

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 735**

51 Int. Cl.:

H10K 50/11 (2013.01)
C23C 14/06 (2006.01)
H10K 85/00 (2013.01)
H10K 85/50 (2013.01)
H10K 30/15 (2013.01)
H01L 31/06 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2013** **E 22187032 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2024** **EP 4102586**

54 Título: **Dispositivo optoelectrónico**

30 Prioridad:

18.09.2012 GB 201216605
24.05.2013 GB 201309409

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
27.11.2024

73 Titular/es:

OXFORD UNIVERSITY INNOVATION LIMITED
(100.0%)
Buxton Court,3 West Way
Oxford, OX2 0JB, GB

72 Inventor/es:

SNAITH, HENRY JAMES;
CROSSLAND, EDWARD JAMES WILLIAM;
HEY, ANDREW;
BALL, JAMES;
LEE, MICHAEL y
DOCAMPO, PABLO

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por la
Oficina Europea de Patentes

ES 2 989 735 T3

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

DESCRIPCIÓN

Dispositivo optoelectrónico

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un dispositivo optoelectrónico, como se define en la reivindicación 1. La invención también se refiere a un proceso para producir un dispositivo optoelectrónico de este tipo como se define en la reivindicación 13.

10 Antecedentes de la invención

La energía fotovoltaica de película delgada es una alternativa prometedora a sus contrapartes monocristalinas debido a su alta eficiencia, estabilidad comparable y un costo de fabricación potencialmente menor. Los materiales de película delgada más estudiados actualmente en investigación para aplicaciones fotovoltaicas incluyen los compuestos semiconductores CdTe [X. Wu, Solar Energy, vol. 77, p. 803, 2004], $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) [Chirila et al, Nature Materials, vol. 10, p. 857, 2011], $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) [D. Barkhouse et al, Progress in Photovoltaics, vol. 20, p. 6, 2012]; celdas solares sensibilizadas por colorante [A. Yalla et al, Science, vol. 334, p. 629, 2011]; y celdas solares semiconductoras orgánicas [Y. Liang et al., Advanced Energy Materials, vol. 22, p. E135, 2010]. Los semiconductores de compuestos inorgánicos que comprenden celdas solares de alta eficiencia se fabrican normalmente utilizando deposición en vacío costosa, aunque los enfoques recientes hacia el procesamiento de soluciones de CIGS y CZTS han exhibido dispositivos de alta eficiencia [M. Graetzel et al., Nature, vol. 488, p. 304, 2012]. Las celdas solares orgánicas y sensibilizadas por colorante con eficiencias de registro más bajas se fabrican normalmente con procedimientos de deposición en soluciones, pero tienen una estabilidad deficiente a largo plazo. Además, la capacidad de producción relativamente baja de telururo e indio hace que CdTe y CIGS no sean comercialmente atractivos.

Las perovskitas [D. Mitzi et al., Science, vol. 267, p. 1473, 1995] son una familia alternativa de materiales semiconductores que se han investigado para aplicaciones de dispositivos [D. Mitzi et al., IBM Journal of Research and Development, vol. 45, p. 29, 2001]. Para la energía fotovoltaica, las perovskitas se han utilizado como sensibilizador en celdas fotoelectroquímicas de electrolito líquido [J.-H. Im et al., Nanoscale, vol. 3, p. 4088, 2011; A. Kojima et al., Journal of the American Chemical Society, vol. 131, p. 6050, 2009], aunque en este sistema de electrolitos descrito anteriormente, los absorbentes de perovskita se descompusieron rápidamente y las celdas solares disminuyeron su rendimiento después de tan solo 10 minutos. Las perovskitas también se han utilizado en celdas fotoelectroquímicas en estado sólido [H.-S. Kim et al, Scientific Reports, Doi: 10.1038/srep00591; A. Kojima et al., ECS Meeting Abstracts, vol. MA2007-02, p. 352, 2007] y como transportador de huecos en celdas solares sensibilizadas con colorante en estado sólido [I. Chung, Nature, vol. 485, p. 486, 2012]. El principal principio de funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas es que el papel de la absorción de la luz y el transporte de carga están separados en diferentes materiales en la celda solar. Esto permite que los materiales absorbentes de luz, que generarían una carga ineficiente si la luz brillara sobre una película sólida del material, operen de manera muy eficiente en una celda solar sensibilizada. Por lo tanto, dado que hay ejemplos de perovskitas empleadas como sensibilizadores en celdas solares mesoestructuradas, o como transportadores de huecos en celdas solares sensibilizadas por colorante, pero no se han descrito películas sólidas de perovskitas que funcionen de manera eficiente en celdas solares, sería razonable suponer que las perovskitas no son una familia ideal de materiales para emplear como películas delgadas sólidas en dispositivos fotovoltaicos de película delgada. El documento WO 02/082864 A1 divulga un elemento electroluminiscente que tiene un compuesto de perovskita en capas a base de bromuro de plomo.

Sumario de la invención

La invención proporciona dispositivos optoelectrónicos que tienen una película delgada de perovskita absorbente o emisora de luz dispuesta entre capas de tipo n (conducción de electrones) y tipo p (conducción de huecos). Los inventores han encontrado inesperadamente que pueden obtenerse buenas eficiencias de dispositivo usando una película delgada compacta de la perovskita fotoactiva, en lugar del requisito de un compuesto mesoporoso. Si bien una estructura de perovskita porosa abierta podría infiltrarse normalmente con un material de tipo p o n para formar una heterounión masiva con ese material, la capa de perovskita densa empleada en la presente invención formará generalmente una heterounión plana con la capa de tipo p y/o la capa de tipo n.

Las perovskitas empleadas en los dispositivos optoelectrónicos de la invención son atractivas para aplicaciones de dispositivos optoelectrónicos porque pueden formarse a partir de elementos abundantes en la tierra tanto mediante el procesamiento en solución como en vacío, tienen estructuras de bandas ajustables (y por lo tanto propiedades ópticas y electrónicas), y pueden ser estables en condiciones atmosféricas. Los inventores han demostrado que la película de perovskita fotoactiva puede crecer sobre un andamio delgado o capa de semilla, o en ausencia de dicho andamio, por deposición en solución. Los dispositivos que incorporan la capa delgada de semilla se pueden procesar completamente a temperaturas que no superan los 150 °C, lo que es importante para reducir el costo de fabricación y para permitir el procesamiento sobre sustratos de plástico para proporcionar dispositivos flexibles, y

también para permitir el procesamiento sobre otras capas para permitir la producción de dispositivos en tándem y de unión múltiple. La película delgada de perovskita también se puede formar de manera útil por evaporación de un polvo a granel o por co-evaporación de compuestos precursores de perovskita.

- 5 En consecuencia, la invención proporciona un dispositivo optoelectrónico que comprende una región fotoactiva, región fotoactiva que comprende:
- una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n;
 - una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; y, dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:
- 10 una capa de semiconductor de perovskita fotoactiva, sin porosidad abierta, en donde dicha perovskita comprende una estructura cristalina tridimensional.

Normalmente, el dispositivo optoelectrónico es un dispositivo fotovoltaico.

- 15 De manera alternativa, el dispositivo optoelectrónico puede ser distinto de un dispositivo fotovoltaico. El dispositivo optoelectrónico puede ser por ejemplo un dispositivo emisor de luz.

En algunas realizaciones, la región fotoactiva comprende: dicha región de tipo n;

- 20 dicha región de tipo p; y, dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:
- i) una primera capa que comprende un material de andamio y un semiconductor de perovskita; y
 - ii) una capa de cobertura dispuesta sobre dicha primera capa, capa de cobertura que es dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta,
- 25 en donde el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura está en contacto con el semiconductor de perovskita en la primera capa.

- 30 En otro aspecto, la invención proporciona un proceso para producir un dispositivo optoelectrónico que comprende una región fotoactiva, región fotoactiva que comprende:

- una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n;
 - una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; y, dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:
- 35 una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, en donde dicha perovskita comprende una estructura cristalina tridimensional, proceso que comprende:
- a) proporcionar una primera región;
 - b) disponer una segunda región en la primera región, segunda región que comprende una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, en donde dicha perovskita comprende una estructura cristalina tridimensional; y
 - c) disponer una tercera región sobre la segunda región;
- 40 45

en donde:

- la primera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n y la tercera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; o
 - la primera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p y la tercera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n.
- 50

Normalmente, el proceso de la invención es para producir un dispositivo fotovoltaico que comprende dicha región fotoactiva.

