

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 027**

51 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)

C03C 17/25 (2006.01)

B32B 17/06 (2006.01)

C09D 7/20 (2008.01)

C09D 1/00 (2006.01)

H01L 31/0216 (2014.01)

H10K 85/50 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2019** **PCT/US2019/061462**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2020** **WO20106542**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2019** **E 19888063 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2024** **EP 3884080**

54 Título: **Tinta sol-gel de óxido de níquel**

30 Prioridad:

21.11.2018 US 201862770389 P

20.09.2019 US 201916577781

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

28.10.2024

73 Titular/es:

CUBICPV INC. (100.0%)

1807 Ross Avenue Suite 333

Dallas, TX 75201, US

72 Inventor/es:

IRWIN, MICHAEL, D. y

SANEHIRA, ERIN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 984 027 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

Tinta sol-gel de óxido de níquel

Esta solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud de patente provisional de EE. UU. N° 62/770,389 presentada el 21 de noviembre de 2018 y titulada "Tinta sol-gel de óxido de níquel".

5 Campo técnico

Las realizaciones particulares se refieren generalmente a composiciones para uso en dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos, y más particularmente a composiciones de tinta precursoras de óxido de níquel para uso como capas de película delgada en dispositivos fotovoltaicos, electrónicos, optoelectrónicos y mecánicos.

Antecedentes

- 10 Los dispositivos fotovoltaicos (PV) y optoelectrónicos comprenden estructuras multicapa. Las formulaciones de tinta precursoras convencionales para películas delgadas de óxido de níquel entre múltiples capas en los dispositivos PV han producido una cobertura superficial incompleta, una morfología superficial deficiente y propiedades optoelectrónicas indeseables. En dispositivos fotovoltaicos de perovskita, una cobertura superficial incompleta puede provocar un aumento de la recombinación no radiativa y una reducción del voltaje de circuito abierto. Una mala morfología de la superficie puede afectar negativamente al crecimiento y la calidad de la película de perovskita.
- 15

Se sabe que el óxido de níquel sirve como capa de transporte de huecos y/o de bloqueo de electrones en dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos. Las demostraciones anteriores de tintas precursoras de óxido de níquel a menudo dieron como resultado una cobertura superficial incompleta, una morfología de película deficiente y/o propiedades optoelectrónicas indeseables.

- 20 Las tintas precursoras de óxido de níquel de la técnica anterior se describen en los documentos JPH06115946A, CN105153808A y US 2012/082782A1.

Sumario

Para abordar los problemas anteriores con las soluciones existentes, se describe una tinta precursora de óxido de níquel (NiO).

- 25 Según algunas realizaciones, una composición para uso en una preparación de una capa de óxido de níquel incluye nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, en la que n es 0, 4, 6 o 9), al menos un acetato metálico; y una combinación de disolventes que comprende un diol seleccionado del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol y propilenglicol, una alcoholamina y agua.

- 30 En realizaciones particulares, el al menos un acetato metálico se selecciona del grupo de: acetato de níquel tetrahidrato, acetato de cobre monohidrato y combinaciones de los mismos.

En realizaciones particulares, la combinación de disolventes comprende etilenglicol, etanolamina y agua.

En realizaciones particulares, la combinación de disolventes comprende etilenglicol, etanolamina, agua y acetilacetona.

En realizaciones particulares, el al menos un acetato metálico comprende acetato de níquel tetrahidrato.

- 35 En realizaciones particulares, en las que el al menos un acetato metálico comprende acetato de cobre monohidrato.

En realizaciones particulares, el al menos un acetato metálico comprende acetato de níquel tetrahidrato y acetato de cobre monohidrato.

- 40 Según algunas realizaciones, un método para preparar una tinta precursora de óxido de níquel incluye: en primer lugar, preparar un disolvente que comprende dioles y alcoholaminas. Luego, añadir nitrato de níquel al disolvente para formar una disolución que contiene nitrato de níquel. Luego, añadir al menos un acetato metálico a la disolución que contiene nitrato de níquel para formar una disolución que contiene nitrato de níquel y acetato metálico. Luego, añadir agua a la disolución que contiene nitrato de níquel y acetato metálico para formar una mezcla precursora de óxido de níquel. Luego, calentar la mezcla precursora de óxido de níquel a de 60 a 75 grados Celsius. Finalmente, enfriar la mezcla precursora de óxido de níquel para formar la tinta precursora de óxido de níquel.

- 45 En realizaciones particulares, el nitrato de níquel es $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y n es 0, 4, 6 o 9.

En realizaciones particulares, el acetato metálico es $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, y x es 0, 2 o 4.

En realizaciones particulares, el nitrato de níquel es $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el al menos un acetato metálico es $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En realizaciones particulares, el al menos un acetato metálico comprende $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot b\text{H}_2\text{O}$, en las que x es 0, 2 o 4 y b es 0 o 1.

En realizaciones particulares, el nitrato de níquel es $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el al menos un acetato metálico comprende $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

- 5 En realizaciones particulares, la mezcla precursora de óxido de níquel tiene una concentración de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entre 0.7 M y 0.8 M y una concentración de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entre 50 mM y 110 mM.

En realizaciones particulares, la concentración de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ es 0.72 M y la concentración de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es 103 mM.

- 10 En realizaciones particulares, la mezcla precursora de óxido de níquel tiene una concentración de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entre 0.7 M y 0.8 M, una concentración de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entre 50 mM y 110 mM, y una concentración de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ entre 20 mM y 41.3 mM.

En realizaciones particulares, el disolvente comprende etilenglicol y etanolamina.

En realizaciones particulares, el disolvente comprende etilenglicol y etanolamina; y el etilenglicol, la etanolamina y el agua tienen una relación de volumen de 12:1.46:1, respectivamente.

- 15 En realizaciones particulares, el método se realiza bajo una atmósfera inerte que tiene menos de 5 ppm de agua y menos de 5 ppm de oxígeno.

Según algunas realizaciones, un método para depositar una capa de óxido de níquel incluye: en primer lugar, preparar un sustrato. A continuación, depositar una tinta precursora de óxido de níquel sobre el sustrato. La tinta precursora de óxido de níquel incluye un disolvente que comprende dioles, alcoholaminas y agua, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y al menos un acetato metálico seleccionado del grupo formado por $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. A continuación, recocer la tinta precursora de óxido de níquel a una temperatura de entre 250° y 400° Celsius durante entre 10 minutos y 6 horas. Finalmente, enfriar la tinta precursora de óxido de níquel para formar la capa de óxido de níquel.

- 20 En realizaciones particulares, el método incluye además filtrar la tinta precursora de óxido de níquel antes de depositar la tinta precursora de óxido de níquel sobre el sustrato.

- 25 En realizaciones particulares, el disolvente comprende etilenglicol, etanolamina y agua.

En realizaciones particulares, el sustrato se selecciona del grupo que consiste en vidrio, silicio dopado p, silicio dopado n, zafiro, óxido de magnesio, mica, polímeros, cerámica, telas, madera, paneles de yeso, metal o combinaciones de los mismos, y cualquiera de los materiales anteriores revestidos con materiales seleccionados del grupo que consiste en óxido de estaño dopado con indio (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de cadmio (CdO), óxido de zinc, indio y estaño (ZITO), óxido de zinc y aluminio (AZO), aluminio (Al), oro (Au), calcio (Ca), magnesio (Mg), titanio (Ti), hierro (Fe), cromo (Cr), cobre (Cu), plata (Ag), níquel (Ni), wolframio (W), molibdeno (Mo), alótropos de carbono o combinaciones de los mismos.

- 30 En realizaciones particulares, el método se realiza en un medio que tiene una humedad entre 10% y 50% y una temperatura entre 20° y 60° Celsius.

- 35 En realizaciones particulares, el recocido tiene lugar a una temperatura de 310°C durante un período de dos horas.

Según ciertas realizaciones, una composición para uso en una preparación de una capa de óxido de níquel incluye al menos un nitrato metálico, al menos un acetato metálico y una combinación de disolventes que comprende un diol seleccionado del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol y propilenglicol, una alcoholamina y agua, en la que al menos uno del nitrato metálico o el acetato metálico comprende níquel y en la que al menos uno del nitrato metálico o el acetato metálico es un precursor de la capa de óxido de níquel.

- 40 En realizaciones particulares, el al menos un nitrato metálico comprende nitrato de cobre, el al menos un acetato metálico comprende acetato de níquel; el disolvente comprende etilenglicol, etanolamina y agua.

En realizaciones particulares, en las que el al menos un nitrato metálico comprende nitrato de níquel, el al menos un acetato metálico comprende acetato de cobre y el disolvente comprende etilenglicol, etanolamina y agua.

- 45 En realizaciones particulares, en las que el al menos un nitrato metálico comprende nitrato de níquel, el al menos un acetato metálico comprende acetato de níquel y el disolvente comprende etilenglicol, etanolamina y agua.

En realizaciones particulares, en las que: el al menos un nitrato metálico comprende nitrato de níquel, el al menos un acetato metálico comprende acetato de níquel y acetato de cobre, y el disolvente comprende etilenglicol, etanolamina y agua.

- 50

5 Las tintas precursoras de óxido de níquel descritas aquí se pueden depositar vía tintas basadas en disolución o métodos de deposición física, tales como revestimiento por rotación, revestimiento con cuchilla y revestimiento con boquilla ancha. Las tintas precursoras de óxido de níquel descritas aquí también proporcionan capacidad de ajuste mediante la formulación de la tinta y la ingeniería de aditivos. Las tintas precursoras de óxido de níquel a base de disolución descritas aquí permiten técnicas de deposición de alto rendimiento y bajo coste. Además, aumentar la transparencia de la capa/película preparada a partir de tintas precursoras de óxido de níquel aquí descritas puede reducir la absorción parásita y aumentar la corriente de cortocircuito. Alternativamente, se puede usar el aumento de la absorción de fotones de mayor energía como filtrado para la degradación inducida por UV. La formulación de tintas precursoras de óxido de níquel aquí descrita proporciona la opción para diferentes aplicaciones.

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

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es un ejemplo de diagrama que ilustra los componentes de un dispositivo fotovoltaico ejemplar según algunas realizaciones de la presente descripción.

15 La FIGURA 2 es otro ejemplo de diagrama que ilustra los componentes de un dispositivo fotovoltaico ejemplar según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 3 es un diagrama estilizado que ilustra los componentes de un dispositivo fotovoltaico ejemplar según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 4 es otro diagrama estilizado que ilustra los componentes de un dispositivo fotovoltaico ejemplar según algunas realizaciones de la presente descripción.

20 La FIGURA 5 es otro diagrama estilizado que ilustra los componentes de un dispositivo fotovoltaico ejemplar según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 6 ilustra fotografías SEM (microscopio electrónico de barrido) de un ejemplo de capa de NiO de la técnica anterior.

25 La FIGURA 7A ilustra una fotografía SEM de un ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 20.000X, como ejemplo de referencia.

La FIGURA 7B ilustra una fotografía SEM de un ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 50.000X, como ejemplo de referencia.

La FIGURA 7C ilustra fotografías SEM de un ejemplo de capa de NiO, tomadas con un aumento de 200.000X, como ejemplo de referencia.

30 La FIGURA 8A ilustra una fotografía SEM de otro ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 5.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 8B ilustra una fotografía SEM de otro ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 20.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

35 La FIGURA 8C ilustra una fotografía SEM de otro ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 50.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 8D ilustra una fotografía SEM de otro ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 200.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 8E ilustra fotografías SEM de otro ejemplo de capa de NiO, tomadas con un aumento de 150.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

40 La FIGURA 9A ilustra una fotografía SEM de otro ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 20.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 9B ilustra una fotografía SEM de otro ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 50.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

45 La FIGURA 9C ilustra una fotografía SEM de otro ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 150.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 10A ilustra una fotografía SEM de otro ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 20.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 10B ilustra una fotografía SEM de otro ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 50.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 10C ilustra una fotografía SEM de otro ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 150.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 11A ilustra una fotografía SEM de otro ejemplo más de capa de NiO, tomada con un aumento de 20.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

- 5 La FIGURA 11B ilustra una fotografía SEM de otro ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 50.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 11C ilustra una fotografía SEM de otro ejemplo de capa de NiO, tomada con un aumento de 150.000X, según algunas realizaciones de la presente descripción.

- 10 La FIGURA 12 es un diagrama de absorbancia UV-visible de NiO y perovskita sobre capas de NiO según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 13 es un diagrama de fotoluminiscencia de perovskita sobre capas de NiO según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 14 es espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de capas de NiO según algunas realizaciones de la presente descripción.

- 15 La FIGURA 15 es un ejemplo de pila de películas que incluye una capa de NiO según algunas realizaciones de la presente descripción.

La FIGURA 16 es otro ejemplo de pila de películas que incluye una capa de NiO según algunas realizaciones de la presente descripción.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

- 20 La presente descripción se refiere en general a materiales para formar una capa de película delgada, métodos para preparar y aplicar los materiales a una capa de película delgada y aparatos de uso de capa de película delgada en dispositivos ópticos, dispositivos electrónicos, dispositivos mecánicos y células fotovoltaicas. en el aumento de la corriente de cortocircuito y el voltaje de circuito abierto, y en la reducción de la absorción parásita. Más específicamente, esta descripción se refiere a la formación de composiciones de tinta precursoras de óxido de níquel (NiO), así como a aparatos, métodos de uso y preparación de tales composiciones de materia.

- 25 La tinta precursora de NiO de la presente descripción incluye un nitrato de níquel y/o acetato de níquel y puede incluir un nitrato metálico o acetato metálico disuelto en una mezcla de disolventes que comprende un diol seleccionado del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol y propilenglicol; agua y una alcoholamina. En algunas realizaciones, la tinta precursora de NiO incluye nitrato de níquel y uno o más acetatos metálicos disueltos en una mezcla de disolventes que comprende un diol seleccionado del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol y propilenglicol; agua y un alcohol.
- 30 En otras realizaciones, la tinta precursora de NiO incluye acetato de níquel y uno o más nitratos metálicos, y no incluye nitrato de níquel, disueltos en una mezcla de disolventes que comprende un diol seleccionado del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol y propilenglicol; agua, y una alcoholamina. Después de que la capa de tinta precursora de NiO se haya depositado sobre un sustrato, las capas y/o películas pueden calentarse y recocerse, dando como resultado
- 35 una reacción de combustión que produce una capa/película delgada de óxido de níquel que se forma por la tinta precursora de NiO descrita en la presente descripción. La fina capa/película de óxido de níquel obtenida puede servir como una capa efectiva de transporte de huecos en dispositivos fotovoltaicos.

- En algunas realizaciones, la tinta precursora de NiO de la presente descripción puede incluir otros metales como se describe aquí. Estos metales pueden actuar como dopantes en la película delgada de óxido de níquel resultante, lo que da como resultado películas delgadas de óxido de níquel que transportan huecos o transportan electrones, dependiendo del(de los) dopante(s) metálico(s) incluido(s) en la tinta precursora de NiO.
- 40

- Los ejemplos de compuestos para preparar la tinta precursora de NiO pueden incluir, entre otros, nitrato de níquel anhidro, nitrato de níquel hexahidrato, nitrato de níquel nonahidrato, nitrato de níquel tetrahidrato, nitrato de níquel dihidrato y cualquier hidrato derivado de nitrato de níquel, y acetato de níquel anhidro, acetato de níquel dihidrato, acetato de níquel tetrahidrato y nitrato de cobre anhidro, nitrato de cobre monohidrato, nitrato de cobre sesquihidrato, nitrato de cobre hemipentahidrato, nitrato de cobre trihidrato, nitrato de cobre hexahidratado y cualquier hidrato derivado de nitrato de cobre y acetato de cobre anhidro, acetato de cobre monohidrato.
- 45

- Las tintas precursoras de NiO de la presente descripción se pueden formular usando una mezcla de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), un acetato metálico y agua en un disolvente diol seleccionado del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol y propilenglicol con un aditivo alcoholamina. En ciertas realizaciones, el acetato metálico puede ser uno o más de acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) o acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$), y también se pueden incluir aminas, diaminas y acetilacetona (y derivados de las mismas) en la tinta precursora de NiO. Se describen aquí adicionalmente composiciones y métodos para formar realizaciones de la tinta precursora de NiO. Una vez formulada la tinta precursora de NiO, se puede depositar y recocer para formar una película delgada de NiO. La película delgada de NiO
- 50

resultante puede ser un semiconductor de tipo p. En algunas realizaciones, la tinta precursora de NiO se puede aplicar para formar una película delgada de NiO en varios dispositivos electrónicos, incluidos, entre otros, fotovoltaicos (PV), transistores de efecto de campo (FETs), diodos emisores de luz (LEDs), dispositivos de carga acoplada (CCDs), fotodiodos, detectores de rayos X y semiconductores de óxido metálico complementarios (CMOS).

