precursores con la segunda solución precursora comprende depositar la segunda solución precursora en la capa sólida del uno o más precursores y calentar la segunda solución precursora en la capa sólida del uno o más precursores para producir una capa sólida del material

de perovskita. La etapa de calentar la segunda solución precursora en la capa sólida de uno o más precursores típicamente implicaría calentar a una temperatura elevada durante un período de tiempo establecido, en el que la temperatura y el período de tiempo usados para la etapa de calentamiento dependen de la composición específica del material de perovskita. A este respecto, el experto podría determinar fácilmente una temperatura y un período de tiempo apropiados para la etapa de calentamiento mediante el uso de procedimientos bien conocidos que no requieren una experimentación indebida. En particular, se observa que el experto sabrá que la temperatura y el período de tiempo exactos usados para la etapa de calentamiento dependerán de las variaciones en el equipo y el aparato usados para realizar la etapa de calentamiento, de manera tal que la selección de los valores para estos parámetros son una cuestión de rutina para el experto.

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

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

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

- un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂⁺) (A) y el primer anión haluro o un segundo anión haluro, y

- un tercer compuesto precursor que comprende el catión cesio (Cs⁺) (A') y el primer anión haluro o el segundo anión haluro;

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

A modo de ejemplo, los precursores del material de perovskita en la primera solución precursora pueden comprender un primer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el yoduro (X). Los precursores adicionales del material de perovskita en la segunda solución precursora pueden comprender entonces un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂⁺) (A) y yoduro (X) o bromuro (X'), y un tercer compuesto precursor que comprende el catión cesio (Cs⁺) (A') yoduro (X) o bromuro (X'). En una ampliación de este ejemplo, el primer compuesto precursor puede tener la fórmula BX₂, el segundo compuesto precursor puede tener la fórmula AX o AX', y el tercer compuesto precursor puede tener la fórmula A'X' o A'X'. Preferentemente, si el segundo compuesto precursor es de la fórmula AX, entonces el tercer compuesto precursor es de la fórmula A'X', y si el segundo compuesto precursor es de la fórmula AX', entonces el tercer compuesto precursor es de la fórmula A'X.

A modo de ejemplo adicional, los precursores del material de perovskita en la primera solución precursora pueden comprender un primer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el bromuro (X'). Los precursores adicionales del material de perovskita en la segunda solución precursora pueden comprender entonces un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂⁺) (A) y yoduro (X) o bromuro (X'), y un tercer compuesto precursor que comprende el catión cesio (Cs⁺) (A') y yoduro (X) o bromuro (X'). En una ampliación de este ejemplo, el primer compuesto precursor puede tener la fórmula BX₂, el segundo compuesto precursor puede tener la fórmula AX o AX', y el tercer compuesto precursor puede tener la fórmula A'X' o A'X'. Preferentemente, si el segundo compuesto precursor es de la fórmula AX, entonces el tercer compuesto precursor es de la fórmula A'X', y si el segundo compuesto precursor es de la fórmula AX', entonces el tercer compuesto precursor es de la fórmula A'X.

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

Además, cuando el dispositivo fotovoltaico tiene una estructura de unión múltiple, de manera tal que el dispositivo fotovoltaico comprende una primera subcelda y una o más subceldas adicionales, el procedimiento comprende, además, proporcionar una subcelda adicional, disponer una región intermedia en la subcelda adicional, y formar la primera subcelda en la región intermedia. La etapa de formar la primera subcelda en la región intermedia comprende entonces la etapa (a) o las etapas (a) y (b) descritas anteriormente.

Formulación para su uso en la formación del material de perovskita

Además, también se proporciona una formulación para su uso en la formación de un material de perovskita fotosensible/absorbente de luz de fórmula general (I). La formulación comprende compuestos precursores del material de perovskita.

En una realización, los precursores del material de perovskita en la formulación comprenden un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂⁺) (A) y un primer anión haluro, un segundo compuesto precursor que comprende el catión cesio (Cs⁺) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro, y un tercer

compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el segundo anión haluro, en el que el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y yoduro (X)).

5 Preferentemente, los precursores del material de perovskita en la formulación comprenden, además, un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro. Con mayor preferencia, el primer compuesto precursor comprende el catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂²⁺) (A) y un primer anión haluro, el segundo compuesto precursor comprende el catión cesio (Cs⁺) (A') y el primer anión haluro, el tercer compuesto precursor comprende el catión inorgánico metálico divalente (B) y el segundo anión haluro, y el cuarto compuesto precursor comprende el catión inorgánico metálico bivalente (B) y el primer anión haluro.

10 El al menos un catión inorgánico divalente (B) puede ser cualquier catión metálico divalente. Preferentemente, el al menos un catión inorgánico divalente (B) se selecciona de Pb²⁺ y Sn²⁺, y es con mayor preferencia un catión de plomo (II) (Pb²⁺).

15 En una realización preferente, la formulación comprende un primer compuesto precursor que comprende un catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂²⁺) y un primer anión haluro, un segundo compuesto precursor que comprende un catión cesio (Cs⁺) (A') y el primer anión haluro, un tercer compuesto precursor que comprende un catión plomo (II) (Pb²⁺) y el primer anión haluro, y un cuarto compuesto precursor que comprende un catión plomo (II) (Pb²⁺) y un segundo anión haluro, en el que el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y yoduro (X)).

20 En una realización alternativa, los precursores del material de perovskita en la formulación comprenden un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂²⁺) (A) y un primer anión haluro, un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂²⁺) (A) y un anión orgánico de sacrificio (Y), un tercer compuesto precursor que comprende el catión cesio (Cs⁺) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro, y un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y un segundo anión haluro, en el que el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y yoduro (X)).

30 Preferentemente, los precursores del material de perovskita en la formulación comprenden, además, un quinto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro. Con mayor preferencia, el primer compuesto precursor comprende el catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂²⁺) (A) y un primer anión haluro, el segundo compuesto precursor comprende el catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂²⁺) (A) y un anión orgánico de sacrificio (Y), el tercer compuesto precursor comprende el catión cesio (Cs⁺) (A') y el primer anión haluro, el cuarto compuesto precursor comprende el catión inorgánico divalente (B) y el segundo anión haluro, y el quinto compuesto precursor comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro.

35 El anión orgánico de sacrificio (Y) puede ser un anión orgánico de fórmula RCOO⁻, ROOCO⁻, RSO₃⁻, ROP(O)(OH)O⁻ o RO⁻, en la que R es H, alquilo C₁₋₁₀ sustituido o no sustituido, alqueno C₂₋₁₀ sustituido o no sustituido, alquino C₂₋₁₀ sustituido o no sustituido o no sustituido o no sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₀ sustituido o no sustituido, heterociclo C₃₋₁₀ sustituido o no sustituido o arilo sustituido o no sustituido. En particular, el anión de sacrificio puede ser formiato (HCOO⁻), acetato (CH₃COO⁻), propanoato (C₂H₅COO⁻), butanoato (C₃H₇COO⁻), pentanoato (C₄H₁₀COO⁻), o benzoato (C₆H₅COO⁻).

45 Preferentemente, el segundo compuesto precursor es acetato de (HC(NH)₂)₂²⁺ formamidinio, formiato de (HC(NH)₂)₂²⁺ formamidinio, o propanoato de (HC(NH)₂)₂²⁺ formamidinio.

50 Además, puede proporcionarse una solución precursora para su uso en la formación de un material de perovskita fotosensible/absorbente de luz de fórmula general (I) mediante la disolución de los compuestos precursores de las formulaciones descritas anteriormente en un sistema de solventes adecuado. Por lo tanto, la solución precursora comprende una solución de los cationes y aniones que comprenden cada uno de los compuestos precursores.

55 Por lo tanto, en una realización, la solución precursora comprende una solución de un catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂²⁺) A, un catión cesio (Cs⁺) A', al menos un catión de metal divalente B, yoduro X y bromuro X'. Preferentemente, la relación de los iones A : A' : B : X : X' en la solución precursora es 1-x : x : 1 : 3-y : y en la que 0 < x ≤ 0,4 y 0 < y ≤ 3.