- 55 Alternativamente, el proceso se puede utilizar para producir un dispositivo optoelectrónico distinto de un dispositivo fotovoltaico, dispositivo optoelectrónico que comprende dicha región fotoactiva. El proceso puede utilizarse, por ejemplo, para producir un dispositivo emisor de luz que comprende dicha región fotoactiva.

- 60 En algunas realizaciones del proceso de la invención, la región fotoactiva comprende: dicha región de tipo n; dicha región de tipo p; y, dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:

- (i) una primera capa que comprende un material de andamio y un semiconductor de perovskita; y
 - (ii) una capa de cobertura dispuesta sobre dicha primera capa, capa de cobertura que es dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, en donde el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura está en contacto con el semiconductor de perovskita en la primera capa.
- 65

En estas realizaciones, el proceso de la invención comprende:

a) proporcionar dicha primera región;

b) disponer dicha segunda región sobre la primera región, en donde la segunda región comprende:

i) una primera capa que comprende un material de andamio y un semiconductor de perovskita; y

(ii) una capa de cobertura en dicha primera capa, capa de cobertura que es dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, en donde el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura está en contacto con el semiconductor de perovskita en la primera capa; y

c) disponer dicha tercera región en la segunda región.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 proporciona ilustraciones esquemáticas de: (a) la estructura genérica de una realización del dispositivo optoelectrónico de la presente invención; y (b) las celdas fotovoltaicas ilustradas en la presente memoria (se investigan variaciones donde la capa de Al_2O_3 o TiO_2 se omite también). Al menos uno de los electrodos metálicos es semitransparente a través de la región visible al infrarrojo cercano del espectro solar. Es semitransparente, con una transparencia del 80 %, y varía entre el 40 y el 90 %.

La Fig. 2 muestra (a) espectros XRD de películas de perovskita crecidas en cada una de las variaciones de la capa inferior investigadas en los Ejemplos siguientes; y (b) un espectro XRD de perovskita formada por evaporación.

La Fig. 3 muestra espectros UV-vis normalizados de películas de perovskita crecidas en cada una de las variaciones de la capa inferior investigadas en los Ejemplos siguientes.

La Fig. 4 muestra características representativas J-V de dispositivos con las siguientes variaciones: (a) HT B- Al_2O_3 , (b) HT B- TiO_2 , (c) HT Al_2O_3 , (d) HT TiO_2 , (e) HT C, (f) LT Al_2O_3 , (g) LT TiO_2 , (h) LT C, e (i) Evaporado.

La Fig. 5 muestra micrografías SEM de cortes transversales de celdas solares con las siguientes variaciones: (a) HT B- Al_2O_3 , (b) HT B- TiO_2 , (c) HT Al_2O_3 , (d) HT TiO_2 , (e) HT C, y (f) LT C.

La Fig. 6 muestra una vista superior de las micrografías SEM planas de tratamientos con sustrato con las siguientes variaciones: (a) HT B- Al_2O_3 , (b) HT B- TiO_2 , (c) HT Al_2O_3 , (d) HT TiO_2 , (e) HT C, y (f) LT C.

La Fig. 7 muestra micrografías SEM planas de tratamientos de sustrato con las siguientes variaciones: (a) LT Al_2O_3 , y (b) LT TiO_2 .

La Fig. 8 muestra un esquema del dispositivo para celdas solares de película delgada de tipo p-i-n invertida.

La Fig. 9 muestra los espectros de fotoluminiscencia en estado estable para las dos capas de un absorbente de perovskita en a) capas de tipo p y b) capas de tipo n. La emisión se centra en el pico de fotoluminiscencia del absorbente de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$.

La Fig. 10 muestra a) imagen de un corte transversal SEM de la configuración invertida del dispositivo optimizado. La barra de escala representa 250 nm. Las diferentes capas han sido coloreadas con el esquema de color del dibujo esquemático del dispositivo mostrado en b).

La Fig. 11 muestra una vista superior SEM de los sustratos después de la deposición de PEDOT:PSS seguida de la capa de perovskita para los sustratos que contienen a) y c) PEDOT:PSS recocido a 150 °C durante 20 minutos y b) y d) PEDOT:PSS reticulado con una solución acuosa 0,25 M de FeCl_3 . Las barras de escala en a) y c) corresponden a 25 μm y en b) y d) a 2,5 μm .

La Fig. 12 muestra a) curvas JV y b) espectro de absorción para dispositivos típicos que consisten en capas PEDOT:PSS reticuladas (círculos) y recocidas (cuadrados). El recuadro muestra la densidad de corriente del cortocircuito (J_{sc} , mAcm^{-2}), eficiencia de conversión de energía (Eff, %), voltaje de circuito abierto (Voc, V) y factor de llenado (FF) para dispositivos típicos de ambas arquitecturas.

La Fig. 13 muestra una imagen SEM de la vista superior de los sustratos después de la deposición de a) y c) NiO , y b) y d) V_2O_5 con la capa de perovskita formada en la parte superior. Las barras de escala en a) y b) corresponden a 25 μm y en c) y d) a 2,5 μm .

La Fig. 14 muestra curvas de JV de dispositivos que contienen un óxido de vanadio (cuadrados) y un contacto de tipo p de NiO (círculos).

La Fig. 15 muestra a) la evolución temporal de las curvas JV del mismo dispositivo con el tiempo de iluminación. Las exploraciones se realizan cada minuto con la primera exploración más abajo y la última más arriba. b) Curvas de JV para dispositivos destacados de referencia de configuración regular (triángulos) y la nuestra invertida (círculos). El recuadro muestra la densidad de corriente del cortocircuito (J_{sc} , mAcm^{-2}), eficiencia de conversión de energía (Eff, %), voltaje de circuito abierto (Voc, V) y factor de llenado (FF) para ambas arquitecturas de dispositivo.

La Fig. 16 muestra una ilustración esquemática de una arquitectura híbrida de celdas solares en tándem, aquí se usa una celda c-Si HIT (Heterounión con capa delgada intrínseca) como la celda trasera en la unión en tándem, donde i = intrínseca, a = amorfa, c = cristalina, TCO = óxido conductor transparente. La luz del sol es incidente desde la parte superior.

La Fig. 17 muestra una ilustración esquemática de una arquitectura híbrida de celdas solares en tándem, aquí se emplea una celda solar de perovskita como la celda superior, con una celda solar de película delgada convencional como la celda trasera en la unión en tándem, donde TCO = óxido conductor transparente. En

particular para la generación actual de tecnologías de película delgada (por ejemplo, celdas solares GIGS), existe el requisito de producir celdas solares de perovskita "invertidas" para dispositivos en tándem monolíticos de dos terminales. La luz del sol es incidente desde la parte superior.

La Fig. 18 muestra una fotografía de una cámara de evaporación para la deposición de vapor de doble fuente de una perovskita.

La Fig. 19 muestra un diagrama esquemático de una cámara de evaporación de doble fuente.

La Fig. 20 muestra a) una celda solar de perovskita evaporada de doble fuente finalizada; b) ilustración de la imagen del corte transversal; c) imagen SEM transversal del dispositivo finalizado.

La Fig. 21 muestra a) una muestra procesada en vidrio recubierto con FTO con una capa compacta de TiO_2 y una capa de perovskita recubierta por centrifugación solo; b, c) imagen SEM superficial de la perovskita recubierta por centrifugación; d) muestra con vidrio recubierto con FTO y capa compacta de TiO_2 y perovskita evaporada solo; e, f) imagen SEM superficial de la perovskita evaporada.

La Fig. 22 muestra la curva J-V medida bajo la luz solar simulada AM1.5 de 100 mWcm^{-2} de la celda solar de perovskita evaporada con la mejor fuente doble. El recuadro proporciona los parámetros de rendimiento de la celda solar derivados de esta curva J-V.

La Fig. 23 muestra la medición de DRX de la perovskita evaporada en comparación con vidrio recubierto con perovskita recubierta por centrifugación (denominada K330), yoduro de metilamonio (MAI), yoduro de plomo (PbI_2) y FTO recubierto con TiO_2 .

La Fig. 24 muestra una comparación de la absorbancia para películas de 200 nm de grosor de perovskita recubierta por centrifugación.