- 5 En algunas realizaciones, se puede formular una tinta precursora de óxido de níquel con una mezcla de nitrato de níquel, acetato de níquel, agua y etanolamina en un disolvente de etilenglicol. En otras realizaciones, se puede formular una tinta precursora de óxido de níquel con una mezcla de nitrato de níquel, acetato de níquel, agua, etanolamina y acetilacetona en un disolvente de etilenglicol. En otras realizaciones más, se puede formular una tinta precursora de óxido de níquel con una mezcla de nitrato de níquel, acetato de cobre, agua y etanolamina en un disolvente de etilenglicol. En otras realizaciones más, se puede formular una tinta precursora de óxido de níquel con una mezcla de nitrato de níquel, acetato de cobre, agua, etanolamina y acetilacetona en un disolvente de etilenglicol. En otras realizaciones, se puede formular una tinta precursora de óxido de níquel con una mezcla de nitrato de níquel, un acetato metálico que tiene la fórmula $M(\text{CH}_3\text{CO}_2)_y$ en la que M puede ser cualquier metal (por ejemplo, Cu, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Ym, Yb, Lu, Ac, Th, Pa y U) e y corresponde al estado de oxidación del metal M (por ejemplo, $y=2$ en la que M es Cu^{2+} e $y=6$ en la que M es W^{6+}), agua y etanolamina en un disolvente de etilenglicol.

- 20 En algunas realizaciones, hidratos de nitrato de níquel (p. ej., $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$), acetato de níquel (p. ej., $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot b\text{H}_2\text{O}$), acetato de cobre (p. ej., $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot c\text{H}_2\text{O}$), o acetato metálico (por ejemplo, $M(\text{CH}_3\text{CO}_2)_y \cdot d\text{H}_2\text{O}$) se puede incluir en la formulación de tinta precursora de óxido de níquel como se describe aquí, en las que a, b, c y d en las fórmulas anteriores corresponden a varias moléculas de H_2O en el hidrato.

En algunas realizaciones, los compuestos para preparar las tintas precursoras de NiO pueden incluir nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), acetato de níquel tetrahidrato ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobre trihidrato ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), y acetato de cobre monohidrato ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

- 25 Los disolventes para preparar la tinta precursora de NiO son combinaciones de disolventes que comprenden un diol seleccionado del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol y propilenglicol, una alcoholamina y agua.

En ciertas realizaciones, un disolvente para preparar las tintas precursoras de NiO puede comprender etilenglicol, etanolamina y agua. En una realización particular, el disolvente puede comprender etilenglicol, etanolamina y agua en una relación de 12:1.46:1 en volumen.

- 30 En una realización particular, la tinta precursora de NiO consiste en $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ disueltos en una mezcla de disolventes que consiste en un diol seleccionado del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol y propilenglicol, una alcoholamina y agua, una alcoholamina y agua.

- 35 En otra realización, la tinta precursora de NiO consiste en $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y un acetato metálico ($M(\text{CH}_3\text{CO}_2)_y$) disueltos en una mezcla de disolventes que consiste en un diol seleccionado del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol y propilenglicol, una alcoholamina y agua, una alcoholamina y agua.

En otra realización, la tinta precursora de NiO consiste en $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ y un acetato metálico ($M(\text{CH}_3\text{CO}_2)_y$) disueltos en una mezcla de disolventes que consiste en un diol seleccionado del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol y propilenglicol, una alcoholamina y agua, una alcoholamina y agua.

- 40 En otra realización, la tinta precursora de NiO consiste en $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ y un nitrato metálico ($M(\text{NO}_3)_y$) disueltos en una mezcla de disolventes que consiste en un diol seleccionado del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol y propilenglicol, una alcoholamina y agua, una alcoholamina y agua.

En otra realización, la tinta precursora de NiO consiste en $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ y un nitrato metálico ($M(\text{NO}_3)_y$) disueltos en una mezcla de disolventes que consiste en un diol seleccionado del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol, y propilenglicol, una alcoholamina y agua, una alcoholamina y agua.

- 45 Un ejemplo de preparación de la tinta precursora de NiO puede comprender nitrato de níquel hexahidrato 0.7-0.8 M y acetato de níquel tetrahidrato 50-110 mM en un disolvente que comprende etilenglicol, etanolamina y agua en una relación de volumen de 5-20 a 1-5 a 1-5, respectivamente. En una realización particular, la preparación de la tinta precursora de NiO puede comprender nitrato de níquel hexahidrato 0.72 M y acetato de níquel tetrahidrato 103 mM en un disolvente que comprende etilenglicol, etanolamina y agua en una relación de volumen de 12:1.46:1. En algunas realizaciones, la tinta precursora de NiO puede incluir adicionalmente 0-20% en moles de cobre y 0-50% en moles de acetato.

- 55 Otro ejemplo de preparación de la tinta precursora de NiO puede comprender nitrato de níquel 0.7-0.8 M y acetato metálico 50-110 mM en un disolvente que comprende etilenglicol, etanolamina y agua en una relación en volumen de 5-20 a 1-5 a 1-5, respectivamente. En una realización particular, la preparación de la tinta precursora de NiO puede comprender nitrato de níquel hexahidrato 0.72 M y acetato metálico 103 mM en un disolvente que comprende etilenglicol, etanolamina y agua en una relación en volumen de 12:1.46:1. En algunas realizaciones, la tinta

precursora de NiO puede incluir adicionalmente 0-20% en moles de cobre y 0-50% en moles de acetato.

Otro ejemplo de preparación de la tinta precursora de NiO puede comprender nitrato de níquel hexahidrato 0.7-0.8 M, acetato de níquel tetrahidrato 50-110 mM y nitrato metálico 20-41.3 mM en un disolvente que comprende etilenglicol, etanolamina y agua en una relación en volumen de 5-20 a 1-5 a 1-5, respectivamente. En una realización particular, el nitrato metálico puede ser nitrato de cobre trihidrato. En una realización particular, la preparación de la tinta precursora de NiO puede comprender nitrato de níquel hexahidrato 0.72 M, acetato de níquel tetrahidrato 103 mM y nitrato metálico 30 mM en un disolvente que comprende etilenglicol, etanolamina y agua en una relación en volumen de 12:1.46:1.

Otro ejemplo de preparación de la tinta precursora de NiO puede comprender nitrato de níquel hexahidrato 0.7-0.8 M, acetato de níquel tetrahidrato 50-110 mM y acetato metálico 20-41.3 mM en un disolvente que comprende etilenglicol, etanolamina y agua en una relación en volumen de 5-20 a 1-5 a 1-5, respectivamente. En algunas realizaciones, el nitrato metálico puede ser acetato de cobre. En una realización particular, la preparación de la tinta precursora de NiO puede comprender nitrato de níquel hexahidro 0.72 M, acetato de níquel tetrahidrato 103 mM y acetato metálico 30 mM en un disolvente que comprende etilenglicol, etanolamina y agua en una relación en volumen de 12:1.46:1.

Otro ejemplo de preparación de la tinta precursora de NiO puede comprender nitrato metálico 0.7-0.8 M y acetato de níquel tetrahidrato 50-110 mM en un disolvente que comprende etilenglicol, etanolamina y agua en una relación en volumen de 5-20 a 1-5 a 1-5, respectivamente. En una realización particular, la preparación de la tinta precursora de NiO puede comprender nitrato metálico 0.72 M y acetato de níquel tetrahidrato 103 mM en un disolvente que comprende etilenglicol, etanolamina y agua en una relación en volumen de 12:1.46:1.

Un ejemplo de método para preparar NiO puede incluir, entre otras, las siguientes etapas. En primer lugar, se prepara un disolvente que comprende dioles y aminas que comprenden al menos un grupo hidroxilo (una "alcoholamina"). Por ejemplo, el disolvente se puede preparar mezclando etanolamina con etilenglicol. Luego, se añade $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ al disolvente, en la que a puede ser 0, 4, 6 o 9. En realizaciones particulares, el nitrato de níquel puede ser nitrato de níquel hexahidratado ($a = 6$). A continuación, se añade $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot b\text{H}_2\text{O}$ a la mezcla, en la que b puede ser 0, 2 o 4. El acetato de níquel puede ser acetato de níquel tetrahidrato, en realizaciones particulares. Luego, se añade agua a la mezcla. Luego, se calienta la mezcla. Finalmente, la mezcla se enfría para formar la tinta precursora de NiO. En ciertas realizaciones, cuando se añade cada componente a la mezcla, la mezcla se puede mezclar mediante vibración, agitación, agitación, homogeneización, combinación de flujos turbulentos, mezcla con vórtice o cualquier otro método de mezcla conocido. En determinadas realizaciones, la capa de NiO se puede preparar en una atmósfera inerte o en una atmósfera que tenga una humedad elevada (p. ej., superior a 4 gramos de H_2O por litro de atmósfera).

En algunas realizaciones, se puede añadir agua antes de la etapa de enfriamiento, de modo que la concentración final de nitrato de níquel hexahidratado sea de 0.7 a 0.8 M y la concentración final de acetato de níquel tetrahidrato sea de 50 a 110 mM.

La tinta precursora de NiO se puede depositar sobre varios sustratos para formar una capa de película delgada de NiO para su uso en aplicaciones ópticas, mecánicas y electrónicas, que incluyen, entre otras, dispositivos fotovoltaicos (PV), transistores de efecto de campo (FETs), diodos emisores de luz (LEDs), dispositivos de carga acoplada (CCDs), fotodiodos, detectores de rayos X y semiconductores de óxido metálico complementarios (CMOS). En algunas realizaciones, la capa formada por la tinta precursora de NiO se puede usar en células fotovoltaicas. En realizaciones particulares, la capa formada por la tinta precursora de NiO se puede usar como capas de transporte de huecos y/o de transporte de electrones. En determinadas realizaciones, la tinta precursora de NiO puede depositarse como una IFL de película fina. En realizaciones particulares, la tinta precursora de NiO se puede depositar para formar una capa de película delgada de NiO en un dispositivo fotovoltaico con una capa fotoactiva de perovskita.

Los materiales de sustrato adecuados incluyen uno cualquiera o más de: vidrio; cuarzo, sustrato de silicio dopado p; sustrato de silicio dopado n; zafiro; óxido de magnesio (MgO); mica; polímeros (por ejemplo, PET, PEG, PES, polipropileno, polietileno, etc.); cerámica; tejidos (por ejemplo, algodón, seda, lana); madera; paneles de yeso; metal; y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el sustrato sobre el que se puede depositar la tinta precursora de NiO puede estar revestido con un electrodo. El electrodo puede ser un ánodo o un cátodo. Los materiales adecuados para el electrodo pueden incluir óxido de estaño dopado con indio (ITO); óxido de estaño dopado con flúor (FTO); óxido de cadmio (CdO); óxido de zinc, indio y estaño (ZITO); óxido de aluminio y zinc (AZO); aluminio (Al); oro (Au); calcio (Ca); magnesio (Mg); titanio (Ti); hierro (Fe); cromo (Cr); cobre (Cu); plata (Ag); níquel (Ni); wolframio (W); molibdeno (Mo); carbono (y sus alótropos); y combinaciones de los mismos, y cualquier otro material que pueda funcionar como electrodo. Por ejemplo, el sustrato con revestimiento de electrodo puede incluir vidrio revestido de ITO, vidrio revestido de FTO, vidrio revestido de Ag, vidrio revestido de CdO y PET revestido de ITO.

En algunas realizaciones, el sustrato puede revestirse adicionalmente con una o más capas interfaciales (IFL) como se describe aquí. En algunas realizaciones, la IFL puede ser alúmina (Al_2O_3). En algunas realizaciones, la IFL puede formar una capa contigua. En otras realizaciones, la IFL puede formar una capa no contigua.

Un ejemplo de método para depositar la tinta precursora de NiO puede incluir, entre otros, preparar un sustrato, depositar la tinta precursora de NiO sobre el sustrato, recocer la tinta precursora de NiO y enfriar la tinta precursora de NiO para formar una capa de película delgada de NiO. Depositar la tinta precursora de NiO sobre el sustrato puede incluir depositar la tinta precursora de NiO sobre cualquier capa anterior depositada sobre el sustrato. Por ejemplo, se puede depositar una capa de electrodo sobre el sustrato antes de la deposición de la tinta precursora de NiO, que luego se puede depositar sobre la capa de electrodo. Asimismo, en algunas realizaciones, se pueden depositar una capa de electrodo y una o más capas interfaciales sobre el sustrato antes de la deposición de la tinta precursora de NiO.

En algunas realizaciones, la deposición de la tinta precursora de NiO se puede realizar mediante revestimiento por rotación, revestimiento con cuchilla, revestimiento con boquilla ancha, serigrafía, revestimiento de rodillo a rodillo, revestimiento por pulverización, revestimiento por inmersión o impresión por huecogrado. En algunas realizaciones, la tinta precursora de NiO se puede depositar sobre el sustrato en un medio que tiene una humedad relativa entre 10 y 50% y una temperatura entre 20° y 60° Celsius. En una realización particular, la tinta precursora de NiO se puede depositar sobre el sustrato en un ambiente que tiene una humedad relativa del 35% y una temperatura de 35°C. En algunas realizaciones, la tinta precursora de NiO se puede filtrar antes de depositarse sobre el sustrato. En realizaciones particulares, filtrar la tinta precursora de NiO puede incluir dispensar la tinta precursora de NiO a través de un filtro de 0.2 μm . En algunas realizaciones, el recocido puede tener lugar a una temperatura entre 250° Celsius y 400° Celsius durante un período de tiempo entre 30 minutos y 6 horas. En una realización particular, el recocido puede tener lugar a una temperatura de 310°C durante un período de dos horas. En algunas realizaciones, la etapa de recocer la IFL sobre el sustrato puede incluir aumentar la temperatura de 35° a 310° Celsius a una velocidad de aproximadamente 50° Celsius cada cinco minutos. Enfriar la capa de película delgada de NiO formada después de recocer la tinta precursora de NiO puede incluir enfriarla a temperatura cercana a la ambiente (20° - 50° Celsius) permitiendo que el sustrato y las capas de película delgada descansen en un medio cercano a la temperatura ambiente. En algunas realizaciones, la capa de película delgada de NiO puede recocerse una o más veces después de la primera etapa de recocido, de la misma manera que se describe anteriormente. Por ejemplo, un sustrato con una capa de película delgada de NiO depositada como se describe aquí puede almacenarse y volverse a recocer antes de las etapas de procesamiento posteriores.

En una realización particular, el método para depositar la tinta precursora de NiO puede incluir preparar un sustrato, depositar una capa de película delgada de alúmina, depositar la tinta precursora de NiO sobre la película delgada de alúmina, recocer la tinta precursora de NiO para formar una película delgada de NiO, depositar un material de perovskita, depositar una capa interfacial y depositar un electrodo. En algunas realizaciones, depositar la tinta precursora de NiO puede seguir un patrón que comienza en un lado del sustrato y cubre el sustrato fila por fila continuamente para asegurar una buena cobertura de tinta precursora de NiO sobre el sustrato sin goteo.

La FIG. 1 ilustra un diagrama estilizado de un dispositivo 1000 de material de perovskita según algunas realizaciones. Aunque varios componentes del dispositivo 1000 se ilustran como capas discretas que comprenden material contiguo, debe entenderse que la FIG. 1 es un diagrama estilizado; de este modo, las realizaciones de acuerdo con él pueden incluir tales capas discretas y/o capas no contiguas sustancialmente entremezcladas, consistentes con el uso de "capas" discutidas previamente aquí. El dispositivo 1000 incluye primer y segundo sustrato 1010 y 1070. Un primer electrodo 1020 está dispuesto sobre una superficie interior del primer sustrato 1010, y un segundo electrodo 1060 está dispuesto sobre una superficie interior del segundo sustrato 1070. Una capa activa 1100 está dispuesta intercalada entre los dos electrodos 1020 y 1060. La capa activa 1100 incluye una capa interfacial (IFL) 1030; capa de material fotoactivo (PAM) 1040; y una IFL 1050.