60 En una realización alternativa, por lo tanto comprende una solución de un catión formamidinio ((HC(NH)₂)₂²⁺) A, un catión cesio (Cs⁺) A', al menos un catión metálico divalente B, yoduro X, bromuro X', y un anión orgánico de sacrificio (Y). Preferentemente, la relación de los iones A : A' : B : X : X' en la solución precursora es 1-x : x : 1 : 3-y : y en la que 0 < x ≤ 0,4 y 0 < y ≤ 3.

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

un anión orgánico de sacrificio, el sistema de solventes consiste, preferentemente, en DMAc. Alternativamente, cuando los precursores del material de perovskita incluyen un anión orgánico de sacrificio, el sistema de solventes consiste, preferentemente, en DMF.

Por lo tanto, el material de perovskita de fórmula general (I) puede obtenerse al disolver los compuestos precursores de la formulación descrita anteriormente en un sistema de solventes adecuado, y de esta manera formar la solución precursora descrita anteriormente, depositar la solución precursora en un sustrato adecuado y someter el sustrato a un régimen de temperatura y presión que facilite la eliminación de uno o más solventes que comprenden el sistema de solventes. Cuando los compuestos precursores incluyen un compuesto que comprende un anión orgánico de sacrificio (Y), el sustrato debe someterse a un régimen de temperatura y presión que también facilita la eliminación de un compuesto volátil que comprende el anión orgánico de sacrificio (Y) y el catión de formamidio ((HC(NH)₂)₂⁺) (A).

Ejemplos

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

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

La solución se revistió por rotación sobre un sustrato (es decir, vidrio, FTO o ITO) dentro de la caja de guantes con velocidades de rotación que oscilan entre 3000-4000 rpm, en dependencia del grosor final deseado de la película, durante 60 segundos. En estas realizaciones ejemplares, las películas de perovskita resultantes tenían grosores de entre 350 nm y 500 nm. Si bien podrían usarse velocidades más bajas, esto daría como resultado películas más gruesas.

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

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

La Figura 6 muestra el patrón de XRD de cuatro materiales de perovskita diferentes. El lado izquierdo (A) de la Figura 6 muestra el patrón de difracción de XRD de tres materiales de perovskita preferidos diferentes de la invención de fórmula general FA_{1-x}Cs_xPbI_{3-y}Br_y, con x = 0,25 y y = 0, 0,3 y 0,6 respectivamente, cada uno producido mediante el uso del procedimiento descrito anteriormente. Por lo tanto, la relación FA:Cs fue constante entre cada uno de los materiales, pero del superior al inferior hay una disminución en la relación I:Br, con el material de perovskita superior que no incluye Br con el fin de compararlo con los materiales de perovskita descritos en la presente memoria. El lado derecho (A) de la Figura 6 muestra el patrón de difracción de XRD de un material de perovskita no inventivo de fórmula general MA_{1-x}Cs_xPbI_{3-y}Br_y, con x = 0,75 y y = 0,6, producidos mediante el uso del procedimiento descrito anteriormente. Los picos en cada uno de los patrones de difracción de XRD de las Figuras 6 ilustran que los materiales resultantes tenían las estructuras cristalinas esperadas de los materiales de perovskita previstos.

La Figura 7a muestra una imagen de SEM de un material de perovskita no inventivo de fórmula general MA_{1-x}Cs_xPbI_{3-y}Br_y con x = 0,75 y y = 0,6, mientras que la Figura 7b muestra una imagen de SEM de un material de perovskita preferido de la invención de fórmula general FA_{1-x}Cs_xPbI_{3-y}Br_y, con x = 0,25 y y = 0,6, ambos producidos mediante el uso del procedimiento descrito anteriormente. Las imágenes de las Figuras 7a y 7b muestran que las películas de material de perovskita producidas mediante el uso del procedimiento descrito anteriormente son continuas y homogéneas.

La Figura 8 muestra los espectros de absorbancia de UV-Vis de cuatro materiales de perovskita preferidos diferentes de la invención de fórmula general FA_{1-x}Cs_xPbI_{3-y}Br_y, con x = 0,25 y y = 0, 0,3, 0,6, y 1,5 respectivamente, cada uno producido mediante el uso del procedimiento descrito anteriormente. Por lo tanto la relación FA:Cs fue constante entre cada uno de los materiales, pero hay una disminución en la relación I:Br, con uno de los materiales de perovskita que no incluye Br con el fin de compararlos con los materiales de perovskita descritos en la presente memoria. En el gráfico la longitud de onda en nm se representa en el eje x y la absorbancia en unidades arbitrarias se representa en el eje y. A partir de los espectros de absorbancia, el intervalo de banda óptica (Eg) de cada uno de

los materiales de perovskita se estimó en aproximadamente 1,55 eV para $y = 0$, aproximadamente 1,60 eV para $y = 0,3$, aproximadamente 1,66 eV para $y = 0,6$, y aproximadamente 1,91 eV para $y = 1,5$.

5 Las Figuras 9a y 9b muestran los espectros de absorbancia de UV-Vis de cinco materiales de perovskita diferentes de fórmula general no inventiva $MA_{1-x}Cs_xPb_{3-y}Br_y$ cada uno producido mediante el uso del procedimiento descrito anteriormente.

10 Las Figuras 9a muestran los espectros de absorbancia UV-Vis de tres materiales de perovskita no inventivos diferentes de fórmula general $MA_{1-x}Cs_xPb_{3-y}Br_y$ con $x = 0,5$ y $y = 0,3, 0,6, y 1,5$ respectivamente. Las Figuras 9b muestran los espectros de absorbancia de UV-Vis de otros dos materiales de perovskita no inventivos de fórmula general $MA_{1-x}Cs_xPb_{3-y}Br_y$ con $x = 0,75$ y $y = 0,6, y 1,5$ respectivamente. En los gráficos, la longitud de onda en nm se representa en el eje x y la absorbancia en unidades arbitrarias se representa en el eje y. A partir de los espectros de absorbancia, el intervalo de banda óptico (E_g) de cada uno de los materiales de perovskita se estimó en aproximadamente 1,68 eV para $x = 0,5$ y $y = 0,3$, aproximadamente 1,80 eV para $x = 0,5$ y $y = 0,6$, aproximadamente 1,85 eV para $x = 0,5$ y $y = 1,5$, aproximadamente 1,77 eV para $x = 0,75$ y $y = 0,6$, y aproximadamente 1,96 eV para $x = 0,75$ y $y = 1,5$.

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

30 Como se esperaba, los materiales de perovskita eran inicialmente de color negro. Como puede verse en la Figura 8, visualmente las películas de material de perovskita A y material de perovskita B muestran alguna decoloración (amarillamiento en la esquina superior derecha) después de 280 minutos, mientras que el material de perovskita C y el material de perovskita D no muestran decoloración visible. Dentro de los 540 minutos, el material de perovskita A y el material de perovskita B se degradaron significativamente, con un cambio sustancial de color de negro a amarillo (donde el amarillo indica la formación de PbI_2), mientras que la película de material de perovskita C muestra una degradación limitada, con cambio de color de negro a marrón, mientras que el material inventivo D no muestra ningún signo de degradación.

35 Ejemplos adicionales

40 En las realizaciones ejemplares detalladas a continuación, los materiales de perovskita se formaron como películas mediante deposición por recubrimiento por rotación a partir de una solución. En estas realizaciones, los precursores sólidos para los materiales de perovskita se pesaron y se mezclaron en un vial. Esta mezcla se cargó después en una caja de guantes donde se adicionó el solvente para una solución final que tenía 37 % en peso de precursores de perovskita. Inmediatamente después de la deposición, la película se movió a una placa caliente configurada a la temperatura deseada, donde la temperatura de curado depende del tiempo de curado requerido. Para estas realizaciones particulares, la temperatura fue de aproximadamente 150 °C durante un tiempo de curado de aproximadamente 10 minutos.

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

50 La Figura 11 muestra los patrones de XRD de cinco materiales de perovskita diferentes de composición $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,25$). En los patrones de difracción de XRD de la Figura 11(A), todos los máximos corresponden a la simetría trigonal (grupo espacial: $P3m1$) de la $FAPbI_3$. Rastros de PbI_2 y FTO también se observan, sin embargo, no hay señal correspondiente al polimorfo amarillo. La Figura 11(B) muestra el desplazamiento en el primer pico de la perovskita, desde el cual puede verse que los máximos se desplazan a valores 2θ más grandes, lo que indica una disminución en los parámetros celulares que se ajustan a la sustitución parcial de FA con un catión más pequeño como Cs. Por lo tanto, se forma una solución sólida en el intervalo de $0,05 \leq x \leq 0,25$.