La Fig. 25 muestra una comparación entre capas no recocidas y recocidas de perovskita depositada por deposición de vapor de dos fuentes: izquierda: superficie de perovskita evaporada no recocida (según se evapora); derecha: superficie de perovskita evaporada recocida (después de recocido a 100 grados Celsius durante 45 minutos en una caja de manipulación con guantes de nitrógeno).

La Fig. 26 muestra una comparación de la cobertura de la superficie por deposición de vapor de dos fuentes y por deposición en solución: izquierda: películas de perovskita evaporadas y recocidas; derecha: película de perovskita recubierta por centrifugación y recocida sobre vidrio/FTO/capa compacta de TiO_2 .

La Fig. 27 muestra una comparación entre los cortes transversales de SEM: izquierda: dispositivo de unión plana evaporada de dos fuentes; derecha: dispositivo de unión plana con recubrimiento por centrifugación.

La Fig. 28 muestra una comparación de XRD entre una capa de perovskita formada por deposición de vapor de dos fuentes y una capa de perovskita formada por recubrimiento por centrifugación de una solución precursora de perovskita. Para ambas películas los precursores de partida fueron MAI y PbCl_2 .

La Fig. 29 muestra las micrografías electrónicas de barrido en corte transversal de dispositivos que muestran, (de abajo arriba), el sustrato de vidrio, FTO, capa selectiva de electrones de TiO_2 , capa fotoactiva, Spiro-OMeTAD.

Las capas fotoactivas son (a) PbCl_2 y (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ después de recubrimiento por inmersión de una película de PbCl_2 en una solución de propan-2-ol de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$.

La Fig. 30 muestra las micrografías electrónicas de barrido en corte transversal de dispositivos que muestran, de abajo a arriba, el sustrato de vidrio, FTO, capa selectiva de electrones de TiO_2 , capa fotoactiva, Spiro-OMeTAD.

Las capas fotoactivas son (a) PbI_2 y (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ después de recubrimiento por inmersión de una película de PbI_2 en una solución de propan-2-ol de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$.

La Fig. 31 muestra espectros de difracción de rayos X de películas delgadas de (a) PbCl_2 , (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, (c) PbI_2 y (d) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Después del recubrimiento por inmersión, las películas de ambos precursores muestran una disminución de la intensidad relativa de los picos correspondientes a la red del precursor y un aumento relativo de la red de perovskita (ausente en los espectros del XRD precursor) que indica la conversión predominante de las películas precursoras en perovskita.

La Fig. 32 muestra las características actuales de densidad-voltaje de un dispositivo fabricado con PbI_2 como la capa activa (línea discontinua) y un dispositivo donde el PbI_2 evaporado se ha convertido en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (línea continua) mediante recubrimiento por inmersión en una solución de yoduro de metilamonio en propan-2-ol.

Los parámetros de rendimiento para el PbI_2 son $J_{sc} = 1,6 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE} = 0,80 \%$, $V_{oc} = 0,97 \text{ V}$, $\text{FF} = 0,57$. Los parámetros de rendimiento para el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ son $J_{sc} = 5,3 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE} = 2,4 \%$, $V_{oc} = 0,82 \text{ V}$, $\text{FF} = 0,61$.

La Fig. 33 muestra las características de densidad-voltaje de corriente de un dispositivo fabricado con PbCl_2 como la capa activa (línea discontinua) y un dispositivo donde el PbCl_2 evaporado se ha convertido en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (línea continua) mediante recubrimiento por inmersión en una solución de yoduro de metilamonio en propan-2-ol. Los parámetros de rendimiento para el PbCl_2 son $J_{sc} = 0,081 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE} = 0,006 \%$, $V_{oc} = 0,29 \text{ V}$, $\text{FF} = 0,27$. Los parámetros de rendimiento para el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ son $J_{sc} = 19,0 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE} = 7,0 \%$, $V_{oc} = 0,80 \text{ V}$, $\text{FF} = 0,49$.

La Fig. 34 muestra las medidas de fotoluminiscencia y ajustes a un modelo de difusión para una película de perovskita de mezcla de halogenuros de trihalogenuro de organoplomo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y una película de perovskita de triyoduro $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, en presencia de agentes de extinción del tipo p o n. Las mediciones de FL resueltas en el tiempo tomadas en la longitud de onda de emisión máxima de la perovskita de mezcla de halogenuros con una capa de extinción de electrones (PCBM; triángulos) o de huecos (Spiro-OMeTAD; círculos), junto con los datos de los ajustes exponenciales extendidos a las películas recubiertas con PMMA aislante (cuadrados negros) y ajustes a las muestras de extinción mediante el modelo de difusión descrito en el texto. Una fuente de excitación pulsada (0,3 a 10 MHz) a 507 nm con una fluencia de 30 nJ/cm^2 dirigida al lado del sustrato de vidrio. Recuadro de la Figura 34: Comparación de la caída de la FL de las dos perovskitas (con recubrimiento de PMMA) en una escala de tiempo más larga, con tiempos de vida útil τ_e indicados como el

tiempo necesario para alcanzar 1/e de la intensidad inicial.

La Fig. 35 muestra las medidas de fotoluminiscencia y se ajusta a un modelo de difusión para una película de perovskita de triioduro de organoplomo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, en presencia de agentes extintores de tipo p o n. Las mediciones de FL resueltas en el tiempo tomadas en la longitud de onda de emisión máxima de la perovskita de mezcla de halogenuros con una capa de extinción de electrones (PCBM; triángulos) o huecos (Spiro-OMeTAD; círculos), junto con los datos de los ajustes exponenciales extendidos a las películas recubiertas con PMMA aislante (cuadrados negros) y ajustes a las muestras de extinción mediante el modelo de difusión descrito en el texto. Una fuente de excitación pulsada (0,3 a 10 MHz) a 507 nm con una fluencia de 30 nJ/cm² dirigida al lado del sustrato de vidrio.

La Fig. 36 muestra una imagen SEM en sección transversal de una capa absorbente de mezcla de halogenuros de 270 nm de grosor con una capa superior de extinción de huecos de Spiro-OMeTAD.

La Fig. 37 muestra la caída de la fotoluminiscencia de una película de perovskita de mezcla de halogenuros de trihalogenuro de organoplomo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (cuadrados negros) y una película de perovskita de triioduro de organoplomo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (cuadrados grises), recubierta con PMMA. Los tiempos de vida útil τ_e indicados como el tiempo necesario para alcanzar 1/e de la intensidad inicial.

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona un dispositivo optoelectrónico que comprende una región fotoactiva. La región fotoactiva comprende: una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n; una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; y, dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p: una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta en donde dicha perovskita comprende una estructura cristalina tridimensional.

La expresión “región fotoactiva”, como se usa en la presente memoria, se refiere a una región en el dispositivo optoelectrónico que (i) absorbe luz, que luego puede generar portadores de carga libre; o (ii) acepta carga, tanto electrones como huecos, que posteriormente pueden recombinarse y emitir luz.

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

Como se usa en la presente memoria, la expresión “región de tipo n”, se refiere a una región de uno o más materiales de transporte de electrones (es decir, de tipo n). De manera similar, la expresión “capa de tipo n” se refiere a una capa de un material de transporte de electrones (es decir, de tipo n). Un material transportador de electrones (es decir, un tipo n) podría ser un solo compuesto transportador de electrones o material elemental, o una mezcla de dos o más compuestos transportadores de electrones o materiales elementales. Un compuesto o material elemental transportador de electrones puede estar no dopado o dopado con uno o más elementos dopantes.

Como se usa en la presente memoria, la expresión “región de tipo p”, se refiere a una región de uno o más materiales transportadores de huecos (es decir, de tipo p). De manera similar, la expresión “capa de tipo p” se refiere a una capa de un material transportador de huecos (es decir, de tipo p). Un material transportador de huecos (es decir, un tipo p) podría ser un compuesto transportador de huecos único o material elemental, o una mezcla de dos o más compuestos transportadores de huecos o materiales elementales. Un compuesto o material elemental transportador de huecos puede estar sin dopar o doparse con uno o más elementos dopantes.