Un dispositivo de material de perovskita según algunas realizaciones puede incluir opcionalmente uno o más sustratos. En algunas realizaciones, uno o ambos del primer y segundo electrodo 1020 y 1060 pueden revestirse o disponerse de otro modo sobre un sustrato, de modo que el electrodo esté dispuesto sustancialmente entre un sustrato y la capa activa. Los materiales de composición de los dispositivos (p. ej., sustrato, electrodo, capa activa y/o componentes de la capa activa) pueden ser total o parcialmente rígidos o flexibles en diversas realizaciones. En algunas realizaciones, un electrodo puede actuar como sustrato, eliminando por ello la necesidad de un sustrato separado.

Un sustrato, tal como uno o ambos del primer y segundo sustrato 1010 y 1070, puede ser flexible o rígido. Si se incluyen dos sustratos, al menos uno debe ser transparente o translúcido a la radiación electromagnética (EM) (tal como, por ejemplo, radiación UV, visible o IR). Si se incluye un sustrato, puede ser igualmente transparente o translúcido, aunque no es necesario que lo sea, siempre que una parte del dispositivo permita que la radiación EM entre en contacto con la capa activa 1100.

Como se señaló anteriormente, un electrodo (p. ej., uno de los electrodos 1020 y 1060 de la FIG. 1) puede ser un ánodo o un cátodo. En algunas realizaciones, un electrodo puede funcionar como cátodo y el otro puede funcionar como ánodo. Cualquiera o ambos electrodos 1020 y 1060 pueden acoplarse a conductores, cables, alambres u otros

medios que permitan el transporte de carga hacia y/o desde el dispositivo 1000. Un electrodo puede constituir cualquier material conductor, y al menos un electrodo debe ser transparente o translúcido a la radiación EM, y/o estar dispuesto de una manera que permita que la radiación EM entre en contacto con al menos una parte de la capa activa 1100.

- 5 Los ejemplos de tintas precursoras de NiO descritas aquí se pueden depositar mediante cualquiera de los métodos descritos aquí para formar una capa de película delgada de NiO como una capa interfacial (IFL) o además de otras IFLs como se describe a continuación. Una capa interfacial puede incluir cualquier material adecuado para mejorar el transporte y/o la recogida de carga entre capas o materiales adyacentes; también puede ayudar a prevenir o reducir la probabilidad de recombinación de carga una vez que una carga ha sido transportada lejos de uno de los
- 10 materiales adyacentes a la capa interfacial. Una capa interfacial puede además homogeneizar física y eléctricamente sus sustratos para crear o reducir variaciones en rugosidad de sustrato, constante dieléctrica, adhesión, creación o extinción de defectos (por ejemplo, trampas de carga, estados superficiales). Los materiales interfaciales adecuados pueden incluir uno cualquiera o más de: Ag; Al; Au; B; Bi; Ca; Cd; Ce; Co; Cr; Cu; Fe; Ga; Ge; H; In; Mg; Mn; Mo; Nb; Ni; Pt; Sb; Sc; Si; Sn; Ta; Ti; V; W; Y; Zn; Zr; carburos de cualquiera de los metales anteriores (p. ej., SiC, Fe₃C, WC, VC, MoC, NbC); siliciuros de cualquiera de los metales anteriores (p. ej., Mg₂Si, SrSi₂, Sn₂Si); óxidos de cualquiera de los metales anteriores (p. ej., alúmina, sílice, titanía, SnO₂, ZnO, WO₃, V₂O₅, MoO₃, NiO, ZrO₂, HfO₂), incluyen óxidos conductores transparentes ("TCOs") tales como óxido de indio y estaño, óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), óxido de cadmio (CdO) y óxido de estaño dopado con flúor (FTO); sulfuros de cualquiera de los metales anteriores (p. ej., CdS, MoS₂, SnS₂); nitruros de cualquiera de los metales anteriores (p. ej., GaN, Mg₃N₂, TiN, BN, Si₃N₄); seleniuros de cualquiera de los metales anteriores (p. ej., CdSe, FeS₂, ZnSe); telururos de cualquiera de los metales anteriores (p. ej., CdTe, TiTe₂, ZnTe); fosfuros de cualquiera de los metales anteriores (p. ej., InP, GaP, GaInP); arseniuros de cualquiera de los metales anteriores (p. ej., CoAs₃, GaAs, InGaAs, NiAs); antimonuros de cualquiera de los metales anteriores (p. ej., AlSb, GaSb, InSb); haluros de cualquiera de los metales anteriores (p. ej., CuCl, CuI, BiI₃); pseudohaluros de cualquiera de los metales anteriores (p. ej., CuSCN, AuCN, Fe(SCN)₂); carbonatos de cualquiera de los metales anteriores (p. ej., CaCO₃, Ce₂(CO₃)₃); grupos alquilsililo funcionalizados o no funcionalizados; grafito; grafeno; fullerenos; nanotubos de carbono; cualquier material mesoporoso y/o material interfacial discutido aquí en otra parte; y combinaciones de los mismos (incluyendo, en algunas realizaciones, bicapas, tricapas o multicapas de materiales combinados). En algunas realizaciones, una capa interfacial puede incluir material de perovskita. Además, las capas interfaciales pueden comprender realizaciones dopadas de cualquier material interfacial mencionado aquí (por ejemplo, ZnO dopado con Y, nanotubos de carbono de pared simple dopados N). Las capas interfaciales también pueden comprender un compuesto que tiene tres de los materiales anteriores (por ejemplo, CuTiO₃, Zn₂SnO₄) o un compuesto que tiene cuatro de los materiales anteriores (por ejemplo, CoNiZnO). Los materiales enumerados anteriormente pueden estar presentes en una forma plana, mesoporosa o nanoestructurada de otro modo (p. ej., varillas, esferas, flores, pirámides) o estructura de aerogel.
- 35 En ciertas realizaciones, una capa de IFL de alúmina como se describe aquí se puede depositar según el siguiente método. Primero se puede preparar una disolución precursora de alúmina. La disolución precursora de alúmina se puede preparar disolviendo nitrato de aluminio en una mezcla de butanol, cloroformo y metanol. En algunas realizaciones, la disolución de butanol, cloroformo y metanol puede tener una relación de 1:1:1 en volumen de butanol, cloroformo y metanol. En determinadas realizaciones, el nitrato de aluminio se puede disolver con butanol, cloroformo y metanol para formar una disolución que tiene una concentración de 25 mM de nitrato de aluminio.
- 40 Luego, la disolución precursora de alúmina se puede depositar sobre un sustrato. Depositar la disolución precursora de alúmina sobre el sustrato puede incluir depositar la tinta precursora de la disolución precursora de alúmina sobre cualquier capa anterior depositada sobre el sustrato. En algunas realizaciones, la disolución precursora de alúmina se puede depositar mediante revestimiento por rotación, revestimiento con boquilla ancha o revestimiento con cuchilla, entre otros métodos descritos aquí. En realizaciones particulares, la disolución precursora de alúmina se puede depositar para dar como resultado una capa de 1 nm a 100 nm de grosor. En otra realización, la disolución precursora de alúmina se puede depositar con un grosor inferior a 1 nm. En algunas realizaciones, la disolución precursora de alúmina se puede depositar de manera continua sobre toda el área del sustrato. En otras realizaciones, la disolución precursora de alúmina se puede depositar de manera discontinua de manera que la disolución precursora de alúmina cubra partes del área del sustrato. Después de la deposición, la precursora de alúmina puede recocerse. Para recocer la precursora de alúmina, la temperatura del sustrato puede aumentarse a 310° Celsius durante un intervalo de 25 minutos y luego mantenerse a 310° Celsius durante 35 minutos. El recocido de la precursora de alúmina puede ocurrir en un medio de humedad controlada. En algunas realizaciones, el medio de humedad controlada puede controlarse para mantener una humedad del 25% de humedad relativa durante la deposición y el recocido de la precursora de óxido de alúmina. Después del recocido, se puede dejar que el sustrato se enfríe a temperatura ambiente en condiciones ambientales. Después de recocer y enfriar, la precursora de alúmina para revestir una capa de alúmina, se pueden depositar capas subsecuentes sobre la capa de alúmina, tal como una capa de NiO, mediante los métodos descritos aquí. La capa de alúmina puede ser continua o discontinua sobre la superficie del sustrato.
- 50 Aunque se denomina aquí NiO y/u óxido de níquel, cabe señalar que se pueden usar diversas proporciones de níquel y oxígeno para formar óxido de níquel. De este modo, aunque algunas realizaciones discutidas aquí se describen con referencia a NiO, dicha descripción no pretende definir una proporción requerida de níquel en oxígeno. Más bien, las realizaciones pueden incluir uno o más compuestos de óxido de níquel, cada uno de los cuales tiene una
- 60

proporción de óxido de níquel según Ni_xO_y , en la que x puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre aproximadamente 1 y 100. En algunas realizaciones, x puede estar entre aproximadamente 1 y 3 (y, de nuevo, no es necesario que sea un número entero). Asimismo, y puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre 0.1 y 100. En algunas realizaciones, y puede estar entre 2 y 4 (y, de nuevo, no es necesario que sea un número entero).
5 Además, pueden estar presentes varias formas cristalinas de Ni_xO_y en varias realizaciones, tales como formas alfa, gamma y/o amorfas.

Además, aunque denominada aquí Al_2O_3 y/o alúmina, cabe señalar que se pueden usar varias proporciones de aluminio y oxígeno para formar alúmina. De este modo, aunque algunas realizaciones discutidas aquí se describen con referencia a Al_2O_3 , dicha descripción no pretende definir una proporción requerida de aluminio en oxígeno. Más bien, las realizaciones pueden incluir uno cualquiera o más compuestos de óxido de aluminio, teniendo cada uno una proporción de óxido de aluminio según Al_xO_y , en la que x puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre aproximadamente 1 y 100. En algunas realizaciones, x puede ser entre aproximadamente 1 y 3 (y, de nuevo, no es necesario que sea un número entero). Asimismo, y puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre 0.1 y 100. En algunas realizaciones, y puede estar entre 2 y 4 (y, de nuevo, no es necesario que sea un número entero).
10 Además, pueden estar presentes varias formas cristalinas de Al_xO_y en varias realizaciones, tales como formas alfa, gamma y/o amorfas de alúmina.

Adicionalmente, cualquier óxido metálico nombrado aquí puede tener varias proporciones de metal y oxígeno. Las realizaciones pueden incluir uno o más compuestos de óxido metálico, teniendo cada uno una proporción de óxido metálico según M_xO_y , en la que x puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre aproximadamente 1 y 100. En algunas realizaciones, x puede estar entre aproximadamente 1 y 3 (y, de nuevo, no es necesario que sea un número entero). Asimismo, y puede ser cualquier valor, entero o no entero, entre 0.1 y 100. En algunas realizaciones, y puede estar entre 2 y 4 (y, de nuevo, no es necesario que sea un número entero). Además, pueden estar presentes varias formas cristalinas de M_xO_y en varias realizaciones, tales como formas alfa, gamma y/o amorfas de alúmina.
20

Cualquier material interfacial discutido aquí puede comprender además composiciones dopadas. Para modificar las características (p. ej., eléctricas, ópticas, mecánicas) de un material interfacial, se puede dopar un material estequiométrico o no estequiométrico con uno o más elementos (por ejemplo, Na, Y, Mg, N, P) en cantidades que varían desde tan poco como 1 ppb a 50% en moles. Algunos ejemplos de materiales interfaciales incluyen: NiO , TiO_2 , $SrTiO_3$, Al_2O_3 , ZrO_2 , WO_3 , V_2O_5 , MO_3 , ZnO , grafeno y negro de humo. Los ejemplos de posibles dopantes para estos materiales interfaciales incluyen: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Nb, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Sn, In, B, N, P, C, S, As, un haluro, un pseudohaluro (p. ej., cianuro, cianato, isocianato, fulminato, tiocianato, isotiocianato, azida, tetracarbonilcobaltato, carbamoildicianometanuro, dicianonitrosometanuro, dicianamida y tricianometanuro) y Al en cualquiera de sus estados de oxidación. Las referencias aquí a materiales interfaciales dopados no pretenden limitar las proporciones de elementos componentes en compuestos de material interfacial.
25

El material fotoactivo 1040 puede comprender cualquier compuesto fotoactivo, tal como uno o más de silicio (en algunos casos, silicio monocristalino), telururo de cadmio, sulfuro de cadmio, seleniuro de cadmio, seleniuro de cobre, indio y galio, arseniuro de galio, fosfuro de indio y germanio, uno o más polímeros semiconductores y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el material fotoactivo 1040 puede incluir uno o más materiales de perovskita. Los materiales de perovskita incluyen composiciones que tienen la fórmula CMX_3 , en la que C es un catión, M es un catión metálico y X es un anión. En algunas realizaciones, los materiales de perovskita pueden desviarse de la estequiometría estricta representada como CMX_3 e incluir composiciones tanto subestequiométricas como superestequiométricas. Tales perovskitas pueden representarse mediante la fórmula $C_xM_yX_z$, en la que x, y y z son números reales. En algunas realizaciones, el material sólido que contiene perovskita se puede depositar mediante cualquier medio adecuado (por ejemplo, deposición de vapor, deposición de disolución, colocación directa de material sólido, etc.). Los dispositivos según varias realizaciones pueden incluir uno, dos, tres o más compuestos fotoactivos (por ejemplo, uno, dos, tres o más materiales de perovskita). En ciertas realizaciones, el material fotoactivo 1040 puede incluir $MAPbI_3$, $FAPbI_3$, 5-AVA:HCl:FAPbI₃, $CHP:FAPbI_3$, $Cs:FAPbI_3$, $FA:MA:CspbI_{3,y}Br_y$, $CspbI_3$ y/o $FA:MAPbI_3$, en las que MA es metilamonio, FA es formamidinio, 5-AVA es ácido 5-aminovalérico y CHP es N-ciclohexil-2-pirrolidona. Adicionalmente, el material fotoactivo 1040 puede incluir composiciones tanto subestequiométricas como superestequiométricas de los materiales de perovskita anteriores. En realizaciones que incluyen múltiples materiales fotoactivos, cada uno de los materiales fotoactivos puede estar separado por una o más capas interfaciales. Por ejemplo, la FIG. 2 ilustra un diagrama estilizado de un dispositivo 2000 de material de perovskita, según algunas realizaciones. El dispositivo 2000 incluye primer y segundo sustrato 2010 y 2090. Un primer electrodo 2020 está dispuesto sobre una superficie interior del primer sustrato 2010, y un segundo electrodo 2080 está dispuesto sobre una superficie interior del segundo sustrato 2070. Una capa activa 2100 está dispuesta intercalada entre los dos electrodos 2020 y 2080. La capa activa 2100 incluye una IFL 2030; capa de materiales fotoactivos (PAM) 2040; IFL 2050 y 2055; capa de PAM 2060 e IFL 1070. En algunas realizaciones, las capas de PAM 2040 y 2060 pueden estar compuestas de diferentes materiales fotoactivos que son fotoactivos en respuesta a diferentes longitudes de onda de luz.
30
35
40
45
50

El material de transporte de carga (p. ej., un material de transporte de carga de la capa de transporte de carga 3050 en la FIG. 3) puede incluir material de transporte de carga de estado sólido (es decir, un electrolito de estado sólido coloquialmente etiquetado), o puede incluir un electrolito líquido y/o líquido iónico. Cualquiera de los materiales de
55
60

transporte de carga de electrolito líquido, líquido iónico y estado sólido puede denominarse material de transporte de carga. Como se usa aquí, "material de transporte de carga" se refiere a cualquier material, sólido, líquido o de otro tipo, capaz de recoger portadores de carga y/o transportar portadores de carga. Por ejemplo, en dispositivos fotovoltaicos según algunas realizaciones, un material de transporte de carga puede ser capaz de transportar portadores de carga a un electrodo. Los portadores de carga pueden incluir huecos (cuyo transporte podría hacer que el material de transporte de carga esté correctamente etiquetado como "material de transporte de huecos") y electrones. Los huecos pueden transportarse hacia un ánodo y los electrones hacia un cátodo, dependiendo de la localización del material de transporte de carga en relación con un cátodo o un ánodo en un dispositivo fotovoltaico u otro dispositivo. Los ejemplos adecuados de material de transporte de carga según algunas realizaciones pueden incluir uno cualquiera o más de: material de perovskita; I^-/I_3^- ; complejos de Co; politiofenos (p. ej., poli(3-hexiltiofeno) y derivados del mismo, o P3HT); copolímeros basados en carbazol tales como poliheptadecanilcarbazolditienilbenzotiadiazol y derivados de los mismos (p. ej., PCDTBT); otros copolímeros tales como policiclopentaditiofeno-benzotiadiazol y derivados de los mismos (p. ej., PCPDTBT); compuestos de poli(triarilamina) y derivados de los mismos (p. ej., PTAA); Spiro- OMeTAD; fullerenos y/o derivados de fullereno (p. ej., C₆₀, PCBM); y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el material de transporte de carga puede incluir cualquier material, sólido o líquido, capaz de recoger portadores de carga (electrones o huecos) y/o capaz de transportar portadores de carga. Por lo tanto, el material de transporte de carga de algunas realizaciones puede ser material activo y/o semiconductor de tipo *n o p*. El material de transporte de carga puede disponerse próximo a uno de los electrodos de un dispositivo. En ciertas realizaciones, el tipo de material de transporte de carga se puede seleccionar basándose en el electrodo al que está próximo. Por ejemplo, si el material de transporte de carga recoge y/o transporta huecos, puede estar próximo a un ánodo para transportar huecos al ánodo. Sin embargo, el material de transporte de carga puede colocarse próximo a un cátodo y seleccionarse o construirse para transportar electrones al cátodo.