60 La Figura 12 muestra los patrones de XRD de cinco materiales comparativos diferentes de composición $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($0,30 \leq x \leq 0,50$). En los patrones de difracción de XRD de la Figura 12(A), los máximos adicionales (marcados con un círculo relleno) corresponden a la fase de $CsPbI_3$, y estos picos se definen más a medida que aumenta el valor de x (es decir, a medida que aumenta la cantidad de Cs). La Figura 8(B) muestra el desplazamiento en el primer pico de la perovskita; sin embargo, no hay un cambio obvio en el pico, lo que indica que no pueden introducirse más C en la perovskita de $FAPbI_3$. Este experimento establece el intervalo en el que Cs puede sustituir parcialmente a FA en la perovskita de $FAPbI_3$ para formar el polimorfo negro que evita la fase amarilla y conduce a fases más termoestables.

La Figura 13 muestra los patrones de XRD de cuatro materiales de perovskita inventivos diferentes de composición $FA_{1-x}Cs_xPb_{3-y}Br_y$ $x = 0,25$ y $1,5 \leq y \leq 3$. Se apreciará que los elementos individuales descritos anteriormente pueden usarse solos o en combinación con otros elementos mostrados en los dibujos o descritos en la descripción y que los elementos mencionados en el mismo pasaje entre sí o el mismo dibujo entre sí no necesitan usarse en combinación uno con el otro.

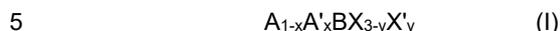
5

Además, aunque la invención se describió en términos de realizaciones preferentes como se expuso anteriormente, debe entenderse que estas realizaciones son solo ilustrativas. Los expertos en la técnica serán capaces de realizar modificaciones y alternativas a la vista de la divulgación que se considera que está dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

10

REIVINDICACIONES

1. Un material de perovskita de fórmula general (I):



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

2. Un material de perovskita de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un intervalo de banda de 1,60 eV a 2,30 eV, y es preferentemente de 1,65 eV a 1,75 eV.

3. Un material de perovskita de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que B es al menos un catión inorgánico seleccionado de Pb^{2+} y Sn^{2+} , y es preferentemente Pb^{2+} .

4. Un material de perovskita de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene la fórmula:



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

5. Un material de perovskita de acuerdo con la reivindicación 4, en el que $0,05 \leq x \leq 0,25$ y, preferentemente, x es igual a cualquiera de 0,05, 0,10, 0,15, 0,20 y 0,25.

6. Un material de perovskita de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, en el que $0 < y < 1,5$, $0 < y \leq 1,0$, $0 < y \leq 0,6$ y es preferentemente 0,6.

7. Un dispositivo optoelectrónico que comprende el material de perovskita de acuerdo con cualquier reivindicación anterior.

8. Un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el dispositivo es un dispositivo emisor de luz.

9. Un procedimiento para producir un material de perovskita de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el material de perovskita está en la forma de una capa sólida; en el que el procedimiento comprende la deposición de una solución química y comprende:

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

10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que los precursores del material de perovskita comprenden:

- un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ($(HC(NH)_2)_2^+$) (A) y un primer anión haluro;
 - un segundo compuesto precursor que comprende el catión cesio (Cs^+) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro; y
 - un tercer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el segundo anión haluro;
- en el que el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X').

11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que los precursores del material de perovskita comprenden, además, un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y el primer anión haluro.

12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que los precursores del material de perovskita comprenden:

- un primer compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ($(HC(NH)_2)_2^+$) (A) y un primer anión haluro;
 - un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio ($(HC(NH)_2)_2^+$) (A) y un anión orgánico de sacrificio (Y);
 - un tercer compuesto precursor que comprende el catión cesio (Cs^+) (A') y el primer anión haluro o un segundo anión haluro; y
 - un cuarto compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y un segundo anión haluro;
- en el que el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X').

- 5 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el anión orgánico de sacrificio (Y) es un anión orgánico de fórmula RCOO^- , ROCOO^- , RSO_3^- , ROP(O)(OH)O^- o RO^- , en donde R es H, alquilo C_{1-10} sustituido o no sustituido, alquenilo C_{2-10} sustituido o no sustituido, alquinilo C_{2-10} sustituido o no sustituido, cicloalquilo C_{3-10} sustituido o no sustituido, heterociclilo C_{3-10} sustituido o no sustituido o arilo sustituido o no sustituido.
- 10 14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la etapa de producir una capa sólida del material de perovskita por deposición de solución química comprende:
 (i) formar una primera solución precursora que comprende uno o más precursores del material de perovskita disuelto en un primer sistema de solventes;
 (ii) disponer/depositar una capa de la primera solución precursora;
 (iii) eliminar el primer sistema de solventes para formar una capa sólida del uno o más precursores;
 (iii) formar una segunda solución precursora que comprende uno o más precursores adicionales del material de perovskita disuelto en un segundo sistema de solventes; y
 (iv) tratar la capa sólida del uno o más precursores con la segunda solución precursora y de esta manera hacer reaccionar el uno o más precursores y el uno o más precursores adicionales para producir una capa sólida del material de perovskita.
- 15 15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que:
 el uno o más precursores del material de perovskita comprende:
 20 un primer compuesto precursor que comprende el catión inorgánico divalente (B) y un primer anión haluro, y el uno o más precursores adicionales del material de perovskita comprende:
 un segundo compuesto precursor que comprende el catión formamidinio $(\text{HC}(\text{NH})_2)_2^+$ (A) y el primer anión haluro o un segundo anión haluro, y
 un tercer compuesto precursor que comprende el catión de cesio (Cs^+) (A') y el segundo anión haluro;
 25 en el que el primer anión haluro es uno de yoduro (X) y bromuro (X') y el segundo haluro es el otro de yoduro (X) y bromuro (X').