El término “perovskita”, como se usa en la presente memoria, se refiere a un material con una estructura cristalina tridimensional relacionada con la del CaTiO_3 o un material que comprende una capa de material, en el que la capa tiene una estructura relacionada con la del CaTiO_3 . La estructura del 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 en (0,0,0), los cationes B están en (1/2, 1/2, 1/2) y los aniones X están en (1/2, 1/2, 0). El catión A suele ser más grande que el catión B. El experto apreciará que cuando A, B y X varían, los diferentes tamaños de iones pueden hacer 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 también será menor si el material comprende una capa que tiene una estructura relacionada con la del CaTiO_3 . Los materiales que comprenden una capa de material de perovskita son bien conocidos. Por ejemplo, la estructura de los materiales que adoptan la estructura de tipo K_2NiF_4 comprenden una capa de material de perovskita. El experto apreciará que un material de perovskita puede representarse por 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 forma ordenada o desordenada. Cuando la perovskita comprende más de un anión X, los diferentes aniones X pueden distribuirse en los sitios X de forma ordenada o desordenada. La simetría de una perovskita que comprende más de un catión A, más de un catión B o más de un catión X, será menor que la del CaTiO_3 .

Como se mencionó 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 del CaTiO_3 o (b) un material que comprende una capa de material, en la que la capa tiene una estructura relacionada con la del CaTiO_3 . La categoría de perovskita utilizada en los dispositivos de acuerdo con la invención, es una perovskita de la primera categoría, (a), es decir, una perovskita que tenga una estructura cristalina tridimensional (3D). Tales perovskitas comprenden normalmente 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 están separadas por moléculas (intercaladas); un ejemplo de tal perovskita en capas 2D es $[2-(1\text{-ciclohexenil})\text{etilamonio}]_2\text{PbBr}_4$. Las perovskitas en capas 2D tienden a tener altas energías de enlace de excitones, lo que favorece la generación de pares de electrón-hueco unidos (excitones), en lugar de portadores de carga libre, bajo fotoexcitación. Es posible que los pares de electrón-hueco unidos no sean lo suficientemente móviles para alcanzar el contacto de tipo p o de tipo n, donde luego pueden transferir (ionizar) y generar carga gratuita. En consecuencia, para generar una carga libre, la energía de enlace del excitón debe ser superada, lo que representa un costo energético para el proceso de generación de carga y tiene como resultado un voltaje más bajo en una celda fotovoltaica y una menor eficiencia. Por el contrario, las perovskitas que tienen una estructura cristalina 3D tienden a tener energías de unión de excitones mucho más bajas (en el orden de la energía térmica) y, por lo tanto, pueden generar portadores libres directamente después de la fotoexcitación. El semiconductor de perovskita empleado en los dispositivos y procesos de la invención es una perovskita de la primera categoría, (a), es decir, una perovskita que tiene una estructura cristalina tridimensional.

El semiconductor de perovskita empleado en la presente invención, en dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, es normalmente uno que es capaz de (i) absorber luz, y generar así portadores de carga libre; y/o (ii) emitir luz, al aceptar la carga, tanto los electrones como los huecos, que posteriormente recombinan y emiten luz. Por lo tanto, la perovskita empleada es normalmente una perovskita que absorbe luz y/o que emite luz.

Como apreciarán los expertos, el semiconductor de perovskita empleado en la presente invención, en dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, puede ser una perovskita que actúa como un semiconductor que transporta electrones de tipo n cuando se foto-dopa. De modo alternativo, puede ser una perovskita que actúa como un semiconductor transportador de huecos tipo p cuando se foto-dopa. Por lo tanto, la perovskita puede ser de tipo n o tipo p, o puede ser un semiconductor intrínseco. En realizaciones preferidas, la perovskita empleada es una que actúa como un semiconductor transportador de electrones de tipo n cuando se foto-dopa.

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

Como se usa en la presente memoria, el término "poroso" se refiere a un material dentro del cual se disponen los poros. Así, por ejemplo, en un material de andamio poroso los poros son volúmenes dentro del andamio donde no hay material de andamio. Los poros individuales pueden ser del mismo tamaño o de diferentes tamaños. El tamaño de los poros se define como el "tamaño de poro". El tamaño límite de un poro, para la mayoría de los fenómenos en los que están implicados los sólidos porosos, es el de su dimensión más pequeña que, en ausencia de cualquier otra precisión, se conoce como el ancho del poro (es decir, el ancho de un poro con forma de hendidura, el diámetro de un poro cilíndrico o esférico, etc.). Para evitar un cambio engañoso en la escala al comparar los poros cilíndricos y en forma de hendidura, se debe usar el diámetro de un poro cilíndrico (en lugar de su radio) como su "ancho de poro" (J. Rouquerol et al., "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", Pure & Appl. Chem., Vol. 66, No. 8, pp.1739-1758, 1994). Las siguientes distinciones y definiciones fueron adoptadas en documentos anteriores de la IUPAC (K.S.W. Sing, et al, Pure and Appl. Chem., vol.57, no 4, pp 603-919, 1985; and IUPAC "Manual on Catalyst Characterization", J. Haber, Pure and Appl. Chem., vol.63, pp. 1227-1246, 1991):

- Los microporos tienen anchos (es decir, tamaños de poro) menores de 2 nm.
- Los mesoporos tienen anchos (es decir, tamaños de poro) de 2 nm a 50 nm.
- Los macroporos tienen anchos (es decir, tamaños de poro) de más de 50 nm.

Los poros en un material pueden incluir poros "cerrados", así como poros abiertos. Un poro cerrado es un poro en un material que es una cavidad no conectada, es decir, un poro que está aislado dentro del material y no está conectado a ningún otro poro y por lo tanto al que no puede acceder un fluido (por ejemplo, un líquido, como un solución) 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 et al., "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", Pure & Appl. Chem., Vol. 66, No. 8, pp.1739-1758, 1994.

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. La expresión "porosidad abierta" es intercambiable con las expresiones "porosidad conectada" y "porosidad efectiva", y en la técnica comúnmente se reduce simplemente a "porosidad". (El semiconductor de perovskita presente en la "capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta", en el dispositivo optoelectrónico de la invención, no puede, por lo tanto, ser una "perovskita porosa").

La expresión "sin porosidad abierta", como se usa en la presente memoria, por lo tanto se refiere a un material sin porosidad efectiva.

- 5 El dispositivo optoelectrónico de la presente invención comprende una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta. La capa, y el semiconductor de perovskita dentro de ella, no tienen porosidad abierta. Por lo tanto, el semiconductor de perovskita en la capa no está infiltrado por el material o ninguno de los materiales de tipo n, en la región de tipo n, y tampoco está infiltrado por el material o ninguno de los materiales de tipo p en la región de tipo p. Más bien, el semiconductor de perovskita en esa capa forma normalmente una heterounión plana con la región de tipo n o la región de tipo p, o en algunos casos forma heterouniones planas tanto con la región de tipo n como con la región de tipo p.

Además, cuando la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta es una "capa de cobertura", que se dispone en una primera capa que comprende un material de andamio y un semiconductor de perovskita, la capa de cobertura tampoco está infiltrada por el material de andamio, porque la capa de cobertura y el semiconductor de perovskita dentro de la capa de cobertura no tienen porosidad abierta. La perovskita en la primera capa, por otro lado (que generalmente es el mismo compuesto de perovskita que el compuesto de perovskita en la capa de cobertura), generalmente se dispone en los poros del material de andamio y, por lo tanto, se puede decir que está "infiltrada" por el material del andamio.

En algunas realizaciones del dispositivo optoelectrónico de la presente invención, la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta no es porosa. El término "no poroso" como se usa en la presente memoria, se refiere a un material sin ninguna porosidad, es decir, sin porosidad abierta y tampoco sin porosidad cerrada.

- 25 Normalmente, la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta consiste esencialmente en el semiconductor de perovskita. Una perovskita es un compuesto cristalino. Por lo tanto, la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta normalmente consiste esencialmente en cristalitas de la perovskita. En algunas realizaciones, la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta consiste en el semiconductor de perovskita. Por lo tanto, normalmente la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta consiste en cristalitas de la perovskita.

La capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta generalmente está en contacto con al menos una de la región de tipo n o la región de tipo p.