En algunas realizaciones, se puede disponer otra IFL entre una IFL y un electrodo tal como se ilustra en la FIGURA 3 descrita a continuación.

La FIGURA 3 ilustra otro diagrama estilizado de un dispositivo 3000 de material de perovskita según algunas realizaciones. El dispositivo 3000 incluye primer y segundo sustrato 3010 y 3070. El primer electrodo 3020 está dispuesto sobre una superficie interior del primer sustrato 3010, y un segundo electrodo 3060 está dispuesto sobre una superficie interior del segundo sustrato 3070. Una capa activa 3100 está dispuesta intercalada entre los dos electrodos 3020 y 3060. La capa activa 3100 incluye una primera IFL 3030 y una segunda IFL 3035; los materiales fotoactivos (PAM) 3040; y el CTL 3040. En ciertas realizaciones, el dispositivo 3000 puede comprender más de una IFL 3010.

Según varias realizaciones, el dispositivo 2000 puede incluir opcionalmente una capa interfacial 2030 entre otras dos capas y/o materiales cualesquiera, aunque los dispositivos 2000 no necesitan contener ninguna capa interfacial. Por ejemplo, un dispositivo de material de perovskita puede contener cero, una, dos, tres, cuatro, cinco o más capas interfaciales.

Como resultará evidente para un experto en la técnica con el beneficio de esta descripción, son posibles otras realizaciones, como un dispositivo con múltiples capas fotoactivas. En algunas realizaciones, como se discutió anteriormente, cada capa fotoactiva puede estar separada por una capa interfacial.

La FIG. 4 representa un ejemplo de dispositivo 4000 según varias realizaciones. El dispositivo 4000 ilustra realizaciones que incluyen primer y segundo sustrato de vidrio 4010 y 4070. Un primer electrodo (ITO) 4020 está dispuesto sobre una superficie interior del primer sustrato 4010, y un segundo electrodo (Al) 4060 está dispuesto sobre una superficie interior del segundo sustrato 4070. Una capa activa 4100 está intercalada entre los dos electrodos 4020 y 4060. La capa activa 4100 incluye una IFL (por ejemplo, NiO) 4030, un material fotoactivo (por ejemplo, MAPbI₃, FAPbI₃) 4040 y una capa 4050 de transporte de carga.

La FIG. 5 representa otro ejemplo de dispositivo 5000 según varias realizaciones. El dispositivo 5000 ilustra realizaciones que incluyen primer y segundo sustrato de vidrio 5010 y 5080. Un primer electrodo (ITO) 5020 está dispuesto sobre una superficie interior del primer sustrato 5010, y un segundo electrodo 5070 está dispuesto sobre una superficie interior del segundo sustrato 5080. El segundo electrodo 5070 puede ser una bicapa de cromo-aluminio (Cr/Al), en la que una capa de cromo está revestida con una capa de aluminio para formar la bicapa. Una capa activa 5100 está intercalada entre los dos electrodos 5020 y 5070. La capa activa 5100 incluye una IFL (p. ej., Al₂O₃) 4030, una segunda IFL (p. ej., NiO) 5040, un material fotoactivo (p. ej., MAPbI₃, FAPbI₃) 5050, y una capa de transporte de carga (p. ej., C₆₀) 5060.

La FIG. 6 ilustra fotografías SEM de un ejemplo de capa de NiO producida mediante métodos anteriores a los descritos aquí. Las fotografías SEM son de la misma capa de NiO, tomadas con un aumento de 10.000X (arriba) y un aumento de 100.000X (abajo). La capa de NiO mostrada se produjo mediante la formulación de una disolución precursora de NiO descrita en *Steirer et al.*, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 10949, Nickel oxide interlayer films from nickel formate-ethylenediamine precursor: influence of annealing on thin film properties and photovoltaic device performance. Las imágenes SEM muestran que las capas de NiO formadas por el método anterior tienen una cobertura deficiente y una estructura de grano irregular, lo que se indica por la cantidad sustancial de áreas claras y

oscuras grandes y distintas que se ven en la imagen. Esto puede conducir a (i) defectos que causan pérdidas por absorción parásita cuando la capa de NiO se aplica en un dispositivo fotovoltaico, (ii) cobertura incompleta y no uniforme que causa pérdidas por derivación y/o resistencia en serie, y/o (iii) rugosidad superficial indeseable.

Las FIG. 7A-C ilustran fotografías SEM de una capa de NiO como ejemplo de referencia.

5 La capa de NiO formada según el método descrito aquí muestra una superior cobertura de película en comparación con la capa de NiO mostrada en la FIG. 6. En esta realización, la formulación de la tinta precursora de NiO depositada para formar la capa de NiO puede comprender nitrato de níquel hexahidratado 0.95 M y 213% en moles de etanolamina en etilenglicol, en la que el porcentaje en moles de etanolamina es relativo a los moles de Ni. La FIG. 7A ilustra una imagen de la superficie de la capa de NiO tomada con un aumento de 20.000X, la FIG. 7B ilustra una imagen de la superficie de la capa de NiO tomada con un aumento de 50.000X, y la FIG. 7C ilustra dos imágenes tomadas de un perfil de la capa de NiO tomadas con un aumento de 200.000X. Como puede verse en las imágenes, la capa de NiO producida mediante los métodos descritos aquí tiene una estructura de grano mucho más uniforme que la capa de NiO producida mediante métodos anteriores ilustrados en la FIG. 6, lo que conduce a una cobertura mejorada y una menor absorción parásita cuando se aplica en un dispositivo fotovoltaico como se describe aquí.

15 Las FIGS. 8A-E ilustran fotografías SEM de otro ejemplo de capa de NiO descrita aquí según ciertas realizaciones. La capa de NiO formada según el método descrito aquí muestra una superior cobertura de película en comparación con la capa de NiO que se muestra en la FIG. 6, lo que puede dar como resultado un mejor rendimiento electrónico. La FIG. 8A ilustra una imagen de la superficie de la capa de NiO tomada con un aumento de 5.000X, la FIG. 8B ilustra una imagen de la superficie de la capa de NiO tomada con un aumento de 20.000X, la FIG. 8C ilustra una imagen de la superficie de la capa de NiO tomada con un aumento de 50.000X, la FIG. 8D ilustra una imagen de la superficie de la capa de NiO tomada con un aumento de 200.000X, y la FIG. 8E ilustra dos imágenes tomadas de un perfil de la capa de NiO tomadas con un aumento de 150.000X. En esta realización, la formulación de la tinta precursora de NiO depositada para formar la capa de NiO puede comprender nitrato de níquel hexahidratado 0.95 M, 5% en moles de acetato de cobre monohidrato, 231% en moles de etanolamina y 488% en moles de agua en etilenglicol, en la que el porcentaje en moles de acetato de cobre monohidrato, etanolamina y agua están en relación con los moles de Ni. Como ocurre con las imágenes que se muestran en las FIGS. 7A-C, la capa de NiO representada en las FIGS. 8A-E muestra una estructura significativamente más uniforme que la de la capa de NiO producida mediante métodos anteriores representados en la FIG. 6. Por ejemplo, en la FIG. 8D los bordes de grano, mostrados como áreas oscuras, son sustancialmente más pequeños y están espaciados más regularmente cuando se ven con un aumento de 200.000X que los bordes de grano, mostrados como áreas oscuras, en la FIG. 6 son cuando se ven con un aumento de 100.000X.

Las FIGS. 9A-C ilustran fotografías SEM del ejemplo de capa de NiO como se describe aquí que tiene un 5% en moles de Cu y un 5% en moles de acetato en la tinta precursora de NiO usada para formar la capa de NiO. Las FIGS. 9A-C muestran imágenes de perfil de la capa de NiO dispuesta en un dispositivo fotovoltaico, captadas con un aumento de 20.000X, 50.000X y 150.000X, respectivamente. La capa de NiO se puede ver en las imágenes como una "banda" que atraviesa el centro de cada imagen.

Las FIGS. 10A-C ilustran fotografías SEM de otro ejemplo de capa de NiO como se describe aquí que tiene un 5% en moles de Cu y un 12.5% en moles de acetato en la tinta precursora de NiO usada para formar la capa de NiO. Las FIGS. 10A-C muestran imágenes de perfil de la capa de NiO dispuesta en un dispositivo fotovoltaico, captadas con un aumento de 20.000X, 50.000X y 150.000X, respectivamente. La capa de NiO se puede ver en las imágenes como una "banda" que atraviesa el centro de cada imagen.

Las FIGS. 11A-C ilustran fotografías SEM de otro ejemplo de capa de NiO según ciertas realizaciones. Las FIGS. 10A-C muestran imágenes de perfil de la capa de NiO dispuesta en un dispositivo fotovoltaico, captadas con un aumento de 20.000X, 50.000X y 150.000X, respectivamente. La capa de NiO ilustrada formada según el método descrito aquí muestra una cobertura de película superior en comparación con la capa de NiO mostrada en la FIG. 5, lo que puede dar como resultado un mejor rendimiento electrónico. En esta realización, la formulación de la tinta precursora de NiO puede comprender nitrato de níquel hexahidrato 0.87 M, acetato de níquel tetrahidrato 0.12 M, 200% en moles de etanolamina y 464% en moles de agua en etilenglicol, en la que el porcentaje en moles de etanolamina y agua son relativos a moles de Ni.

50 Las FIGS. 12 a 14 ilustran un diagrama de absorbancia UV-Vis, un diagrama de fotoluminiscencia (PL) y un diagrama de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), respectivamente, de varias capas de NiO producidas mediante los métodos y composiciones descritos aquí en dispositivos fotovoltaicos, según ciertas realizaciones. Estas diversas capas se denominan muestra número 13 a 18, y la composición de cada capa de NiO para cada muestra se describe con mayor detalle a continuación. Las muestras número 16, 17 y 18 incluyen además una capa de 350 nm de FAPbI₃. La FIG. 15 ilustra un diagrama estilizado de un ejemplo de una pila de película delgada para las muestras número 13 a 15, según ciertas realizaciones. La FIG. 16 ilustra un diagrama estilizado de un ejemplo de una pila de películas para las muestras número 16 a 18, según ciertas realizaciones. En algunas realizaciones, la pila de películas delgadas con la capa de NiO mostrada en la FIG. 15 puede comprender un sustrato, una capa interfacial y una capa de NiO preparada y depositada mediante los métodos descritos aquí. En algunas realizaciones, la pila de películas delgadas con la capa de NiO mostrada en la FIG. 16 puede comprender un sustrato,

una capa interfacial y una capa de NiO preparada y depositada mediante los métodos descritos aquí, y una capa de material de perovskita. El sustrato puede ser un vidrio revestido de ITO. La capa interfacial puede ser una capa de Al_2O_3 . El material de perovskita puede ser FAPbI_3 .

- 5 La formulación de la tinta precursora de NiO usada para producir la capa de NiO en la muestra número en las muestras número 13-17 incluía nitrato de níquel hexahidrato 0.72 M y acetato de níquel tetrahidrato 0.1-110 mM en un disolvente mixto de etilenglicol, etanolamina y agua que tiene una relación en volumen de 12:1.46:1, con acetato de cobre adicional añadido para obtener las concentraciones finales de cobre y acetato como se describe a continuación para cada muestra. La formulación de la tinta precursora de NiO usada para producir la capa de NiO en la muestra número 13 incluye 5% en moles de Cu y 5% en moles de acetato. La formulación de la tinta precursora de NiO usada para producir la capa de NiO en la muestra número 14 incluye 0% en moles de Cu y 12.5% en moles de acetato. La formulación de la tinta precursora de NiO usada para producir la capa de NiO en la muestra número 15 incluye 5% en moles de Cu y 12.5% en moles de acetato. La formulación de la tinta precursora de NiO usada para producir la capa de NiO en la muestra número 16 incluye 5% en moles de Cu y 5% en moles de acetato. La formulación de la tinta precursora de NiO usada para producir la capa de NiO en la muestra número 17 incluye 0% en moles de Cu y 12.5% en moles de acetato. La formulación de la tinta precursora de NiO usada para producir la capa de NiO en la muestra número 18 incluye 5% en moles de Cu y 12.5% en moles de acetato. En cada una de las muestras descritas anteriormente, el porcentaje en moles de Cu se muestra en relación con el total de moles combinados de Cu y Ni. El porcentaje en moles de acetato se muestra en relación con el total de moles combinados de acetato y níquel.
- 10
- 15
- 20 Algunos o todos los materiales según algunas realizaciones de la presente descripción también se pueden usar ventajosamente en cualquier dispositivo orgánico u otro óptico, mecánico, o electrónico, con algunos ejemplos que incluyen, entre otros: baterías, transistores de efecto de campo (FETs), diodos emisores de luz (LEDs), dispositivos ópticos no lineales, memristores, condensadores, rectificadores y/o antenas rectificadoras.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para uso en una preparación de una capa de óxido de níquel que comprende:
al menos un nitrato metálico;
al menos un acetato metálico; y
- 5 una combinación de disolventes que comprende un diol seleccionado del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol y propilenglicol, una alcoholamina y agua,
en la que al menos uno del nitrato metálico o acetato metálico comprende níquel y en la que al menos uno del nitrato metálico o acetato metálico es un precursor de la capa de óxido de níquel.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que:
- 10 el nitrato metálico al menos un nitrato metálico comprende $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, en la que n es 0, 4, 6 o 9.
3. La composición de la reivindicación 2, en la que el al menos un acetato metálico se selecciona del grupo de: acetato de níquel tetrahidrato, acetato de cobre monohidrato y combinaciones de los mismos.
4. La composición de la reivindicación 2, en la que el al menos un acetato metálico comprende acetato de níquel tetrahidrato.
- 15 5. La composición de la reivindicación 2, en la que el al menos un acetato metálico comprende acetato de cobre monohidrato.
6. La composición de la reivindicación 2, en la que el al menos un acetato metálico comprende acetato de níquel tetrahidrato y acetato de cobre monohidrato.
7. La composición de la reivindicación 2, en la que la combinación de disolventes comprende etilenglicol, etanolamina y agua.
- 20 8. La composición de la reivindicación 2, en la que la combinación de disolventes comprende etilenglicol, etanolamina, agua y acetilacetona.
9. La composición de la reivindicación 1, en la que:
el al menos un nitrato metálico comprende nitrato de cobre;
- 25 el al menos un acetato metálico comprende acetato de níquel; y
el disolvente comprende etilenglicol, etanolamina y agua.
10. La composición de la reivindicación 1, en la que:
el al menos un nitrato metálico comprende nitrato de níquel;
el al menos un acetato metálico comprende acetato de cobre; y
- 30 el disolvente comprende etilenglicol, etanolamina y agua.
11. La composición de la reivindicación 1, en la que:
el al menos un nitrato metálico comprende nitrato de níquel;
el al menos un acetato metálico comprende acetato de níquel; y
el disolvente comprende etilenglicol, etanolamina y agua.
- 35 12. La composición de la reivindicación 1, en la que:
el al menos un nitrato metálico comprende nitrato de níquel;
el al menos un acetato metálico comprende acetato de níquel y acetato de cobre; y
el disolvente comprende etilenglicol, etanolamina y agua.