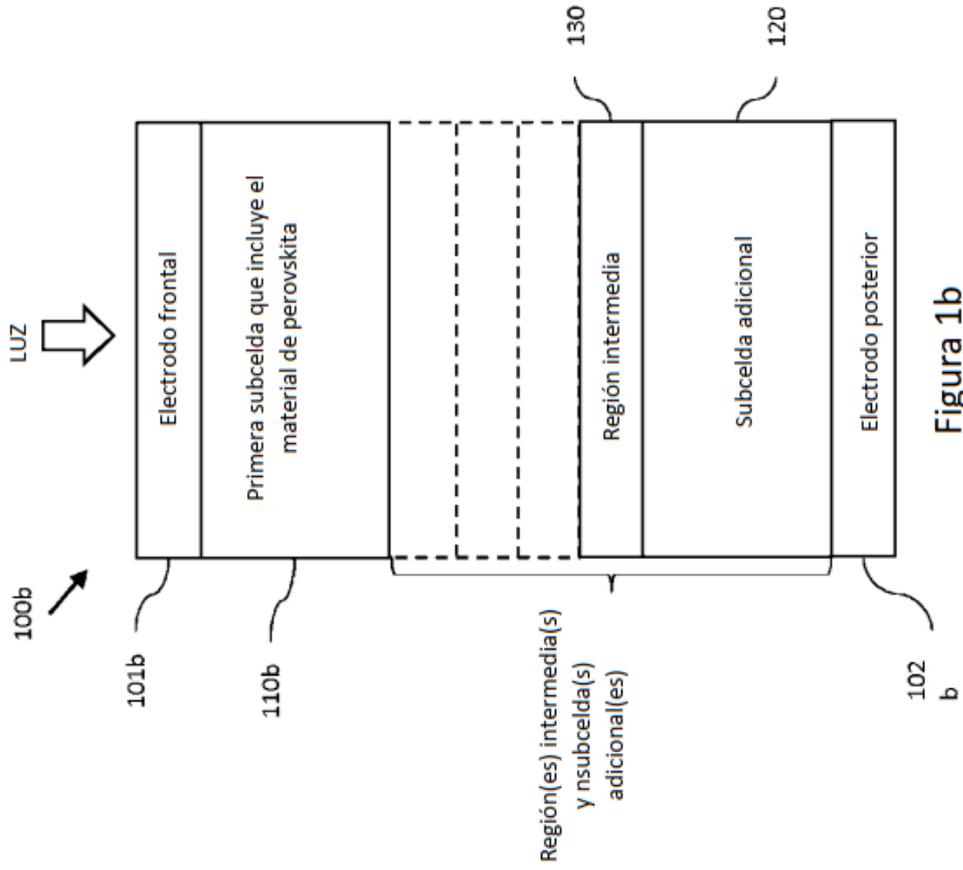


Figura 1b

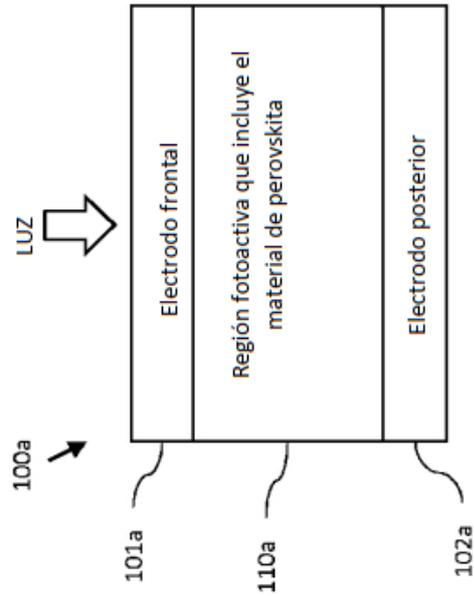


Figura 1a

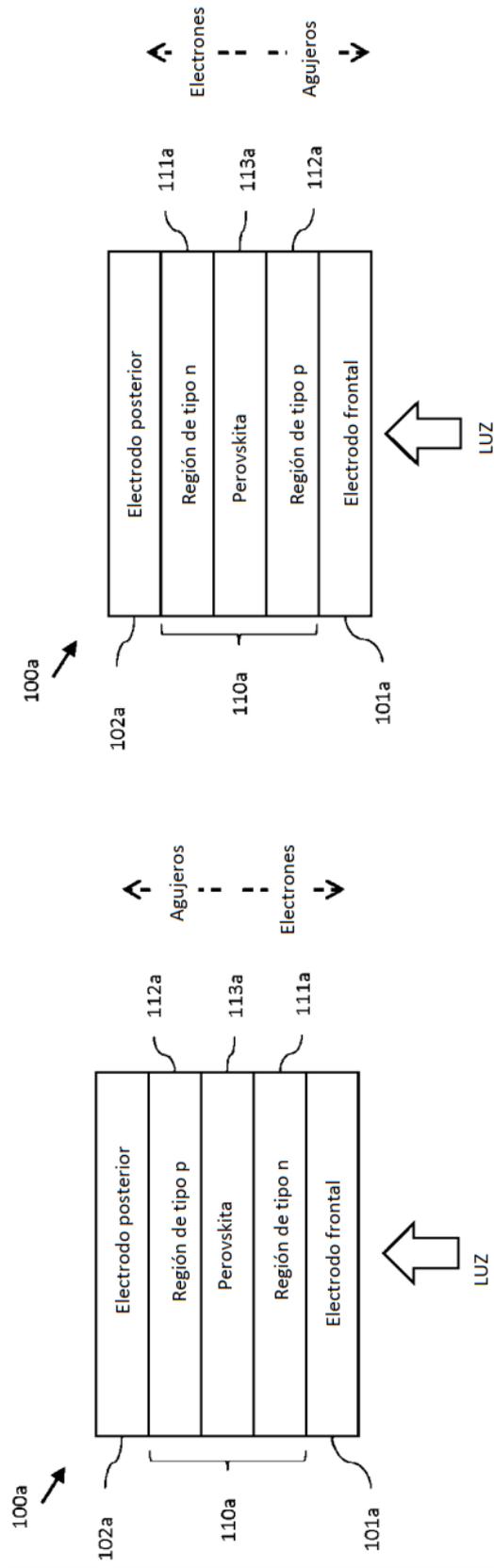


Figura 2b

Figura 2a