- 35 La capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta normalmente forma una heterounión plana con la región de tipo n o la región de tipo p. La región de tipo n o la región de tipo p pueden depositarse en la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, pero como se explicó anteriormente, dado que la capa del semiconductor de perovskita no tiene porosidad abierta, el material de tipo n o tipo p no se infiltra en el semiconductor de perovskita para formar una heterounión masiva; más bien suele formar una heterounión plana con el semiconductor de perovskita. Normalmente, la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta forma una heterounión plana con la región de tipo n.

En algunas realizaciones, la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta está en contacto tanto con la región de tipo n como con la región de tipo p. En dichas realizaciones, no habrá otra capa (como una "primera capa" que comprende un material de andamio y un semiconductor de perovskita) que separe la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta de la región de tipo n o la región de tipo p. Como se explicó anteriormente, ya que la capa del semiconductor de perovskita no tiene porosidad abierta, en dichas realizaciones ni el material de la región de tipo n ni el material de la región de tipo p se infiltran en el semiconductor de perovskita para formar una heterounión masiva; más bien forma normalmente una heterounión plana con el semiconductor de perovskita. Por lo tanto, la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta puede formar heterouniones planas con las regiones de tipo n y de tipo p en cada lado de la capa. Por consiguiente, en algunas realizaciones del dispositivo optoelectrónico de la invención, la capa del semiconductor de perovskita forma una primera heterounión plana con la región de tipo n y una segunda heterounión plana con la región de tipo p.

- 55 El dispositivo optoelectrónico de la invención es normalmente un dispositivo de película delgada.

Normalmente, el grosor de la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta es de 10 nm a 100 µm. Más normalmente, el grosor de la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta es de 10 nm a 10 µm. Preferiblemente, el grosor de la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta es de 50 nm a 1000 nm, por ejemplo de 100 nm a 700 nm. El grosor de la capa del semiconductor de perovskita es frecuentemente mayor que 100 nm. El grosor puede ser, por ejemplo, de 100 nm a 100 µm, o por ejemplo de 100 nm a 700 nm.

Para proporcionar dispositivos fotovoltaicos altamente eficientes, la absorción del absorbente/región fotoactiva debería maximizarse idealmente para generar una cantidad óptima de corriente. En consecuencia, cuando se utiliza una perovskita como absorbente en una celda solar, 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, que para los materiales de interés de perovskita es normalmente superior a 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 inferior a 100 nm puede ser perjudicial para el rendimiento del dispositivo.

Por el contrario, los dispositivos electroluminiscentes (emisores de luz) no necesitan absorber la luz y, por lo tanto, no están limitados por la profundidad de absorción. Además, en la práctica, los contactos de tipo p y de tipo n de los dispositivos electroluminiscentes se eligen de manera tal que, una vez que se inyecta un electrón o un hueco en un lado del dispositivo, éste no saldrá por el otro (es decir, se seleccionan de manera que solo inyecte o recoja un solo portador), independientemente del grosor de la capa fotoactiva. En esencia, los portadores de carga están bloqueados para que no se transfieran fuera de la región fotoactiva y, por lo tanto, puedan estar disponibles para recombinar y generar fotones, y por lo tanto puedan utilizar una región fotoactiva que es significativamente más delgada.

Por lo general, por lo tanto, cuando el dispositivo optoelectrónico es un dispositivo fotovoltaico, el grosor de la capa del semiconductor de perovskita es mayor que 100 nm. El grosor de la capa del semiconductor de perovskita en el dispositivo fotovoltaico puede ser, por ejemplo, de 100 nm a 100 µm, o por ejemplo de 100 nm a 700 nm. El grosor de la capa del semiconductor de perovskita en el dispositivo fotovoltaico puede ser por ejemplo de 200 nm a 100 µm, o por ejemplo de 200 nm a 700 nm.

Como se usa en la presente memoria, el término "grosor" se refiere al grosor promedio de un componente de un dispositivo optoelectrónico.

Los inventores han demostrado que se puede utilizar un andamio delgado para sembrar el crecimiento de la capa de perovskita fotoactiva donde la mayor parte de la fotoactividad (por ejemplo, la absorción de luz) se produce en una capa de cobertura que se forma por encima del andamio. Esta capa de cobertura es la capa mencionada anteriormente del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, y, en estas realizaciones, una "primera capa" separa esa capa de cobertura de la región de tipo n o de la región de tipo p.

En consecuencia, en algunas realizaciones, dicha región fotoactiva del dispositivo comprende:

dicha región de tipo n;
dicha región de tipo p; y, dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:

- i) una primera capa que comprende un material de andamio y un semiconductor de perovskita, y
- ii) una capa de cobertura dispuesta sobre dicha primera capa, capa de cobertura que es dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta.

El semiconductor de perovskita en la capa de cobertura está en contacto con el semiconductor de perovskita en la primera capa.

Dado que la perovskita en la primera capa y la perovskita en la capa de cobertura a menudo se depositan juntas en la misma etapa, normalmente por la misma deposición de solución o la misma etapa de deposición de vapor, el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura generalmente está hecho del mismo compuesto de perovskita que el semiconductor de perovskita en la primera capa.

A diferencia de la primera capa, que comprende tanto el material de andamio como el semiconductor de perovskita, la capa de cobertura no comprende el material de andamio. Como se explicó anteriormente, la capa de cobertura, que es dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, normalmente consiste esencialmente en, o consiste en cristalitas del semiconductor de perovskita. Por lo tanto, la capa de cobertura generalmente consiste esencialmente en el semiconductor de perovskita. En algunas realizaciones, la capa de cobertura consiste en el semiconductor de perovskita.

La primera capa comprende dicho material de andamio y dicho semiconductor de perovskita dispuesto en la superficie del material de andamio. El término "material de andamio" tal como se usa en este documento se refiere a un material cuyas funciones incluyen actuar como soporte físico para otro material. En el presente caso, el material de andamio actúa como soporte para el semiconductor de perovskita presente en la primera capa. El semiconductor de perovskita se dispone o se soporta en la superficie del material de andamio. El material de andamio suele ser poroso, lo que significa que generalmente tiene una estructura porosa abierta. En consecuencia, la "superficie" del material de andamio en este caso se refiere normalmente a las superficies de los poros dentro del material de andamio. Por tanto, el semiconductor de perovskita en la primera capa se dispone típicamente en las superficies de los poros dentro del material de andamio.

En algunas realizaciones, el material de andamio es poroso y el semiconductor de perovskita en la primera capa se dispone en los poros del material de andamio. La porosidad eficaz de dicho material de andamio suele ser de al

menos el 50 %. Por ejemplo, la porosidad eficaz puede ser de aproximadamente el 70 %. En una realización, la porosidad eficaz es de al menos el 60 %, por ejemplo, al menos el 70 %.

El material de andamio suele ser mesoporoso. El término "mesoporoso", como se usa en el presente documento, significa que el tamaño medio de los poros dentro del material es de 2 nm a 50 nm. Los poros individuales pueden ser de diferentes tamaños y pueden tener cualquier forma.

De manera alternativa, el material de andamio puede ser macroporoso. El término "macroporoso", como se usa en este documento, significa que el tamaño medio de los poros dentro del material es mayor que 2 nm. En algunas realizaciones, el tamaño de poro en el material de andamio, cuando es macroporoso, es mayor de 2 nm e igual o inferior a 1 μm , o por ejemplo, mayor de 2 nm e igual o inferior a 500 nm, más preferiblemente mayor de 2 nm e igual o inferior a 200 nm.

El material de andamio puede ser un material de andamio transportador de carga (por ejemplo, un material transportador de electrones como la titania, o de manera alternativa, un material transportador de agujeros) o un material dieléctrico, como la alúmina. La expresión "material dieléctrico", como se usa en la presente memoria, se refiere a un material que es un aislante eléctrico o un conductor de la corriente eléctrica muy malo. El término dieléctrico, por lo tanto, excluye materiales semiconductores tales como titania. El término dieléctrico, como se usa en la presente memoria, normalmente se refiere a materiales que tienen una brecha de banda igual o mayor de 4,0 eV. (La brecha de banda de la titania es de aproximadamente 3,2 eV). El experto, por supuesto, puede medir fácilmente la brecha de banda de un semiconductor, utilizando procedimientos bien conocidos que no requieren una experimentación indebida. Por ejemplo, la brecha de banda del semiconductor se puede estimar construyendo un diodo fotovoltaico o una celda solar a partir del semiconductor y determinando el espectro de acción fotovoltaica. La energía de fotones monocromática a la que comienza a ser generada la fotocorriente por el diodo puede considerarse como la brecha de banda del semiconductor; tal método fue utilizado por Barkhouse et al., Prog. Photovolt: Res. Apl. 2012; 20: 6-11. Las referencias en la presente memoria a la brecha de banda del semiconductor se refieren a la brecha de banda medida por este método, es decir, la brecha de banda determinada mediante el registro del espectro de acción fotovoltaica de un diodo fotovoltaico o celda solar construida a partir del semiconductor y la observación de la energía fotónica monocromática a la que comienza a ser generada una fotocorriente significativa.