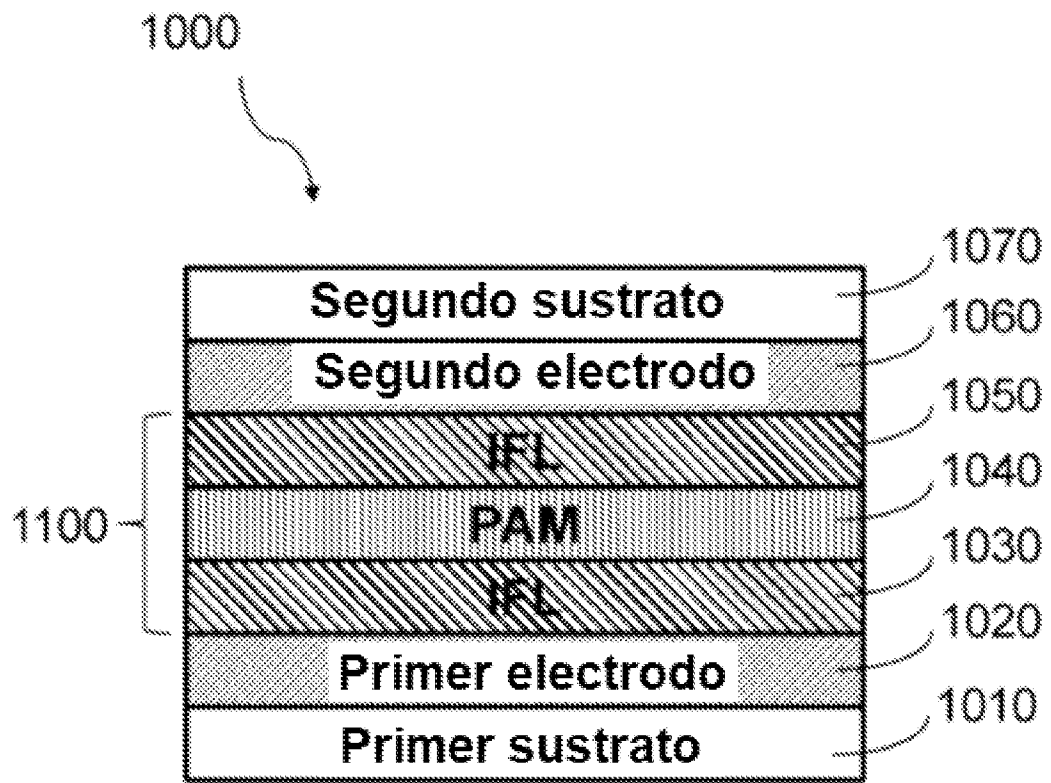


FIGURA 1

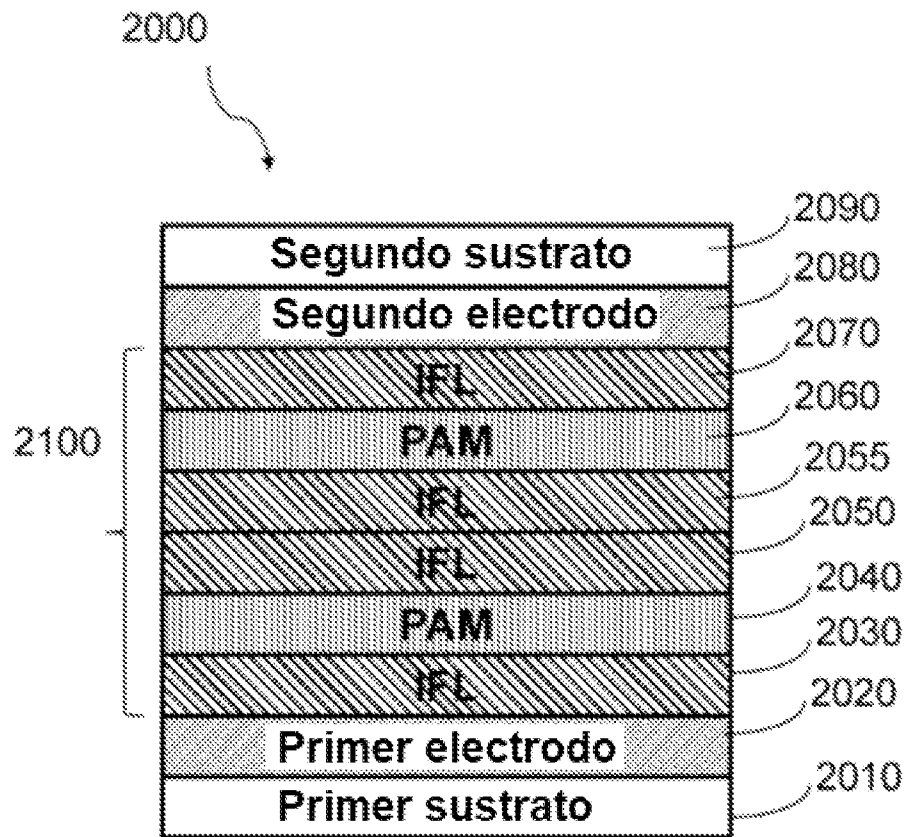


FIGURA 2

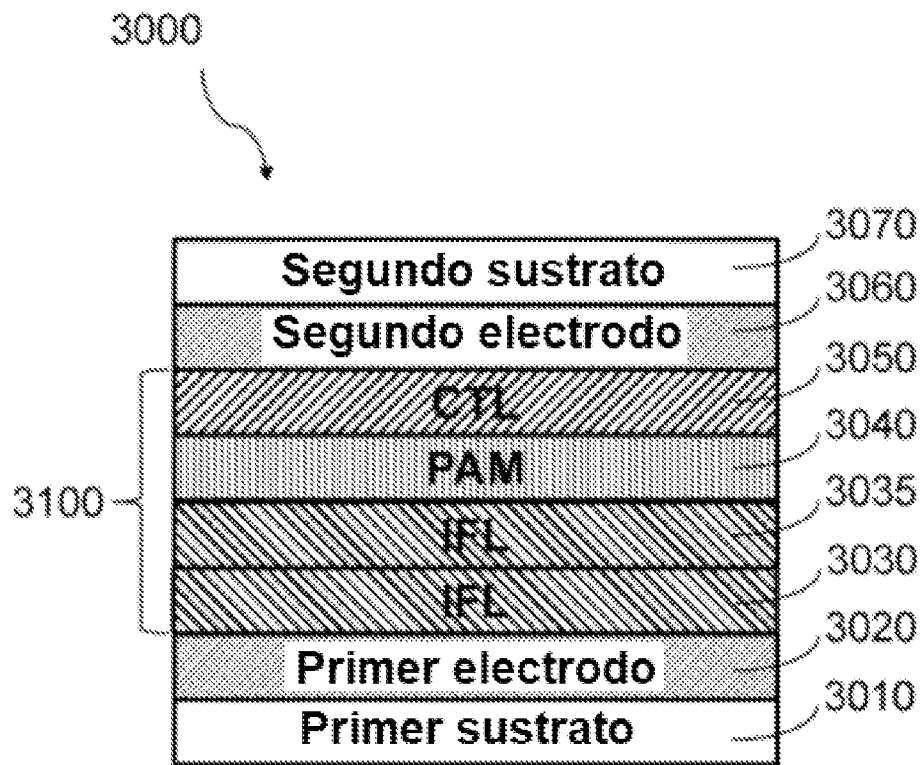


FIGURA 3

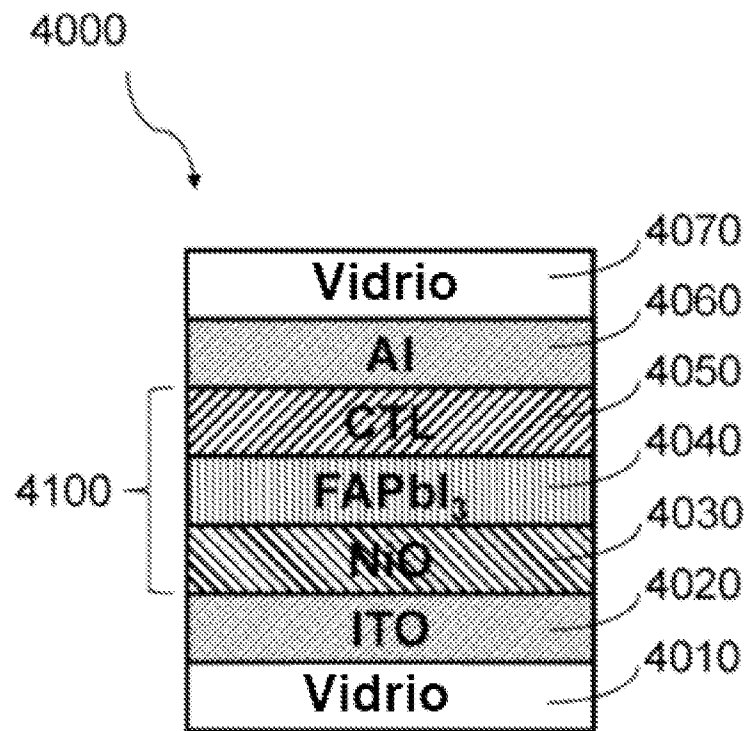


FIGURA 4

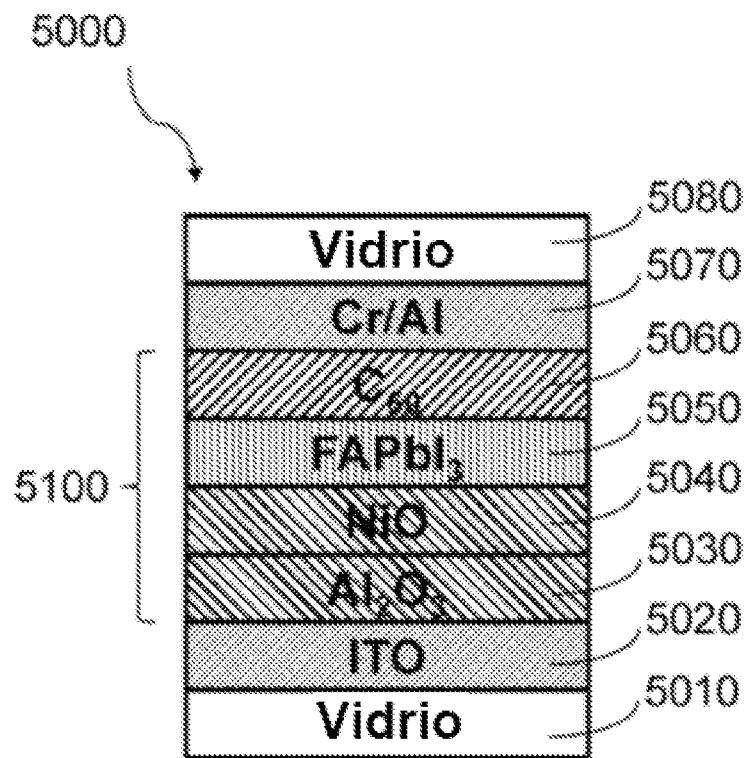


FIGURA 5

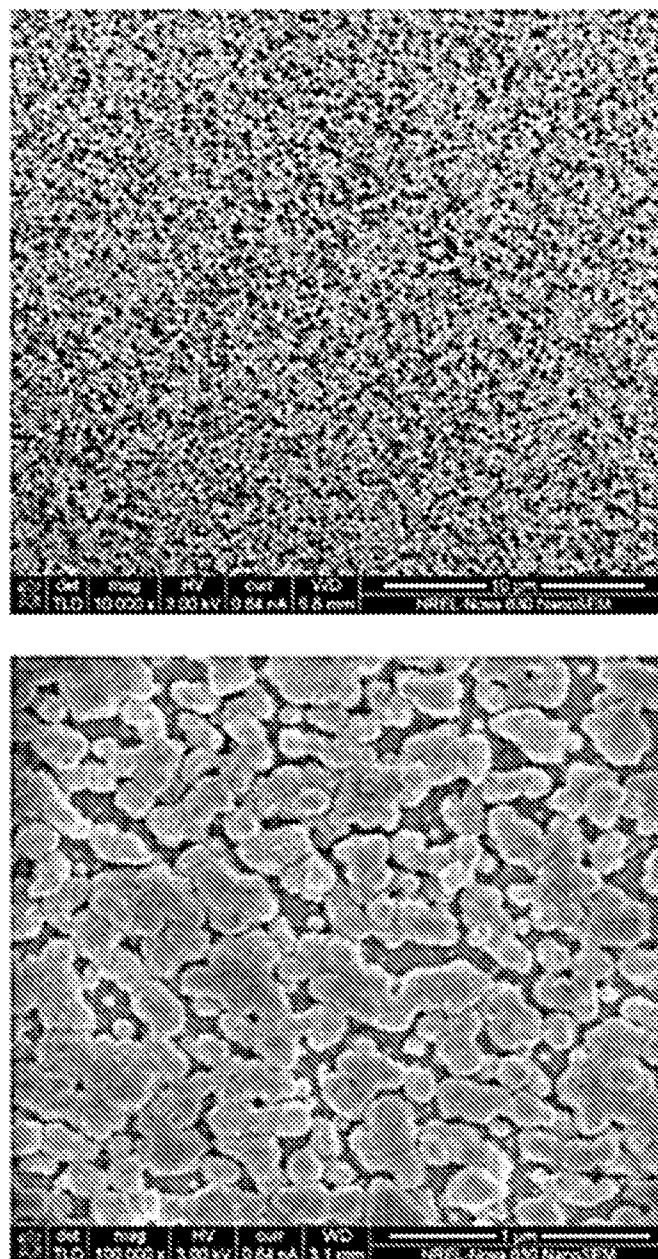


FIGURA 6

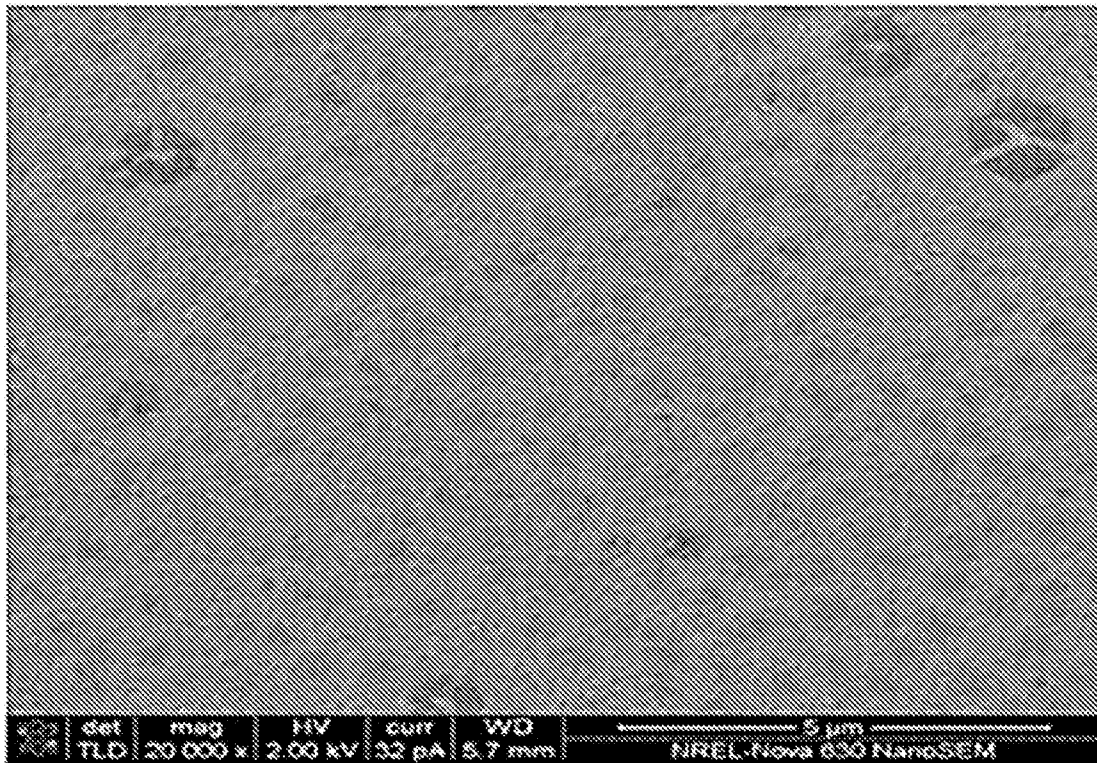


FIGURA 7A