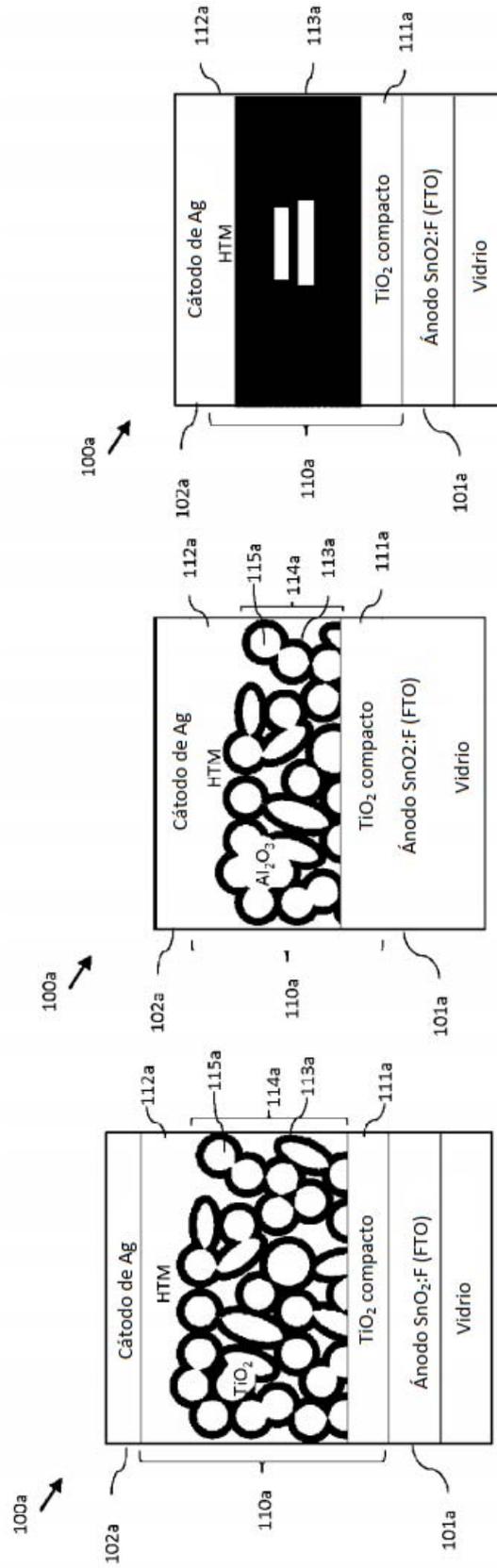


Figura 3a

Figura 3b

Figura 3c

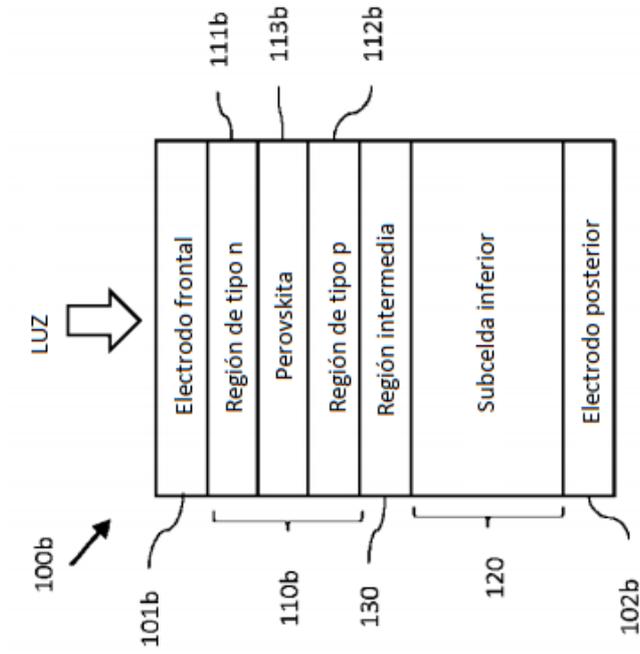


Figura 4b

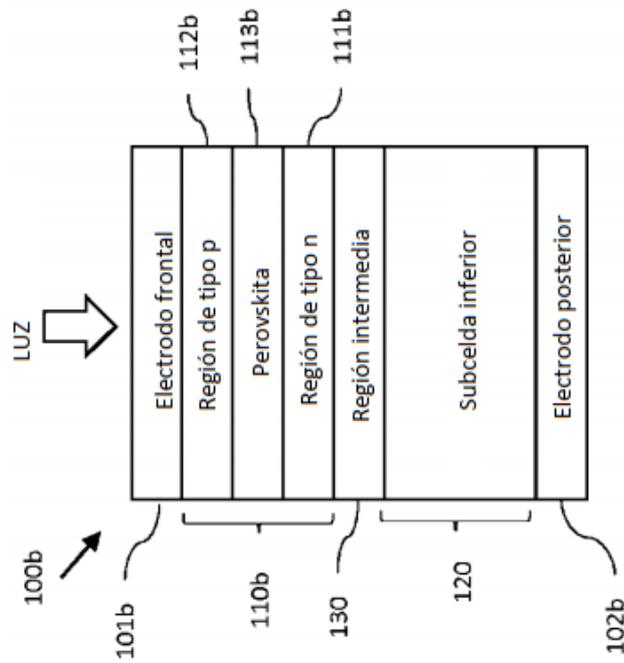


Figura 4a