Por lo general, el semiconductor de perovskita en la primera capa (capa que también comprende el material de andamio) entra en contacto con las regiones de tipo p y de tipo n, y el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura entra en contacto con la otra de las regiones de tipo p y de tipo n. Normalmente, el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura forma una heterounión plana con la región con la que está en contacto, es decir, con la región de tipo p o la región de tipo n.

En una realización preferida, el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura entra en contacto con la región de tipo p, y el semiconductor de perovskita en la primera capa entra en contacto con la región de tipo n. Por lo general, en esta realización, el material de andamio es un material de andamio transportador de electrones o un material de andamio dieléctrico. Normalmente, el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura forma una heterounión plana con la región de tipo p.

Sin embargo, en otra realización, el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura entra en contacto con la región de tipo n, y el semiconductor de perovskita en la primera capa entra en contacto con la región de tipo p. Normalmente, en esta realización, el material de andamio es un material de andamio transportador de agujeros o un material de andamio dieléctrico. Normalmente, el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura forma una heterounión plana con la región de tipo n.

El grosor de la capa de cobertura suele ser mayor que el grosor de la primera capa. Por lo tanto, la mayor parte de la fotoactividad (por ejemplo, la absorción de luz) generalmente se produce en una capa de cobertura.

El grosor de la capa de cobertura es normalmente de 10 nm a 100 μm . Más normalmente, el grosor de la capa de cobertura es de 10 nm a 10 μm . Preferiblemente, el grosor de la capa de cobertura es de 50 nm a 1000 nm, o por ejemplo de 100 nm a 700 nm.

El grosor de la capa de cobertura puede ser, por ejemplo, de 100 nm a 100 μm , o por ejemplo de 100 nm a 700 nm. Por lo general, se prefiere una capa de cobertura que tenga un grosor de al menos 100 nm.

El grosor de la primera capa, por otro lado, es a menudo de 5 nm a 1000 nm. Más normalmente, es de 5 nm a 500 nm, o por ejemplo de 30 nm a 200 nm.

El semiconductor de perovskita empleado en la presente invención, en dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, y, cuando está presente, en dicha primera capa, es normalmente uno que es capaz de (i) absorber luz, y generar así portadores de carga libre; y/o (ii) emitir luz, al aceptar la carga, tanto los electrones como los huecos, que posteriormente se recombinan y emiten luz.

Por lo tanto, la perovskita empleada es normalmente una perovskita que absorbe luz y/o que emite luz.

Por lo general, la perovskita es un material que absorbe la luz. Normalmente, se emplea una perovskita que es capaz de absorber luz que tiene una longitud de onda de 300 a 2000 nm (es decir, una perovskita que es capaz de absorber luz que tiene una longitud de onda que entra dentro de este rango). Más normalmente, la perovskita empleada es una que es capaz de absorber luz que tiene una longitud de onda en el intervalo de 300 a 1200 nm, o, por ejemplo, capaz de absorber luz que tiene una longitud de onda de 300 a 1000 nm. Más normalmente, la perovskita empleada es una que es capaz de absorber luz que tiene una longitud de onda en cualquier lugar en el intervalo de 300 a 800 nm.

El semiconductor de perovskita empleado en el dispositivo optoelectrónico de la invención tiene preferiblemente una brecha de banda lo suficientemente estrecho para permitir la excitación de los electrones por la luz incidente. Se prefiere particularmente una brecha de banda de 3,0 eV o menos, especialmente cuando el dispositivo fotovoltaico es un dispositivo optoelectrónico, porque dicha brecha de banda es lo suficientemente baja como para que la luz solar excite los electrones a su través. Ciertas perovskitas, incluidas algunas perovskitas de óxido y perovskitas en capas 2D, tienen brechas de banda que son más anchas de 3,0 eV, y por lo tanto son menos preferidas para el uso en dispositivos fotovoltaicos que las perovskitas que tienen una brecha de banda de 3,0 eV o menos. Tales perovskitas incluyen CaTiO_3 , SrTiO_3 y $\text{CaSrTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$, que tienen brechas de banda de alrededor de 3,7 eV, 3,5 eV y 3,5 eV respectivamente.

Por consiguiente, el semiconductor de perovskita empleado en el dispositivo optoelectrónico de la invención tiene normalmente una brecha de banda igual o inferior a 3,0 eV. En algunas realizaciones, la brecha de banda de la perovskita es menor o igual a 2,8 eV, por ejemplo igual o menor que 2,5 eV. La brecha de banda puede ser, por ejemplo, menor o igual a 2,3 eV, o por ejemplo menor o igual a 2,0 eV.

Por lo general, la brecha de banda es de al menos 0,5 eV. Por lo tanto, la brecha de banda de la perovskita puede ser de 0,5 eV a 2,8 eV. En algunas realizaciones, es de 0,5 eV a 2,5 eV, o por ejemplo de 0,5 eV a 2,3 eV. La brecha de banda de la perovskita puede ser, por ejemplo, de 0,5 eV a 2,0 eV. En otras realizaciones, la brecha de banda de la perovskita puede ser de 1,0 eV a 3,0 eV, o por ejemplo de 1,0 eV a 2,8 eV. En algunas realizaciones, es de 1,0 eV a 2,5 eV, o por ejemplo de 1,0 eV a 2,3 eV. La brecha de banda del semiconductor de perovskita puede ser, por ejemplo, de 1,0 eV a 2,0 eV.

La brecha de banda de la perovskita es más normalmente de 1,2 eV a 1,8 eV. Las brechas de banda de los semiconductores de perovskita de halogenuro organometálico, por ejemplo, están normalmente en este rango y pueden ser, por ejemplo, aproximadamente 1,5 eV o aproximadamente 1,6 eV. Por lo tanto, en una realización, la brecha de banda de la perovskita es de 1,3 eV a 1,7 eV.

El semiconductor de perovskita empleado en el dispositivo optoelectrónico de la invención comprende normalmente al menos un anión seleccionado de aniones halogenuro y aniones calcogenuro.

El término "halogenuro" se refiere a un anión de un elemento del grupo 7, es decir, de un halógeno. Normalmente, halogenuro se refiere a un anión fluoruro, un anión cloruro, un anión bromuro, un anión yoduro o un anión astatida. La expresión "anión calcogenuro", como se usa en la presente memoria, se refiere a un anión de un elemento del grupo 6, es decir, de un calcogenuro. Normalmente, calcogenuro se refiere a un anión óxido, un anión sulfuro, un anión selenuro o un anión telururo.

En el dispositivo optoelectrónico de la invención, la perovskita a menudo comprende un primer catión, un segundo catión y dicho al menos un anión.

Como apreciarán los expertos, la perovskita puede comprender cationes adicionales o aniones adicionales. Por ejemplo, la perovskita puede comprender dos, tres o cuatro primeros cationes diferentes; dos, tres o cuatro segundos cationes diferentes; o dos, tres o cuatro aniones diferentes.

Normalmente, en el dispositivo optoelectrónico de la invención, el segundo catión en la perovskita es un catión metálico. El metal puede seleccionarse de estaño, plomo y cobre, y se selecciona preferiblemente de estaño y plomo.

Más normalmente, el segundo catión es un catión metálico divalente. Por ejemplo, el segundo catión puede seleccionarse de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . El segundo catión puede seleccionarse de Sn^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} . Habitualmente, el segundo catión se selecciona de Sn^{2+} y Pb^{2+} .

En el dispositivo optoelectrónico de la invención, el primer catión en la perovskita es generalmente un catión orgánico.

La expresión "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.

Habitualmente, en el dispositivo optoelectrónico de la invención, el catión orgánico tiene la fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$, en la que

- 5 R_1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;
 R_2 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;
 R_3 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; y
 R_4 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido.