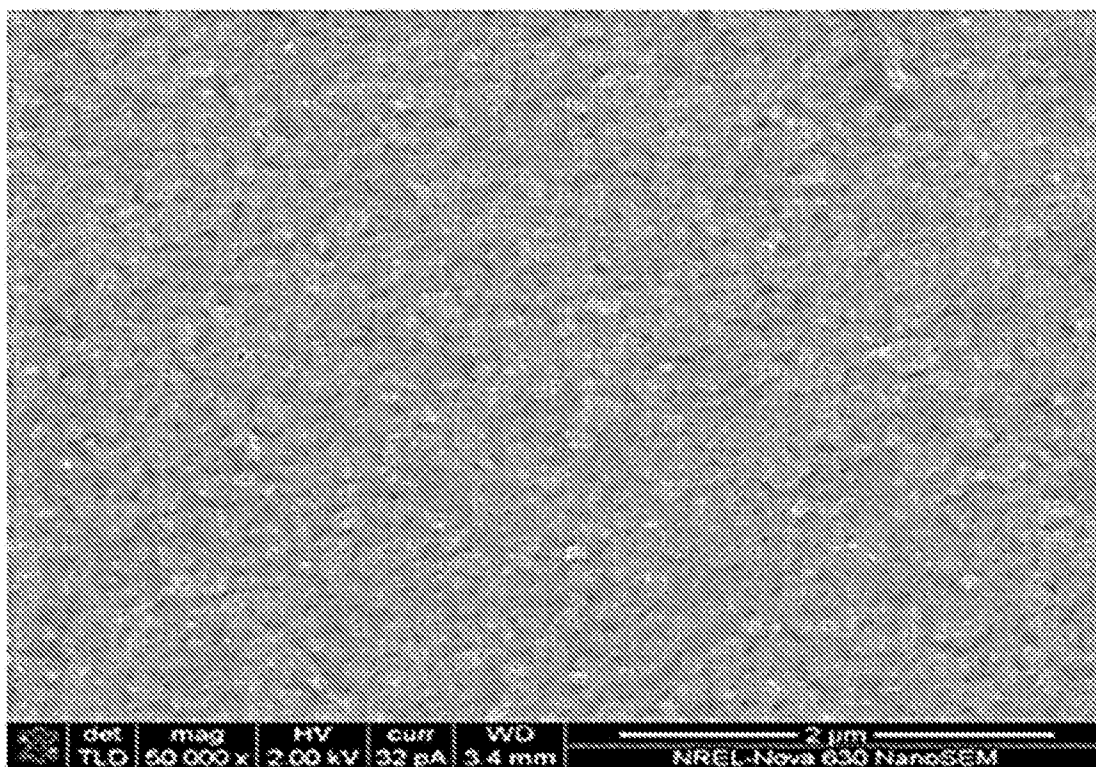


FIGURA 7B

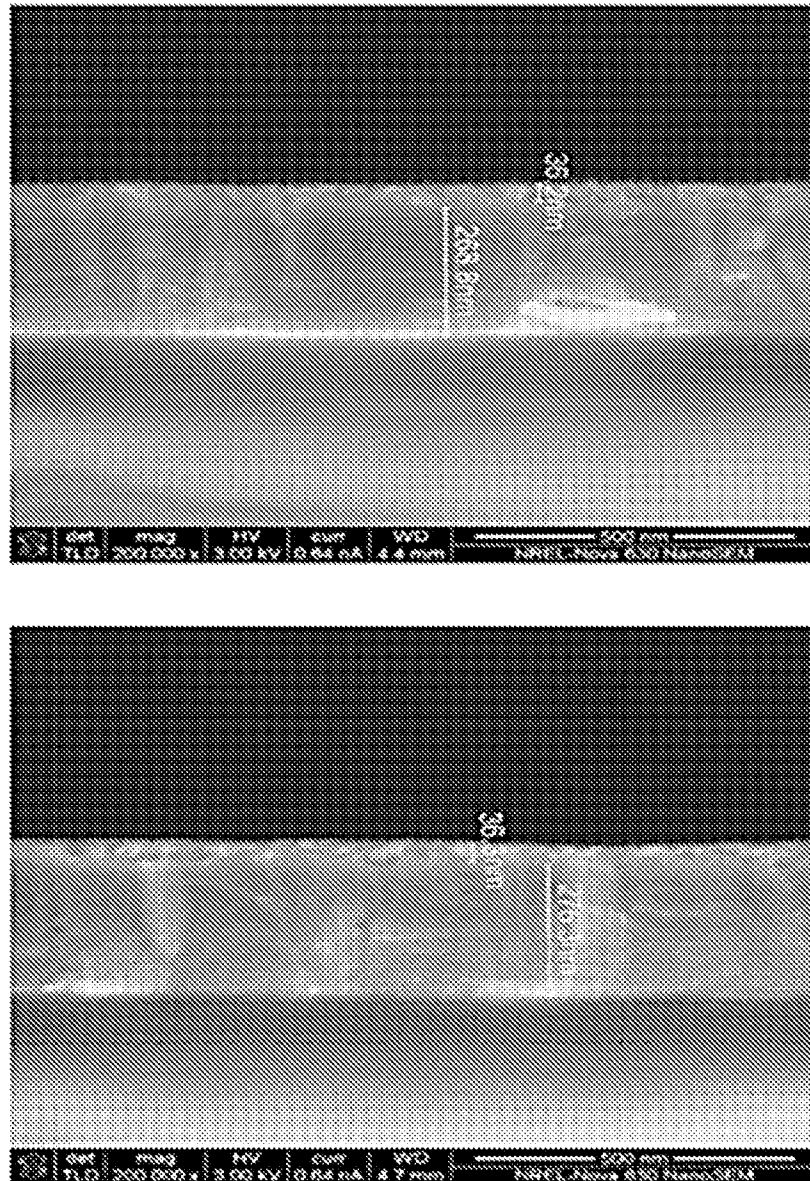


FIGURA 7C

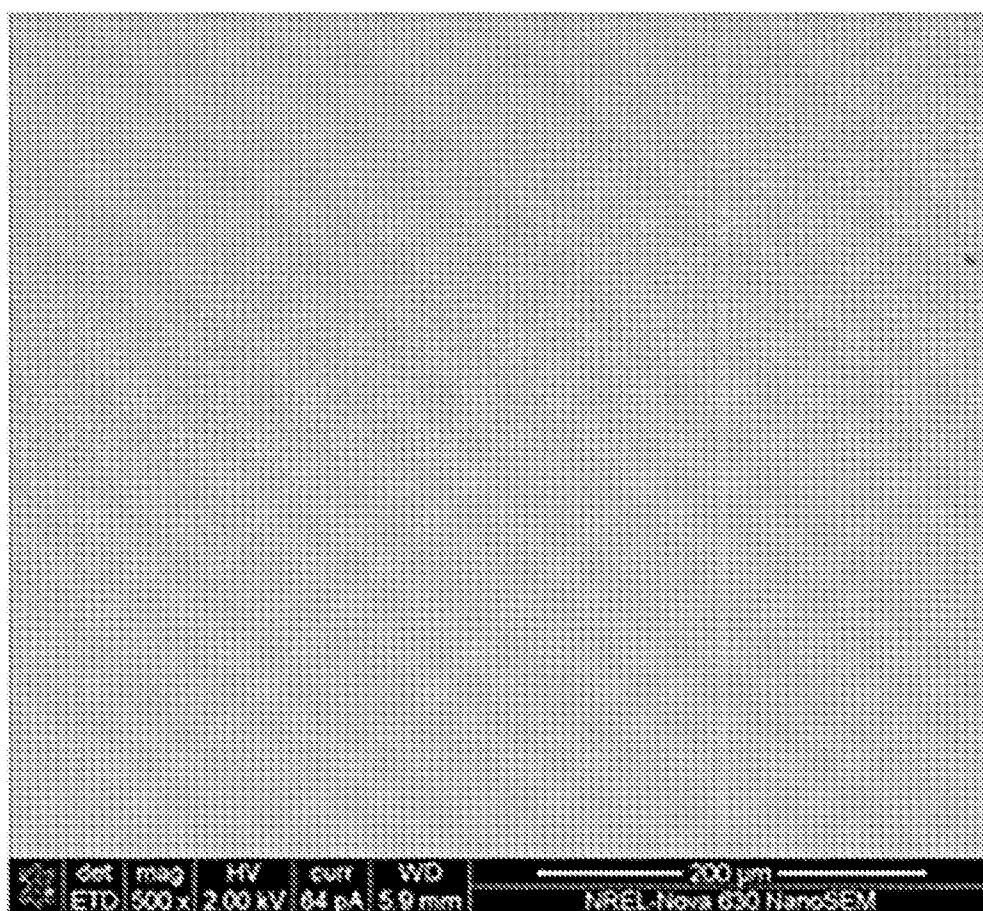


FIGURA 8A

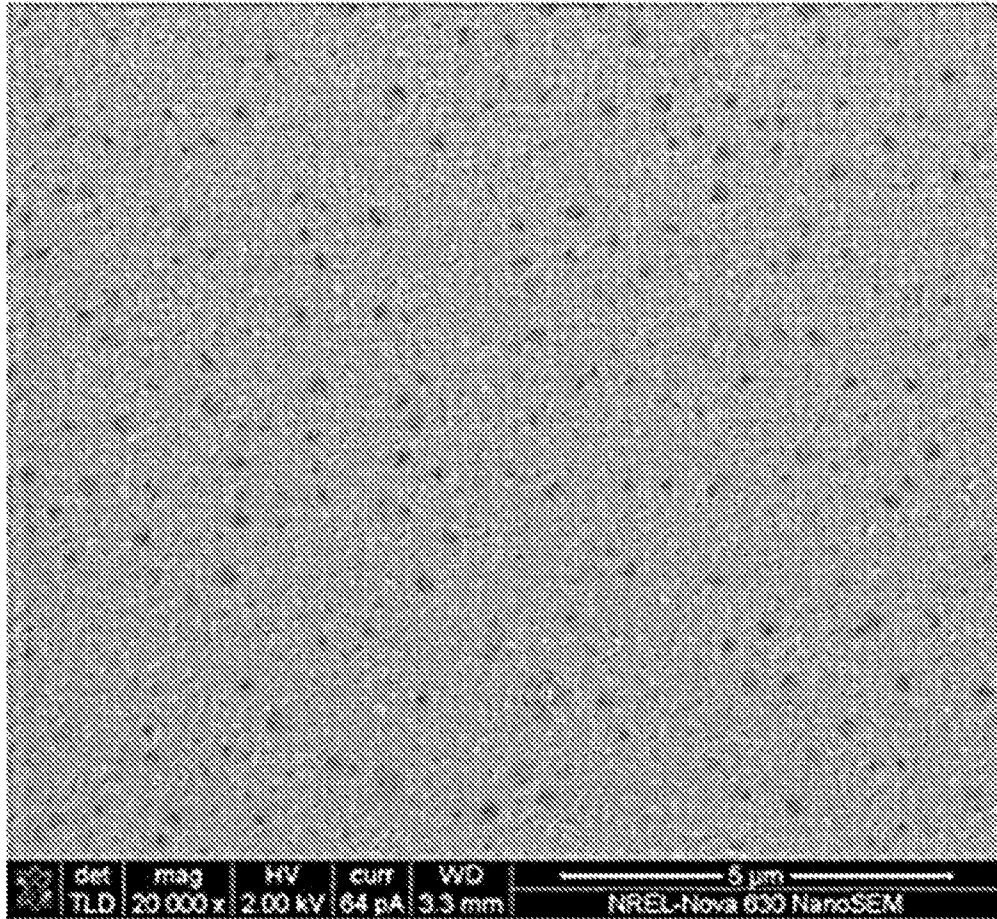


FIGURA 8B

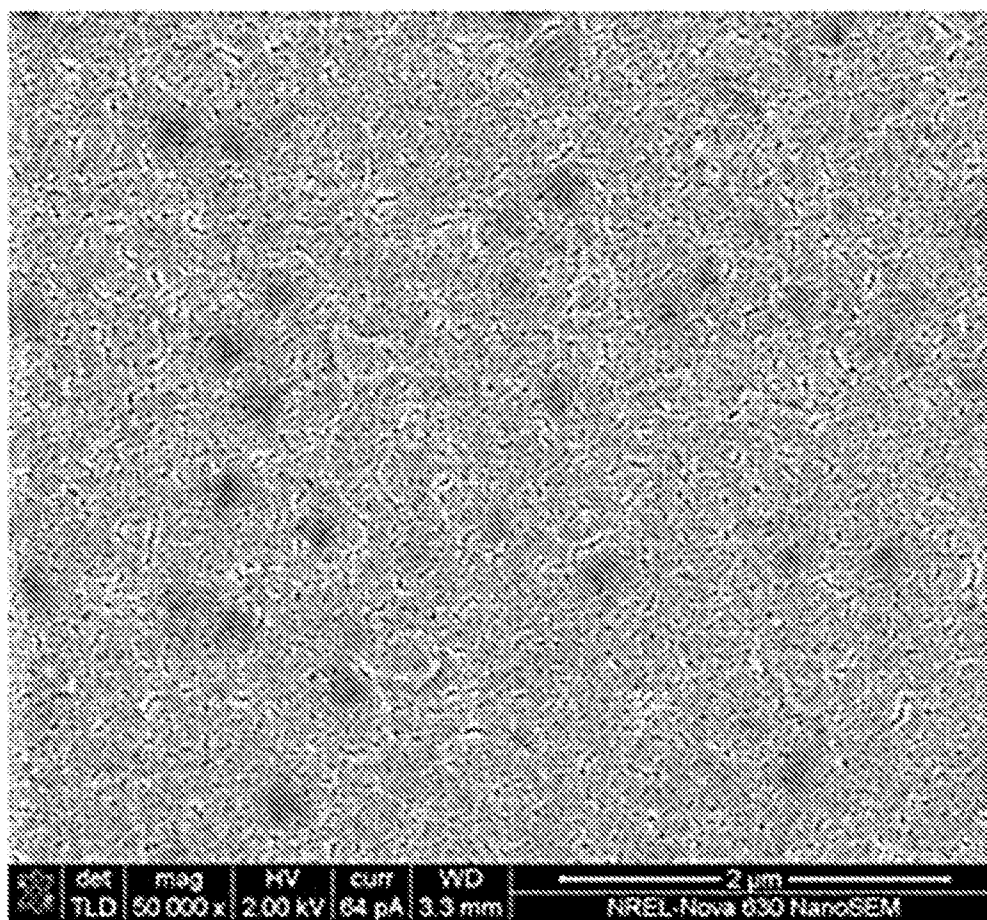


FIGURA 8C

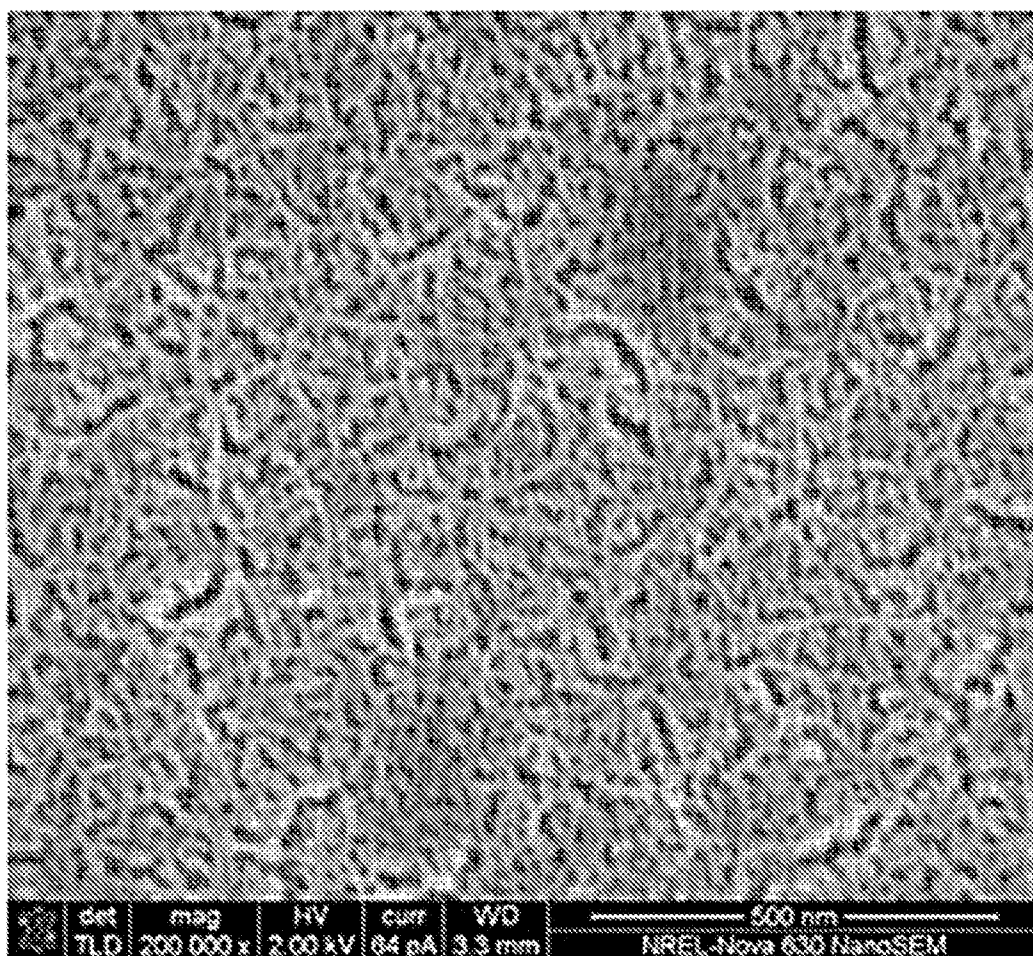


FIGURA 8D

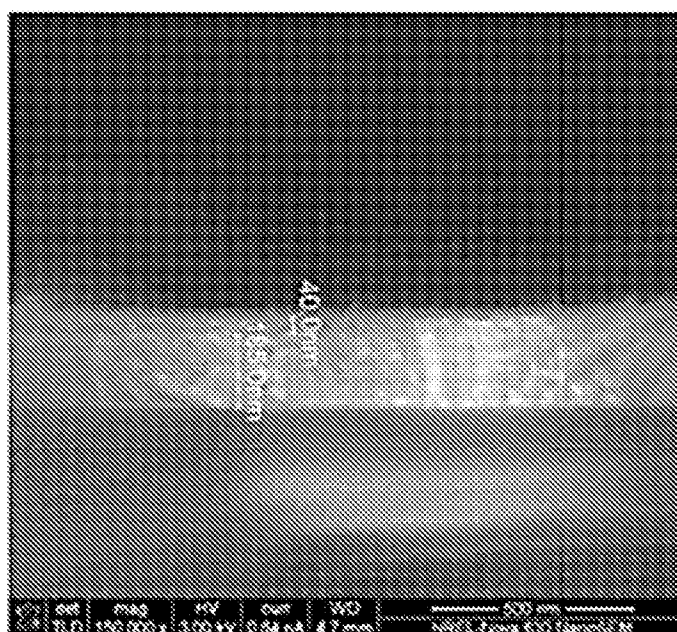
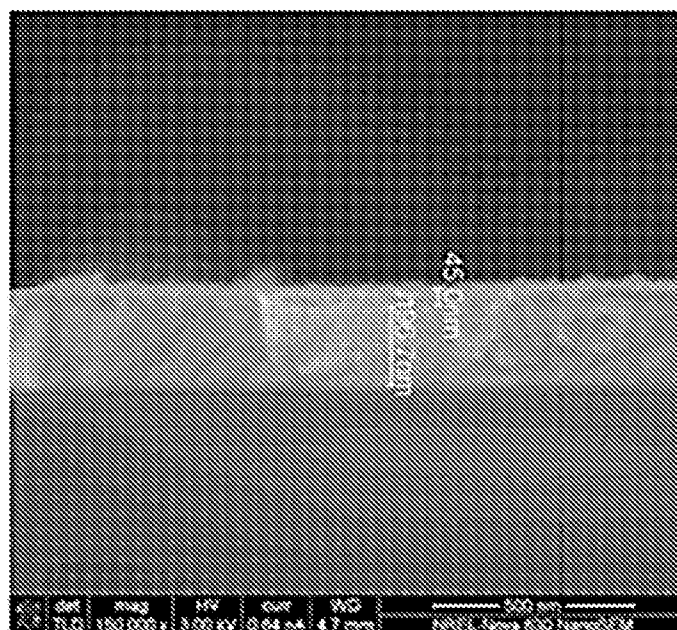