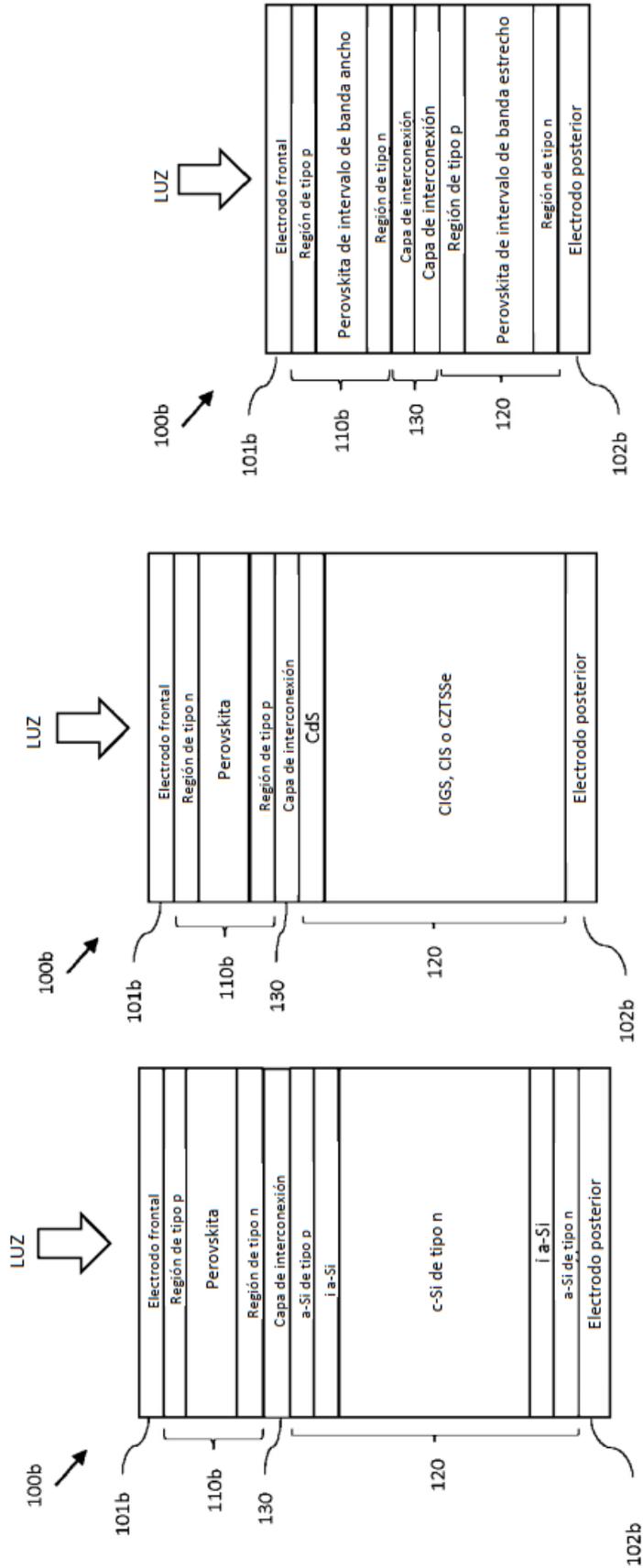


Figura 5c

Figura 5b

Figura 5a

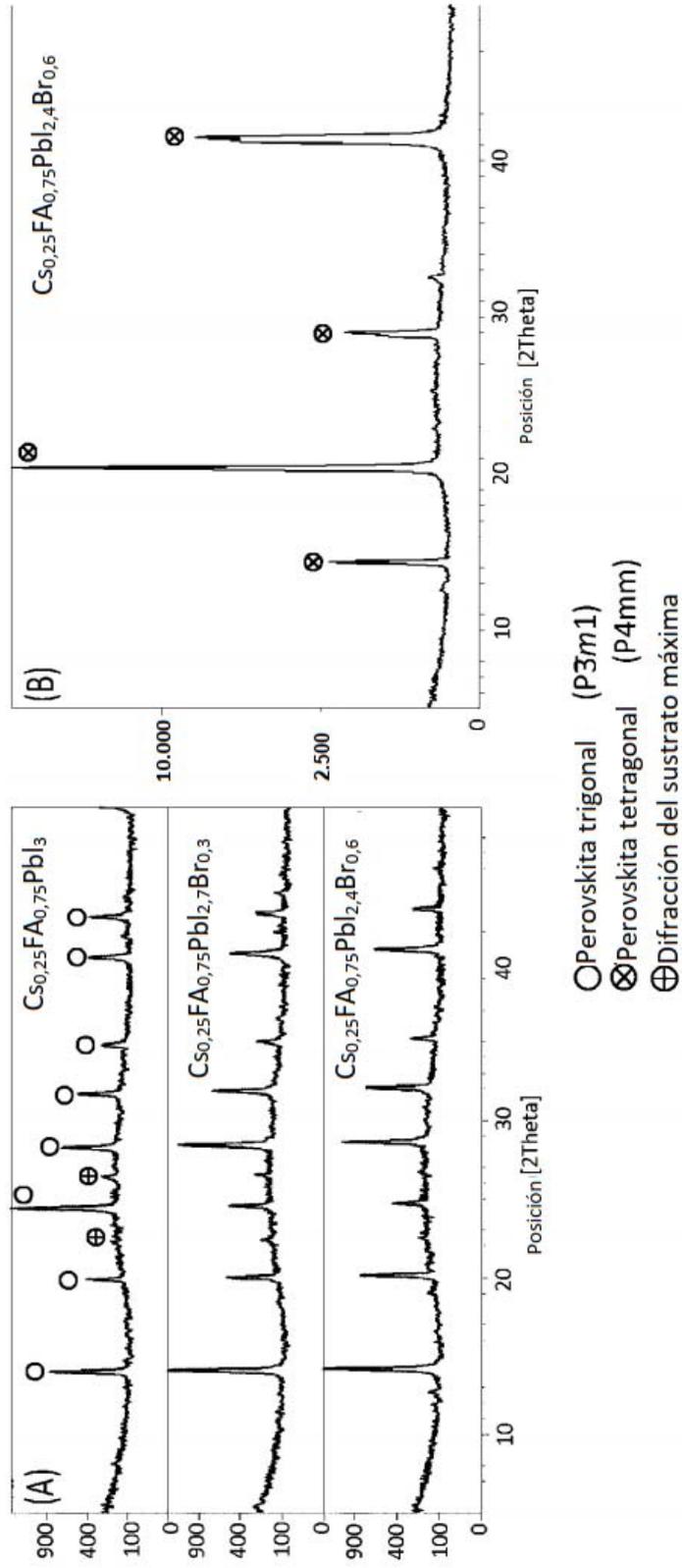


Figura 6

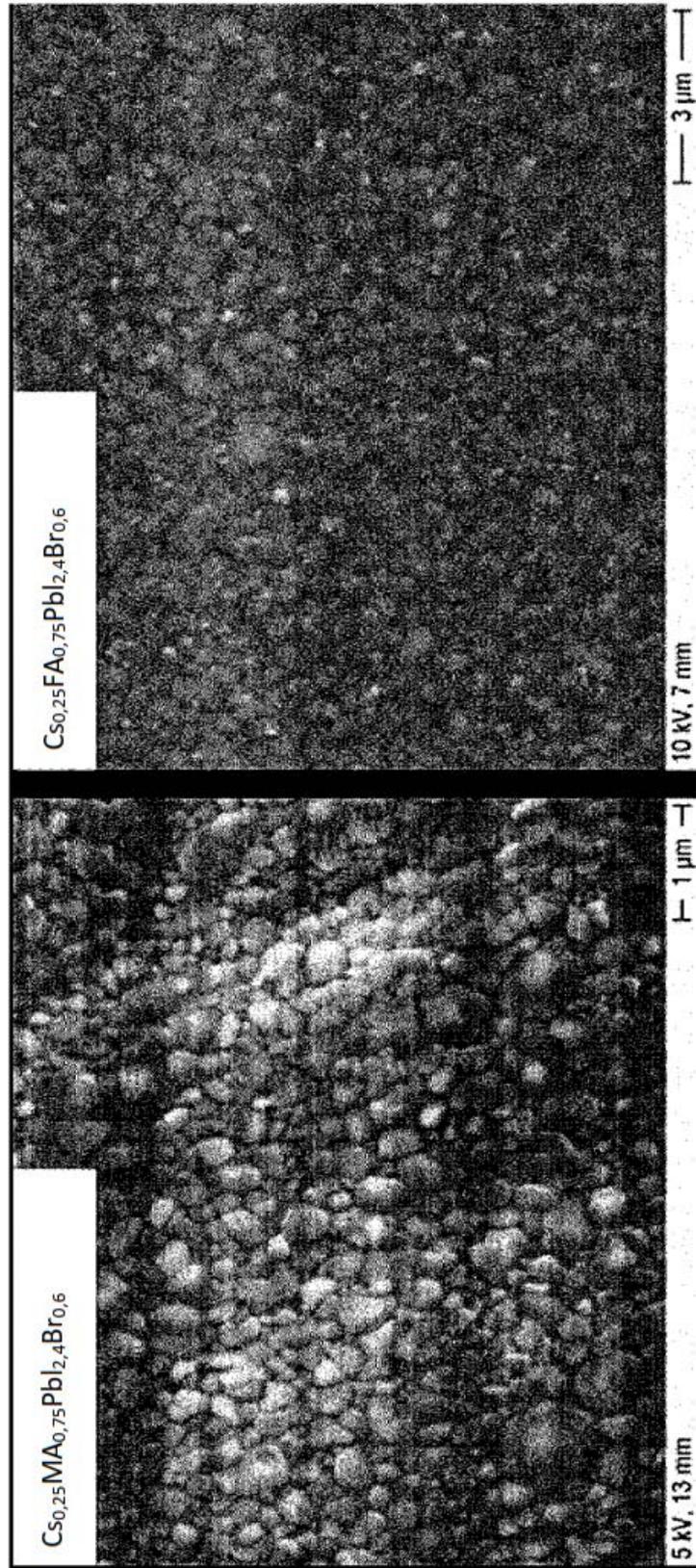


Figura 7b

Figura 7a