10 De modo alternativo, el catión orgánico puede tener la fórmula $(R_5NH_3)^+$, en la que R_5 es hidrógeno, o alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido. Por ejemplo, R_5 puede ser metilo o etilo. Normalmente, R_5 es metilo.

15 En algunas realizaciones, el catión orgánico tiene la fórmula $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$, en la que: R_5 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; R_6 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; R_7 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; y R_8 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido.

20 Normalmente el catión, R_5 en el catión $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ es hidrógeno, metilo o etilo, R_6 es hidrógeno, metilo o etilo, R_7 es hidrógeno, metilo o etilo y R_8 es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo R_5 puede ser hidrógeno o metilo, R_6 puede ser hidrógeno o metilo, R_7 puede ser hidrógeno o metilo, y R_8 puede ser hidrógeno o metilo.

El catión orgánico puede tener, por ejemplo, la fórmula $(H_2N=CH-NH_2)^+$.

25 Como se usa en la presente memoria, un grupo alquilo puede ser un radical saturado de cadena lineal o ramificada, sustituido o no sustituido, a menudo es un radical saturado de cadena lineal sustituido o no sustituido, más a menudo un radical saturado de cadena lineal no sustituido. Un grupo alquilo C_1-C_{20} es un radical hidrocarbonado saturado de cadena lineal o ramificada no sustituido o sustituido. Normalmente es alquilo C_1-C_{10} , por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, o alquilo C_1-C_6 , por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, o alquilo C_1-C_4 , por ejemplo metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, t-butilo, s-butilo o n-butilo.

30 Cuando un grupo alquilo está sustituido, normalmente tiene uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C_1-C_{20} sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido (como se define en la presente memoria), ciano, amino, alquilamino C_1-C_{10} , dialquilamino (C_1-C_{10}), arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, acilamido, hidroxilo, oxo, halo, carboxi, éster, acilo, aciloxi, alcoxi C_1-C_{20} , ariloxi, haloalquilo, ácido sulfónico, sulfhidrido (es decir, tiol, -SH), alquiltio C_1-C_{10} , ariltio, sulfonilo, ácido fosfórico, éster de fosfato, ácido fosfónico y éster de fosfonato. Los ejemplos de grupos alquilo sustituidos incluyen grupos haloalquilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, alcoxialquilo y alcarilo. El término alcarilo, como se usa en la presente memoria, se refiere a un grupo alquilo C_1-C_{20} en el que al menos un átomo de hidrógeno se ha reemplazado con un grupo arilo. Los ejemplos de tales grupos incluyen, pero no se limitan a, bencilo (fenilmetilo, $PhCH_2$), benzhidrido (Ph_2CH -), tritilo (trifenilmetilo, Ph_3C -), fenetilo (feniletilo, $Ph-CH_2CH_2$ -), estirilo ($Ph-CH=CH$ -), cinamilo ($Ph-CH=CH-CH_2$ -).

Normalmente, un grupo alquilo sustituido lleva 1, 2 o 3 sustituyentes, por ejemplo 1 o 2.

45 Un grupo arilo es un grupo aromático monocíclico o bicíclico sustituido o no sustituido que normalmente contiene de 6 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono en la porción de anillo. Los ejemplos incluyen grupos fenilo, naftilo, indenilo e indanilo. Un grupo arilo está no sustituido o sustituido. Cuando se sustituye un grupo arilo como se definió anteriormente, generalmente lleva uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C_1-C_6 que no está sustituido (para formar un grupo aralquilo), arilo que no está sustituido, ciano, amino, alquilamino C_1-C_{10} , dialquilamino (C_1-C_{10}), arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, acilamido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, acilo, aciloxi, alcoxi C_1-C_{20} , ariloxi, haloalquilo, sulfhidrido (es decir, tiol, -SH), alquiltio C_1-C_{10} , ariltio, ácido sulfónico, ácido fosfórico, éster de fosfato, ácido fosfónico, éster de fosfonato y sulfonilo. Normalmente lleva 0, 1, 2 o 3 sustituyentes. Un grupo arilo sustituido puede estar sustituido en dos posiciones con un solo grupo alquilenilo C_1-C_6 o con un grupo bidentado representado por la fórmula $-X$ -alquilenilo(C_1-C_6) o $-X$ -alquilenilo(C_1-C_6)- X -, en la que X se selecciona de O, S y NR, y en la que R es H, arilo o alquilo C_1-C_6 . Por lo tanto, un grupo arilo sustituido puede ser un grupo arilo condensado con un grupo cicloalquilo o con un grupo heterociclilo. Los átomos del anillo de un grupo arilo pueden incluir uno o más heteroátomos (como en un grupo heteroarilo). Dicho grupo arilo (un grupo heteroarilo) es un grupo heteroaromático mono o bicíclico sustituido o no sustituido que normalmente contiene de 6 a 10 átomos en la porción del anillo, incluyendo uno o más heteroátomos. Normalmente es un anillo de 5 o 6 miembros, que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de O, S, N, P, Se y Si. Puede contener, por ejemplo, 1, 2 o 3 heteroátomos. Entre los ejemplos de grupos heteroarilo se incluyen piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, furanilo, tienilo, pirazolidinilo, pirrolilo, oxazolilo, oxadiazolilo, isoxazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, quinolilo e isoquinolilo. Un grupo heteroarilo puede estar no sustituido o sustituido, por ejemplo, como se especifica anteriormente para arilo. Normalmente lleva 0, 1, 2 o 3 sustituyentes.

Principalmente, en el dispositivo optoelectrónico de la invención, R_1 en el catión orgánico es hidrógeno, metilo o etilo,

R_2 es hidrógeno, metilo o etilo, R_3 es hidrógeno, metilo o etilo, y R_4 es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo R_1 puede ser hidrógeno o metilo, R_2 puede ser hidrógeno o metilo, R_3 puede ser hidrógeno o metilo, y R_4 puede ser hidrógeno o metilo.

- 5 De modo alternativo, el catión orgánico puede tener la fórmula $(R_5NH_3)^+$ en la que: R_5 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido. Por ejemplo, R_5 puede ser metilo o etilo. Normalmente, R_5 es metilo.

En una realización, la perovskita es una perovskita de aniones mezclados que comprende dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones halogenuro y aniones calcogenuro. Por lo general, dichos dos o más aniones
10 diferentes son dos o más aniones halogenuro diferentes.

Por lo tanto, la perovskita empleada puede ser una perovskita de aniones mezclados que comprende un primer catión, un segundo catión y dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones halogenuro y aniones calcogenuro. Por ejemplo, la perovskita de aniones mezclados puede comprender dos aniones diferentes y, por
15 ejemplo, los aniones pueden ser un anión halogenuro y un anión calcogenuro, dos aniones halogenuro diferentes o dos aniones calcogenuro diferentes. El primer y segundo cationes pueden ser como se definen más adelante anteriormente. Por lo tanto, el primer catión puede ser un catión orgánico, que se puede definir en la presente memoria. Por ejemplo, puede ser un catión de fórmula $R_1R_2R_3R_4N)^+$, o de fórmula $(R_5NH_3)^+$, como se define anteriormente. De modo alternativo, el catión orgánico puede ser un catión de fórmula $[R_5R_6N=CH-NR_7R_8]^+$ como se
20 define anteriormente. El segundo catión puede ser un catión metálico divalente. Por ejemplo, el segundo catión puede seleccionarse de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Habitualmente, el segundo catión se selecciona de Sn^{2+} y Pb^{2+} .

En el dispositivo optoelectrónico de la invención, la perovskita es habitualmente una perovskita de halogenuros
25 mezclados, en la que dichos dos o más aniones diferentes son dos o más aniones halogenuro diferentes. Normalmente, son dos o tres aniones halogenuro, más normalmente, dos aniones halogenuro diferentes. Normalmente, los aniones halogenuro se seleccionan entre fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, por ejemplo cloruro, bromuro y yoduro.

30 A menudo, en el dispositivo optoelectrónico de la invención, la perovskita es un compuesto de perovskita de fórmula (I):



35 en la que:

[A] es al menos un catión orgánico;
[B] es al menos un catión metálico; y
[X] es dicho al menos un anión.