FIGURA 8E

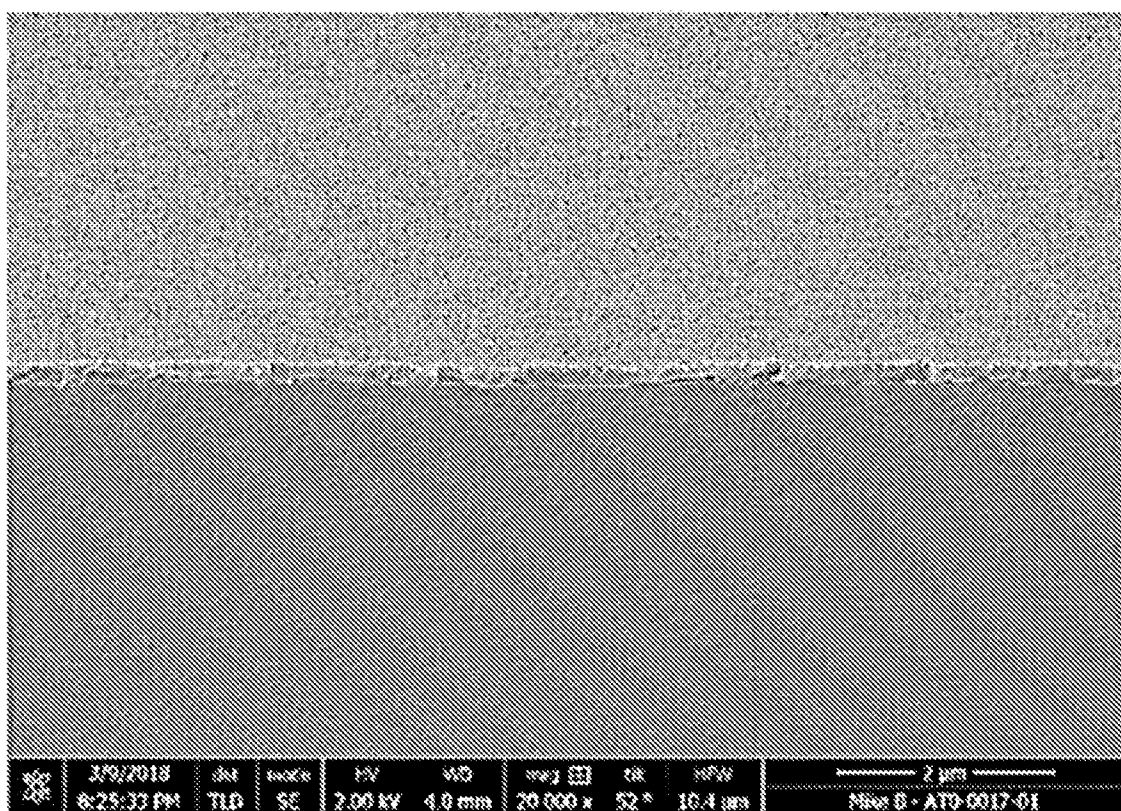


FIGURA 9A

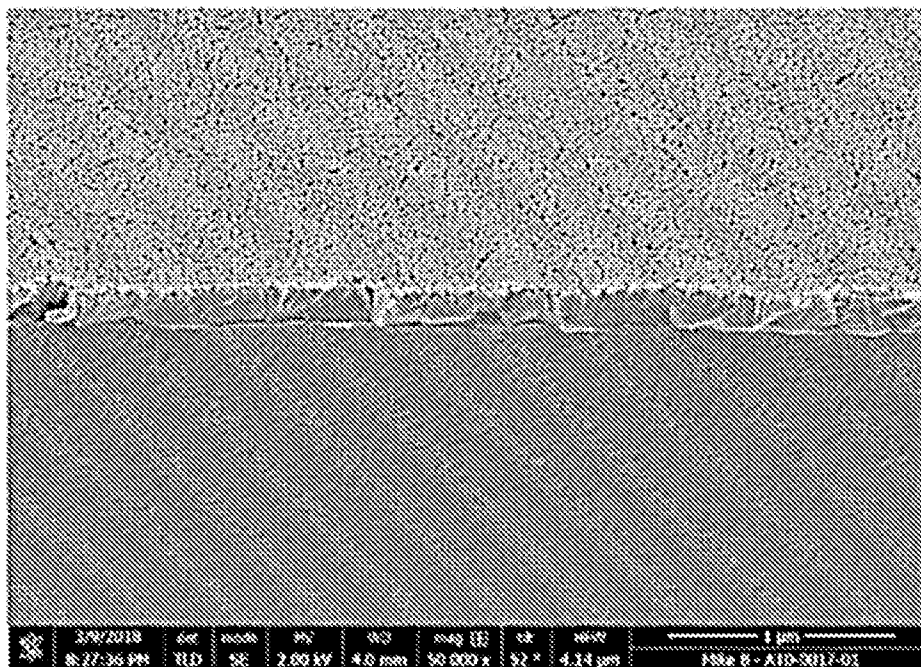


FIGURA 9B

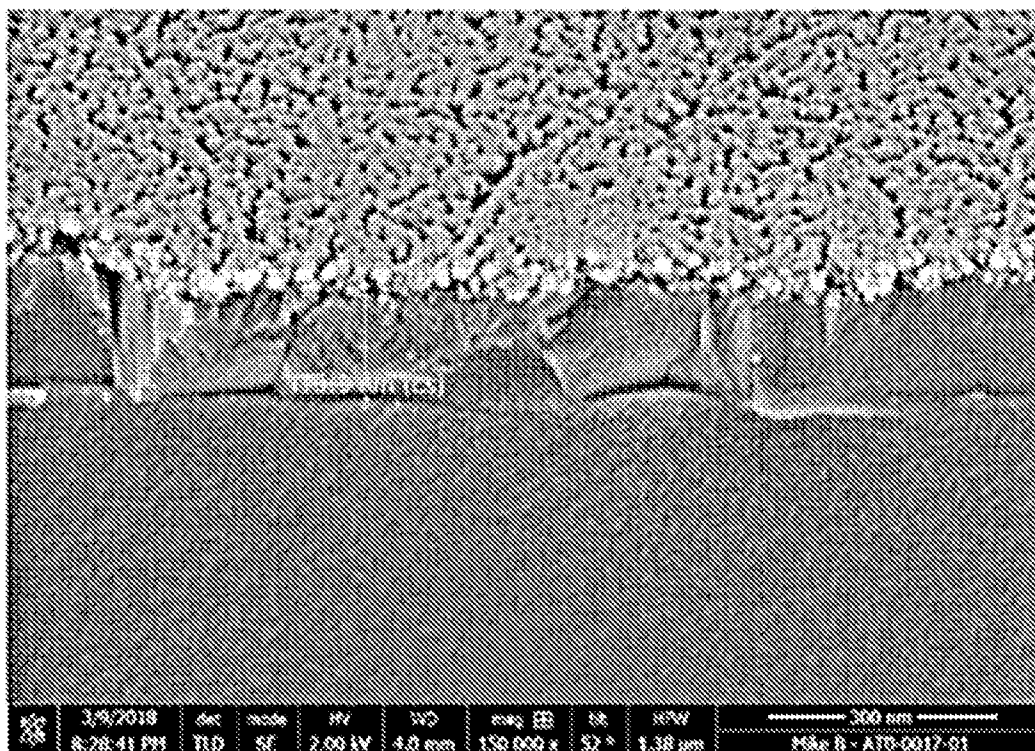


FIGURA 9C

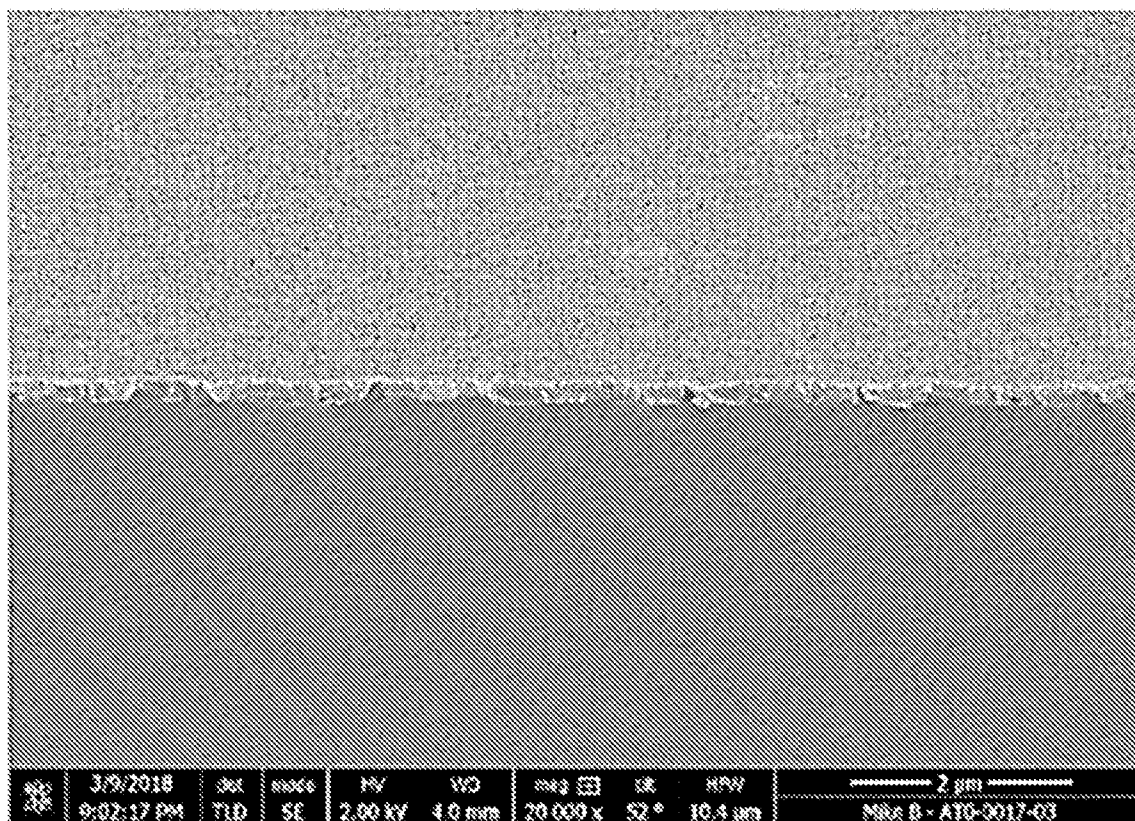


FIGURA 10A

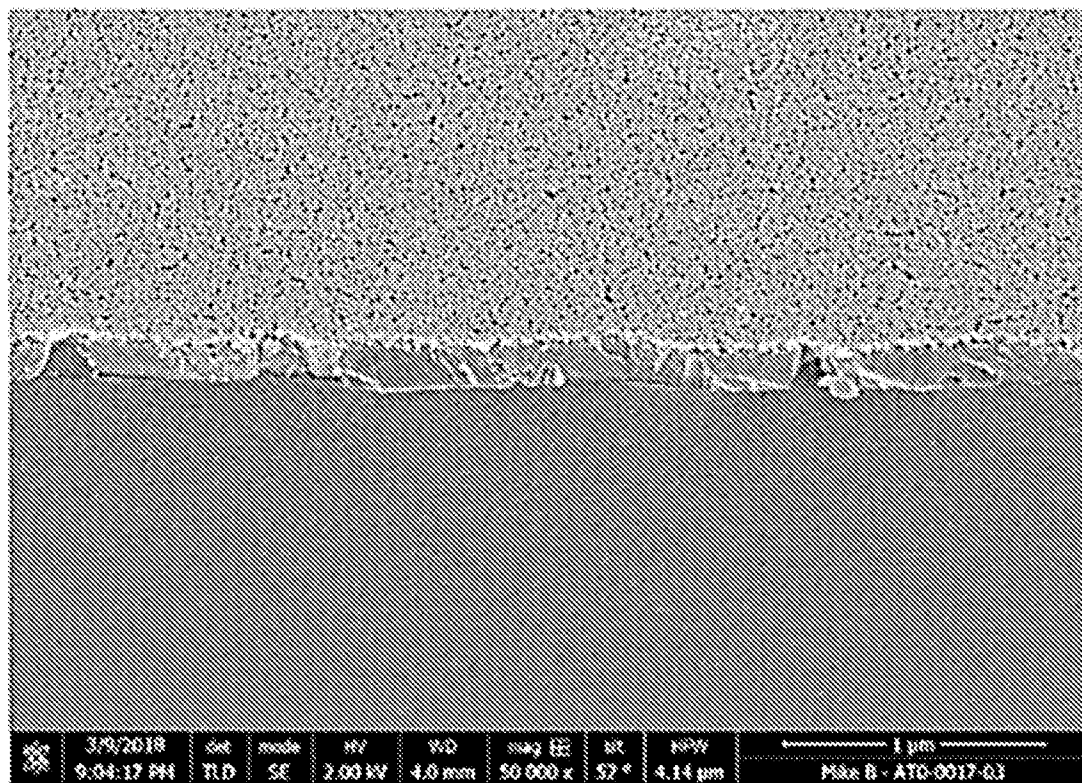


FIGURA 10B

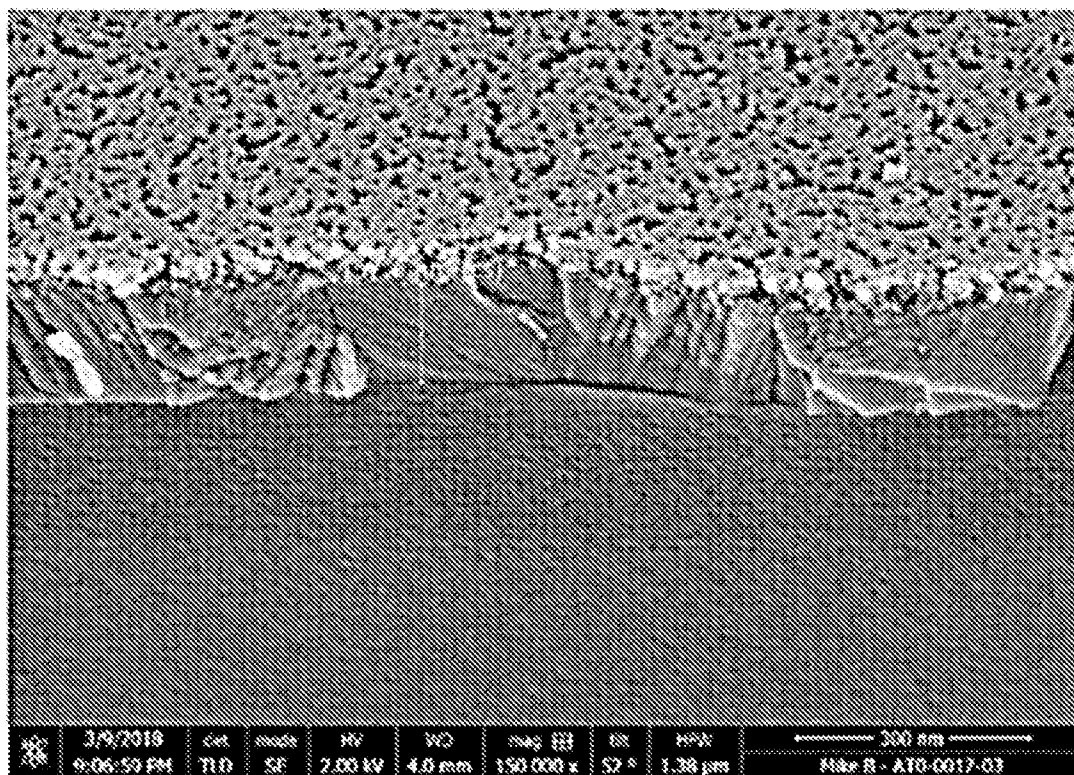


FIGURA 10C

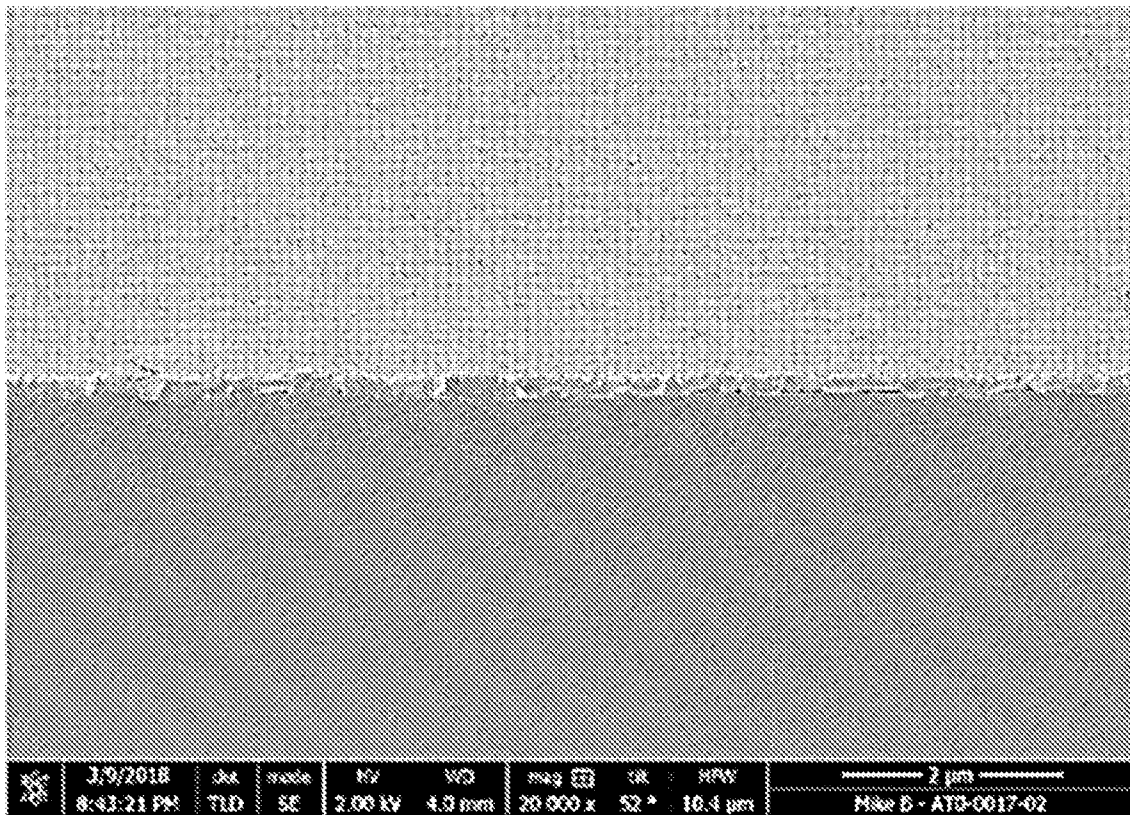