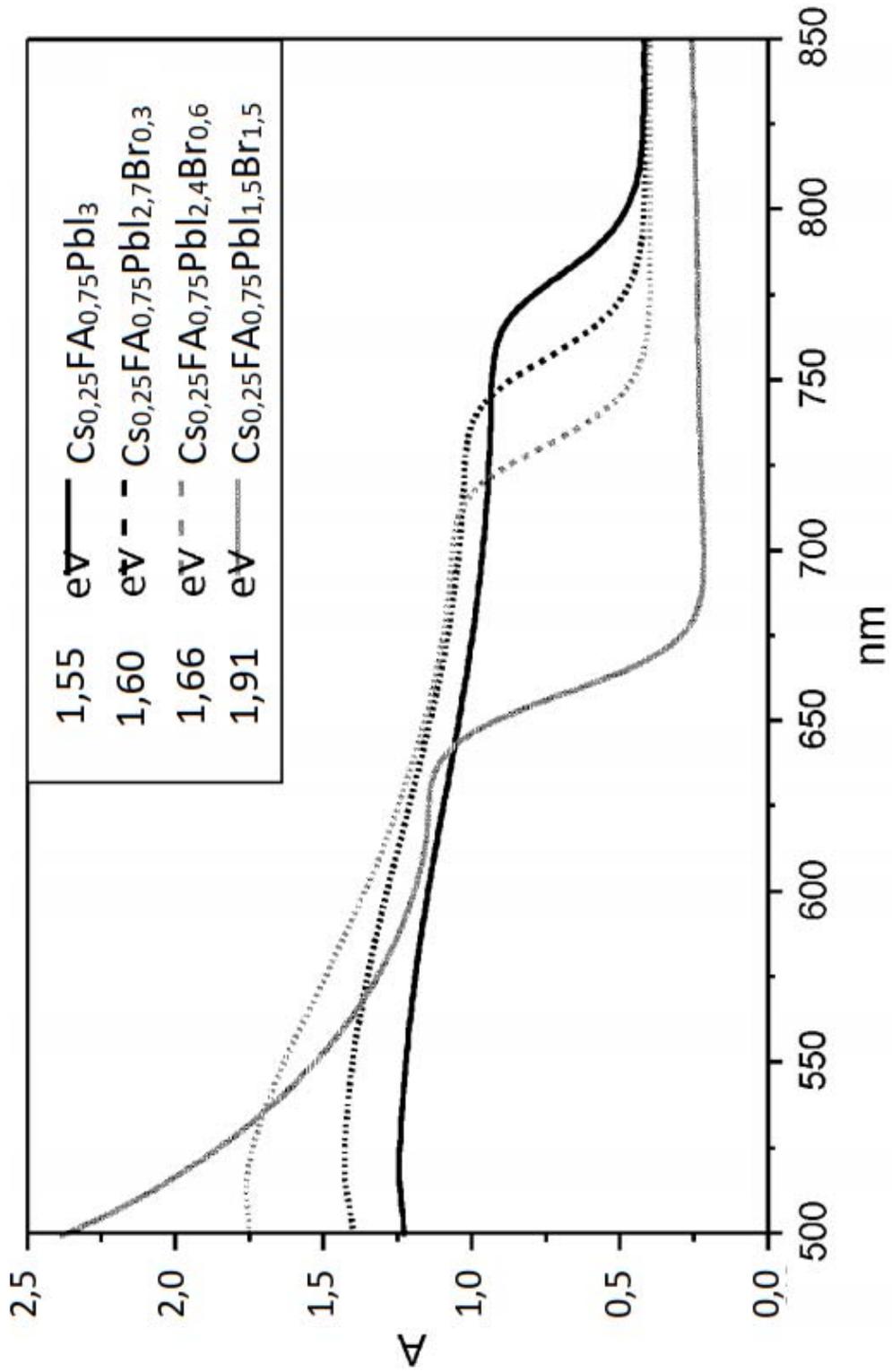


Figura 8

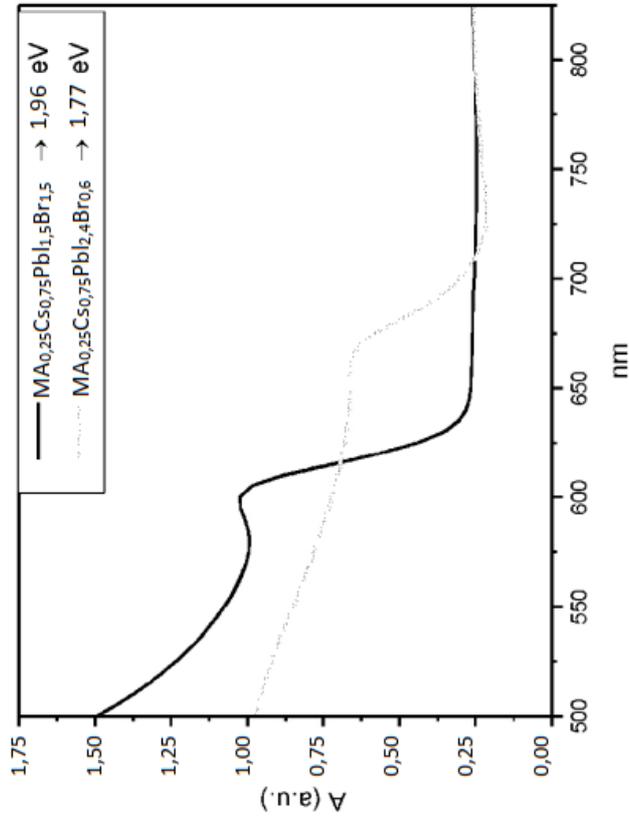


Figura 9a

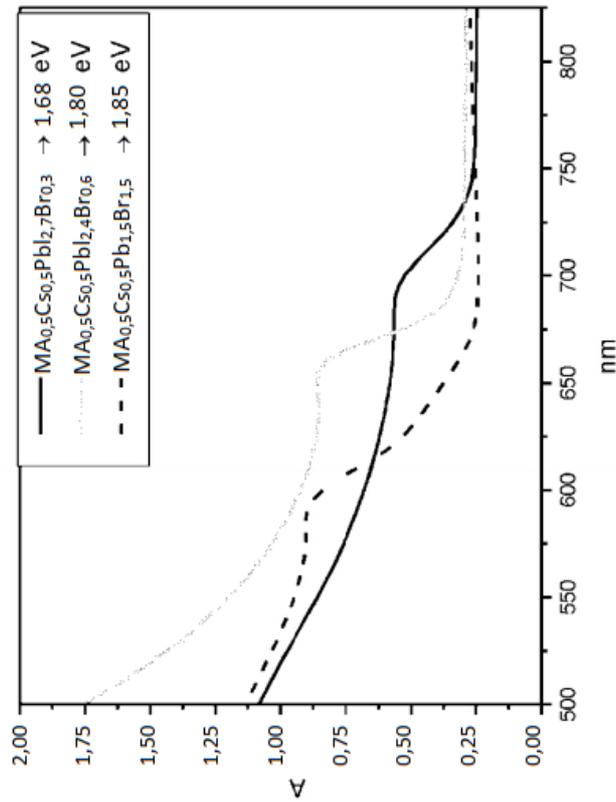


Figura 9b

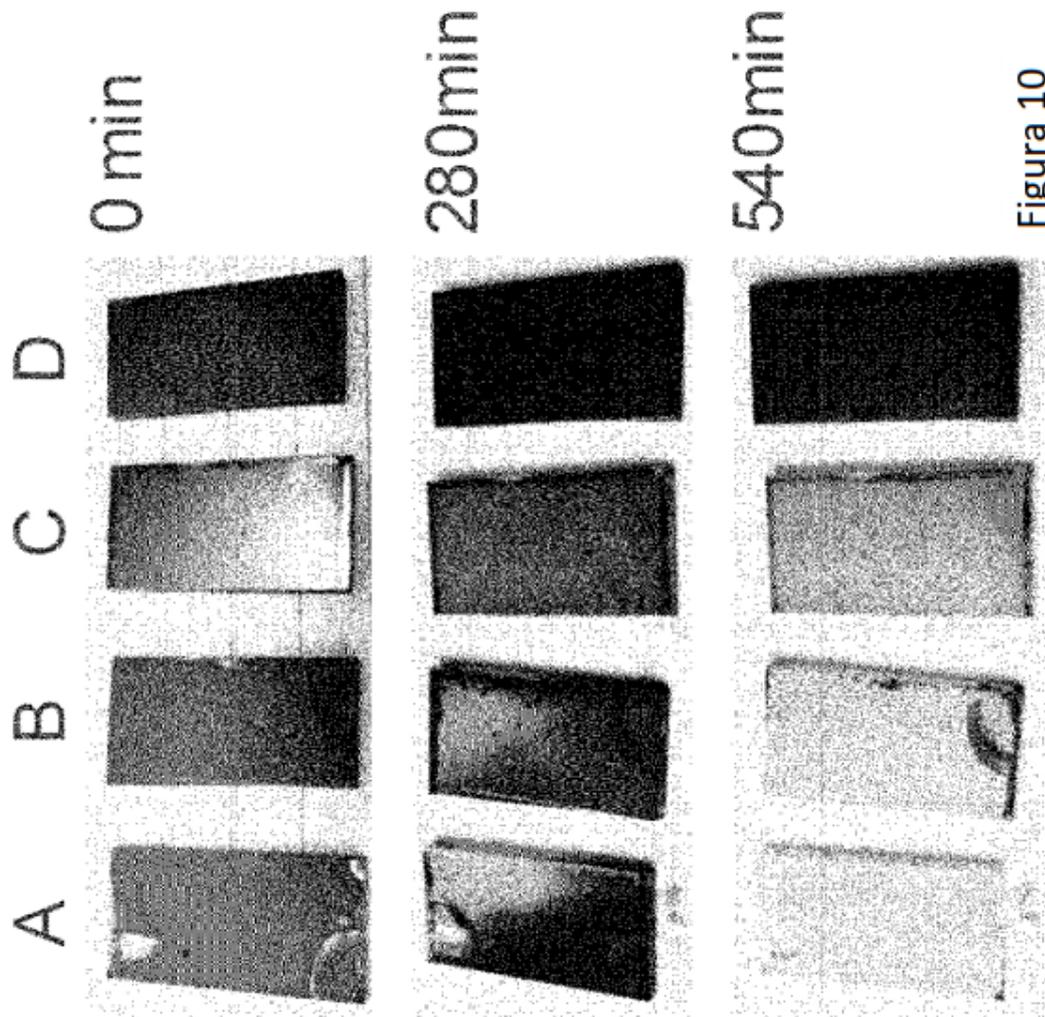


Figura 10

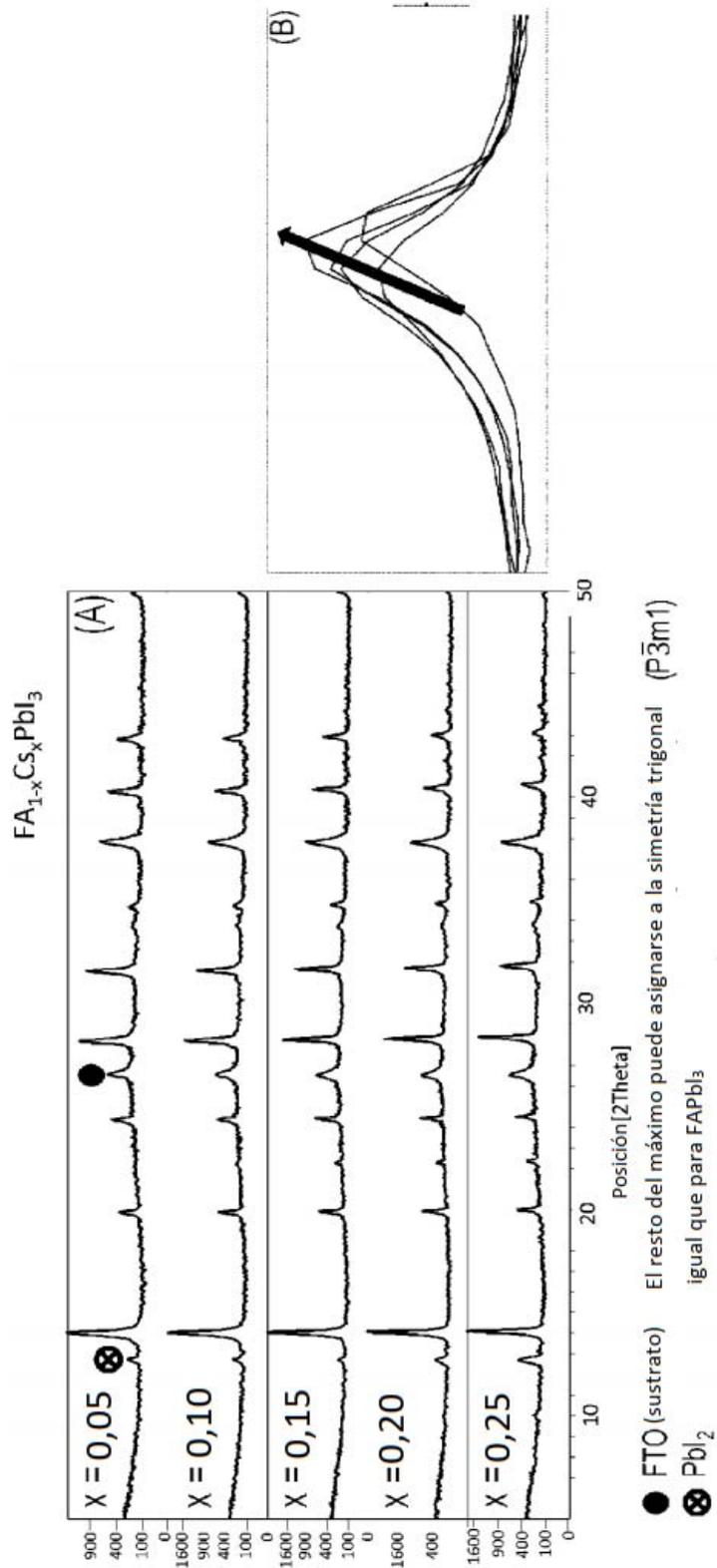


Figura 11

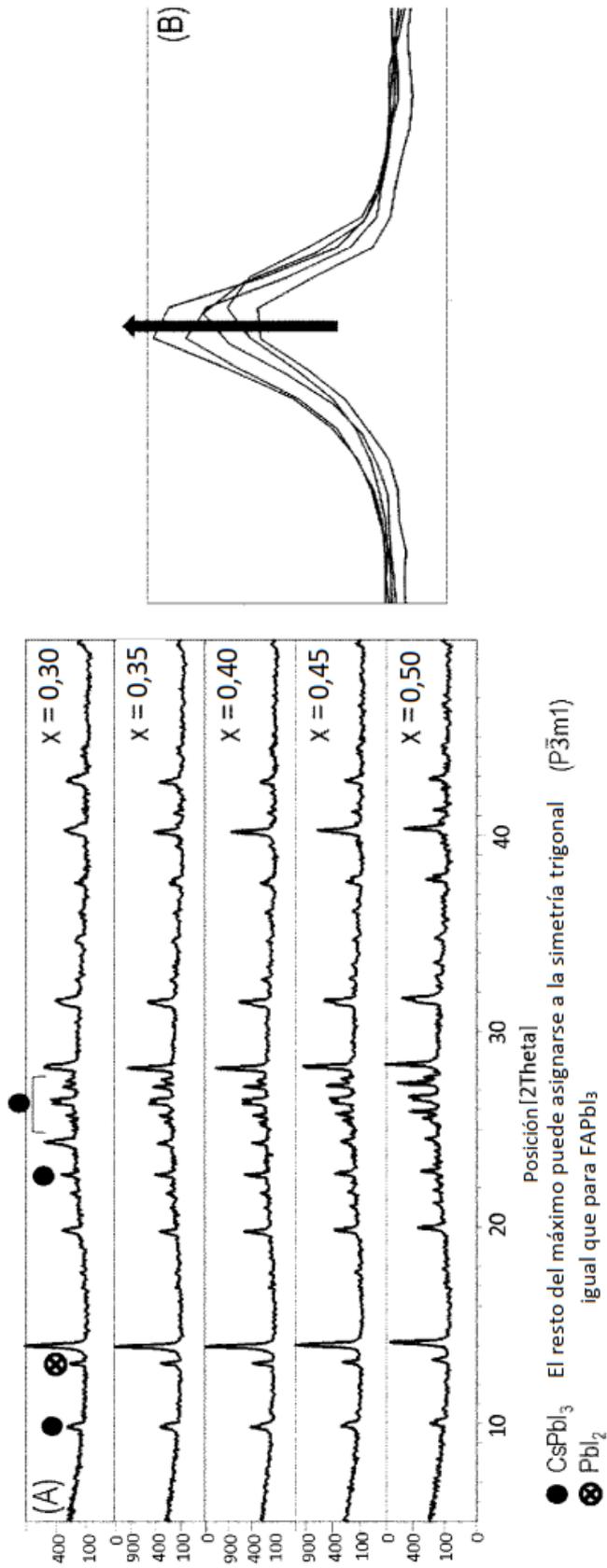


Figura 12

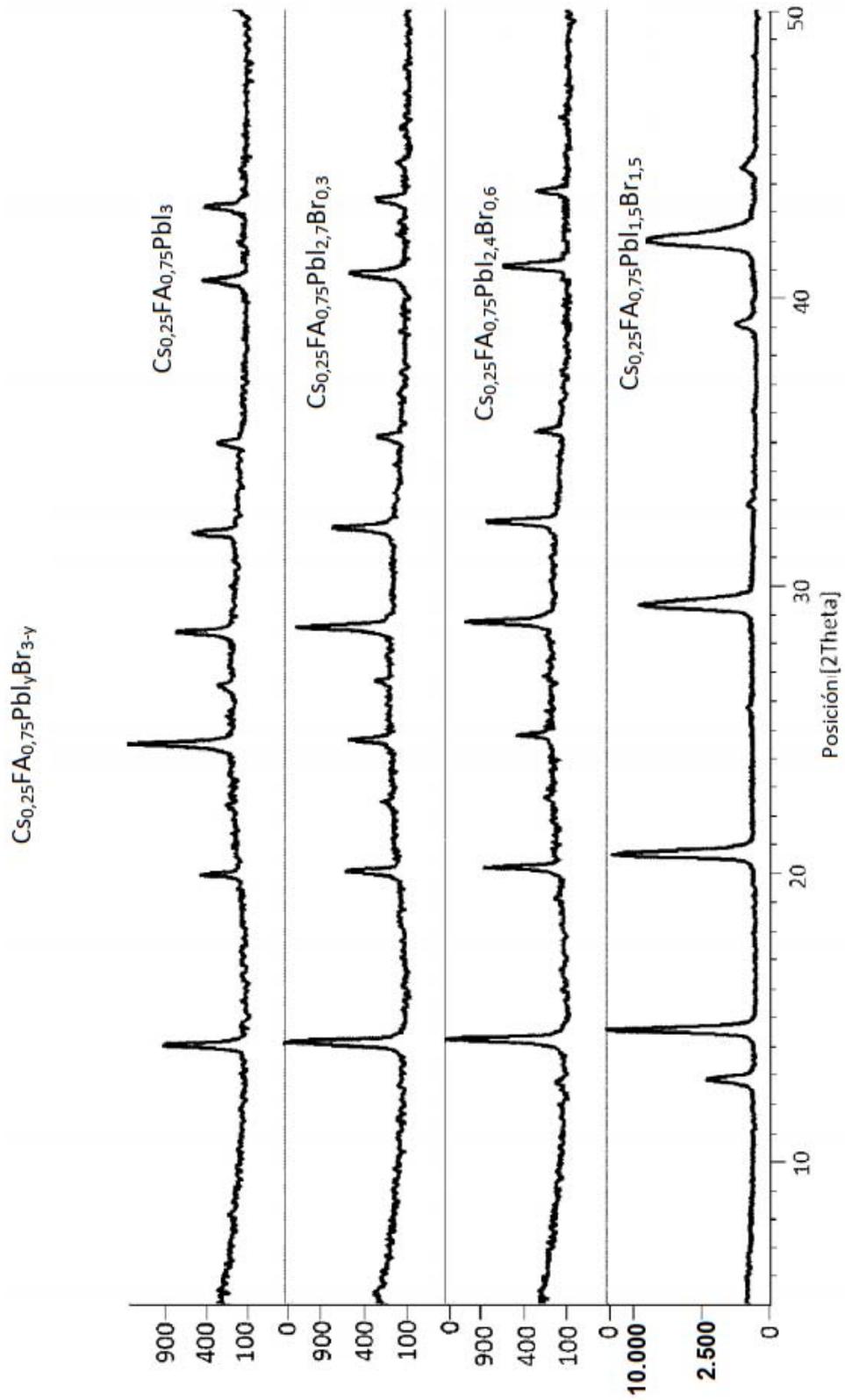


Figura 13