FIGURA 11A

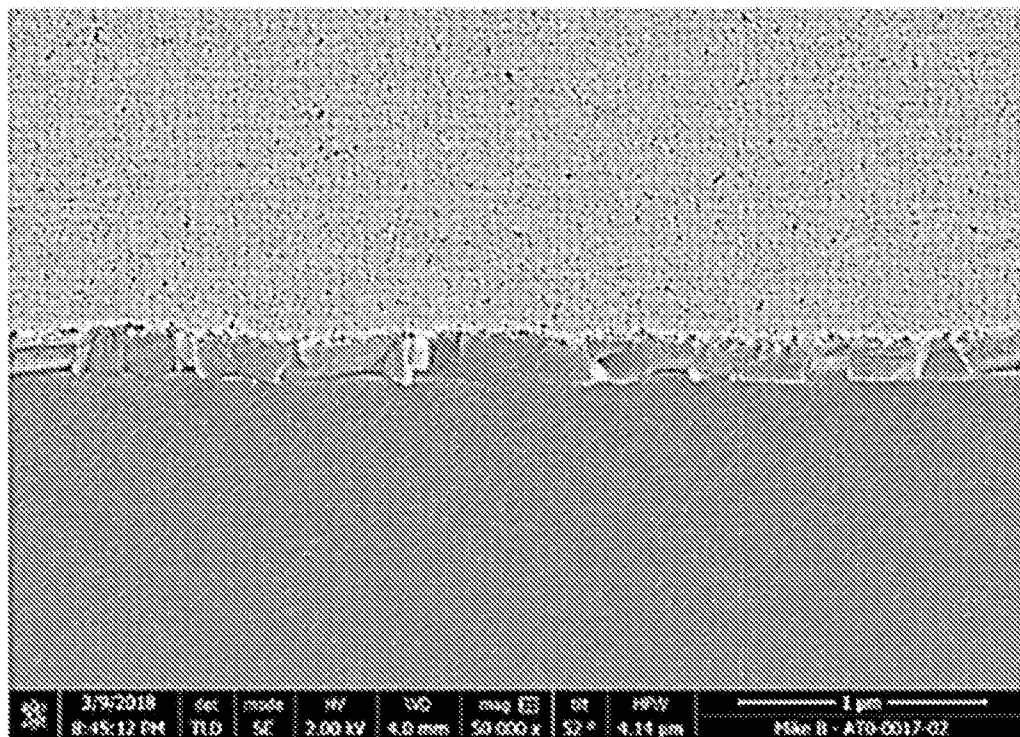


FIGURA 11B

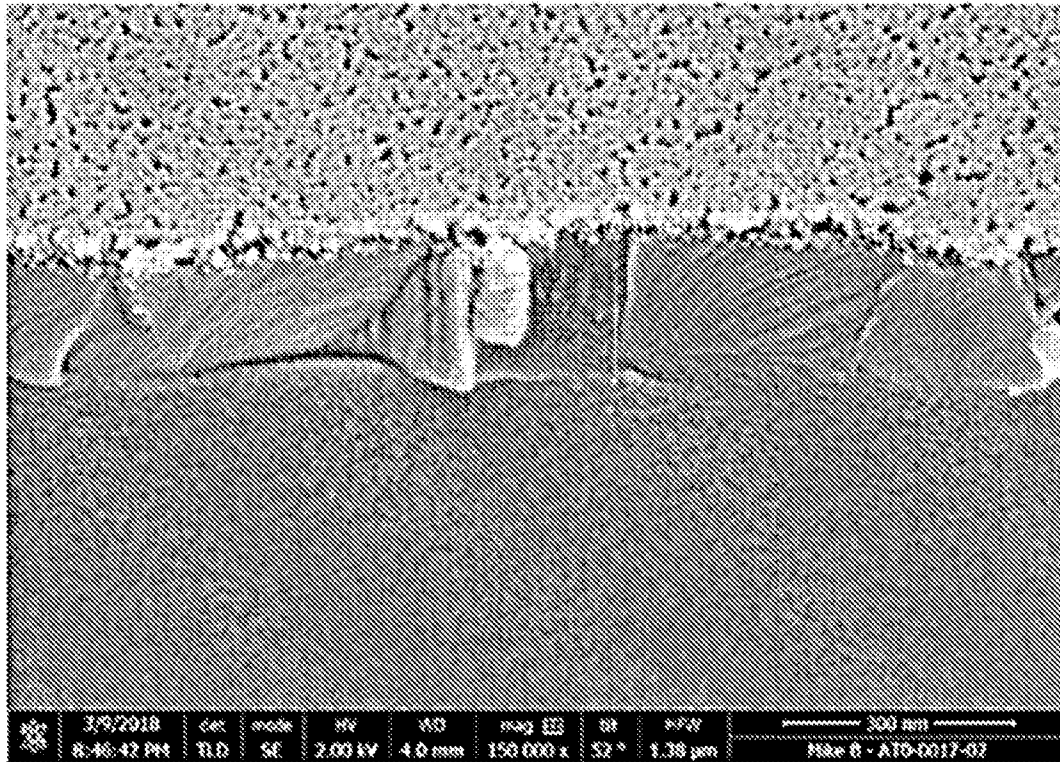


FIGURA 11C

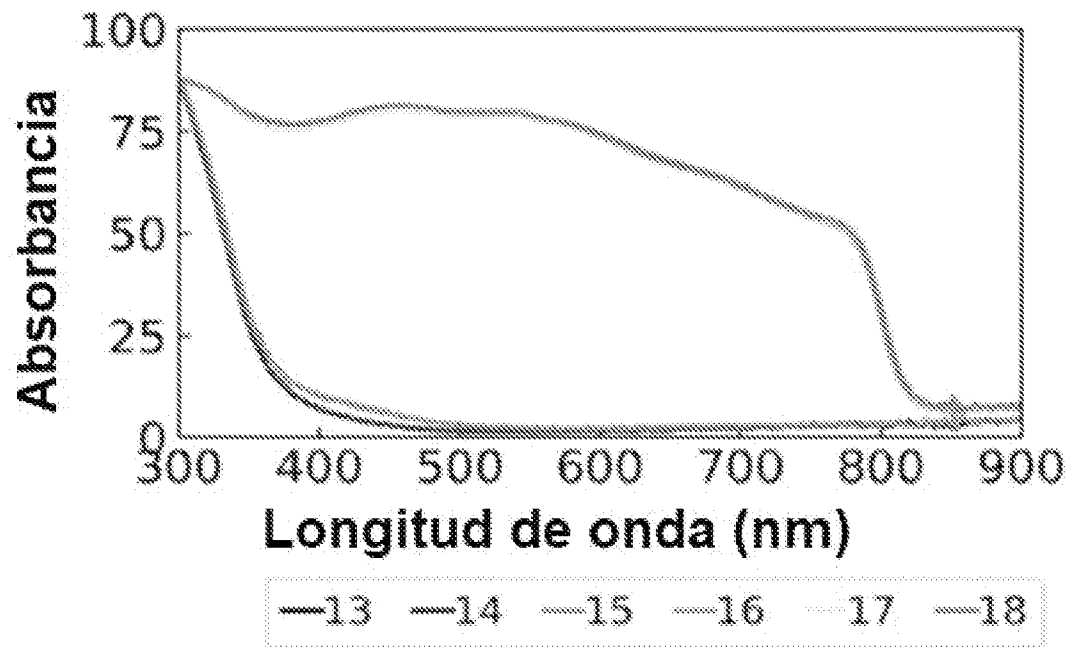


FIGURA 12

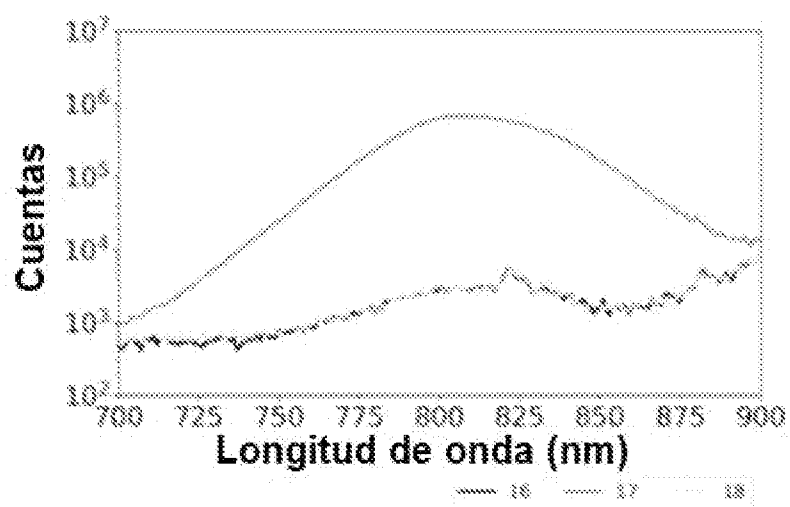


FIGURA 13

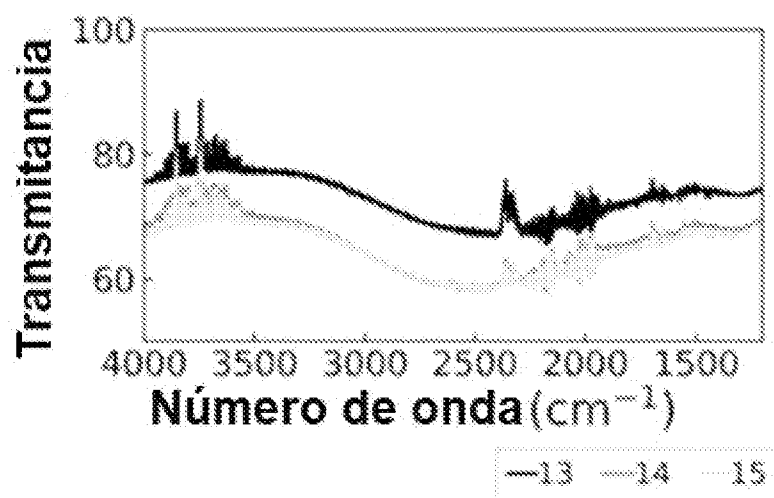


FIGURA 14

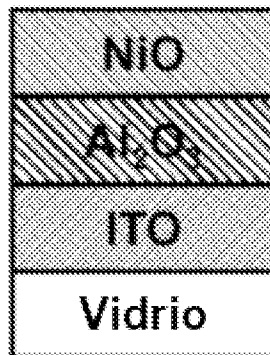


FIGURA 15

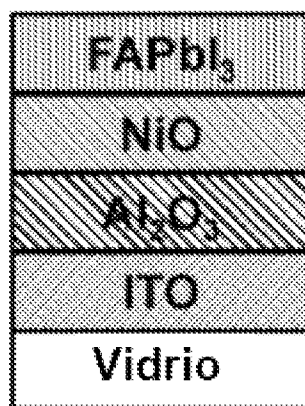


FIGURA 16