40 La perovskita de fórmula (I) puede comprender uno, dos, tres o cuatro cationes metálicos diferentes, normalmente uno o dos cationes metálicos diferentes. Además, la perovskita de fórmula (I) puede comprender, por ejemplo, uno, dos, tres o cuatro cationes orgánicos diferentes, normalmente uno o dos cationes orgánicos diferentes. Del mismo modo, la perovskita de fórmula (I) puede comprender uno, dos, tres o cuatro aniones diferentes, normalmente dos o
45 tres aniones diferentes.

Los cationes orgánicos y metálicos en el compuesto de perovskita de fórmula (I) pueden ser como se han definido anteriormente. Así, los cationes orgánicos se pueden seleccionar de cationes de fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ y cationes de fórmula $(R_5NH_3)^+$, como se define anteriormente. Los cationes metálicos se pueden seleccionar de cationes
50 metálicos divalentes. Por ejemplo, los cationes metálicos se pueden seleccionar de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Habitualmente, el catión metálico es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

El catión orgánico puede, por ejemplo, seleccionarse de cationes de fórmula $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$, y cationes de fórmula $(H_2N=CH-NH_2)^+$ como se define anteriormente. Los cationes metálicos se pueden seleccionar de cationes
55 metálicos divalentes. Por ejemplo, los cationes metálicos se pueden seleccionar de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Habitualmente, el catión metálico es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

Normalmente, [X] en la fórmula (I) es dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones halogenuro y aniones calcogenuro. Más normalmente, [X] es dos o más aniones halogenuro diferentes.
60

En una realización, la perovskita es un compuesto de perovskita de fórmula (IA):



65 en la que:

A es un catión orgánico;
 B es un catión metálico; y
 [X] es dos o más aniones halogenuro diferentes.

5 Normalmente, [X] en la fórmula (IA) es dos o más aniones diferentes seleccionados de aniones halogenuro y aniones calcogenuro. Normalmente, [X] es dos o más aniones halogenuro diferentes. Preferiblemente, [X] es dos o tres aniones halogenuro diferentes. Más preferiblemente, [X] es dos aniones halogenuro diferentes. En otra realización [X] son tres aniones halogenuro diferentes.

10 Los cationes orgánicos y metálicos en el compuesto de perovskita de fórmula (IA) pueden ser como se definen más adelante anteriormente. Así, el catión orgánico puede seleccionarse de cationes de fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ y cationes de fórmula $(R_5NH_3)^+$, como se define anteriormente. El catión metálico puede ser un catión metálico divalente. Por ejemplo, el catión metálico puede seleccionarse de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Habitualmente, el catión metálico es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

15 El catión orgánico puede, por ejemplo, seleccionarse de cationes de fórmula $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$, y cationes de fórmula $(H_2N=CH-NH_2)^+$ como se define anteriormente. El catión metálico puede ser un catión metálico divalente. Por ejemplo, el catión metálico puede seleccionarse de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Habitualmente, el catión metálico es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

20 Normalmente, en el dispositivo optoelectrónico de la invención, la perovskita es un compuesto de perovskita de fórmula (II):



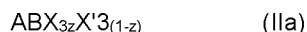
25 en la que:

A es un catión orgánico;
 B es un catión metálico;
 X es un primer anión halogenuro;
 30 X' es un segundo anión halogenuro que es diferente del primer anión halogenuro; y
 y es de 0,05 a 2,95.

Normalmente, y es de 0,5 a 2,5, por ejemplo de 0,75 a 2,25. Normalmente, y es de 1 a 2.

35 De nuevo, en la fórmula (II), los cationes orgánicos y metálicos pueden ser como se han definido anteriormente. Así, el catión orgánico puede ser un catión de fórmula $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ o, más normalmente, un catión de fórmula $(R_5NH_3)^+$, como se define anteriormente. El catión metálico puede ser un catión metálico divalente. Por ejemplo, el catión metálico puede seleccionarse de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} , y Eu^{2+} . Habitualmente, el catión metálico es Sn^{2+} o Pb^{2+} .

40 En algunas realizaciones, la perovskita es un compuesto de perovskita de fórmula (IIa):



45 en la que:

A es un catión orgánico de fórmula $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$, en la que: R_5 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; R_6 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; R_7 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;
 50 y R_8 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;
 B es un catión metálico;
 X es un primer anión halogenuro;
 X' es un segundo anión halogenuro que es diferente del primer anión halogenuro; y z es mayor que 0 y menor que 1.

55 Normalmente, z es de 0,05 a 0,95.

Normalmente, z es de 0,1 a 0,9. z puede ser, por ejemplo, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 o 0,9, o z puede ser un rango de cualquiera de estos valores a cualquiera de estos valores (por ejemplo, de 0,2 a 0,7, o de 0,1 a 0,8).

60 B, X y X' pueden ser como se han definido anteriormente. El catión orgánico puede ser, por ejemplo, $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$, en la que: R_5 , R_6 , R_7 y R_8 se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo C_1-C_6 no sustituido o sustituido. Por ejemplo, el catión orgánico puede ser $(H_2N=CH-NH_2)^+$.

65 A menudo, en el dispositivo optoelectrónico de la invención, la perovskita es un compuesto de perovskita seleccionado de $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$, $CH_3NH_3PbCl_3$, $CH_3NH_3PbF_3$, $CH_3NH_3PbBrI_2$, $CH_3NH_3PbBrCl_2$,

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$.

Por ejemplo, en el dispositivo optoelectrónico de la invención, las perovskitas se pueden seleccionar de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$.

Normalmente, la perovskita se selecciona de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$.

Más normalmente, la perovskita se selecciona de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$.

Habitualmente, la perovskita se selecciona de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$.

Frecuentemente, la perovskita empleada es $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$.

En algunas realizaciones, la perovskita puede ser una perovskita de fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$, en la que z es mayor que 0 o menor que 1. z puede ser como se define más adelante.

El semiconductor de perovskita empleado en el dispositivo optoelectrónico de la invención puede comprender dicha perovskita de aniones mezclados y una perovskita de anión único, por ejemplo en una mezcla, en la que dicha perovskita de anión único comprende un primer catión, un segundo catión y un anión seleccionado de aniones halogenuro y aniones calcogenuro; en el que el primer y segundo cationes son como se definen en la presente memoria para dicha perovskita de aniones mezclados. Por ejemplo, el dispositivo optoelectrónico puede comprender: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

El dispositivo optoelectrónico puede comprender una perovskita de fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$, en la que z es como se define en la presente memoria, y una perovskita de anión único tal como $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_3$ o $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbBr}_3$.

De modo alternativo, el semiconductor de perovskita empleado en el dispositivo optoelectrónico de la invención puede comprender más de una perovskita, en el que cada perovskita es una perovskita de aniones mezclados, y en el que dicha perovskita de aniones mezclados es como se define en la presente memoria. Por ejemplo, el dispositivo optoelectrónico puede comprender dos o tres dichas perovskitas. El dispositivo optoelectrónico de la invención puede comprender, por ejemplo, dos perovskitas en las que ambas perovskitas son perovskitas de aniones mezclados. Por ejemplo, el dispositivo optoelectrónico puede comprender: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$; o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$.

El dispositivo optoelectrónico puede comprender dos perovskitas diferentes, en el que cada perovskita es una perovskita de fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$, en la que z es como se define en la presente memoria.

En algunas realizaciones del dispositivo optoelectrónico de la invención, cuando [B] es un único catión metálico que es Pb^{2+} , uno de dichos dos o más aniones halogenuro diferentes es yoduro o fluoruro; y cuando [B] es un solo catión metálico que es Sn^{2+} uno de dichos dos o más aniones halogenuro diferentes es fluoruro. Normalmente, en algunas realizaciones del dispositivo optoelectrónico de la invención, uno de dichos dos o más aniones halogenuro diferentes es yoduro o fluoruro. Normalmente, en algunas realizaciones del dispositivo optoelectrónico de la invención, uno de dichos dos o más aniones halogenuro diferentes es yoduro y otro de dichos dos o más aniones halogenuro diferentes es fluoruro o cloruro. A menudo, en algunas realizaciones del dispositivo optoelectrónico de la invención, uno de dichos dos o más aniones halogenuro diferentes es fluoruro. Normalmente, en algunas realizaciones del dispositivo optoelectrónico de la invención, o (a) uno de dichos dos o más aniones diferentes es fluoruro y otro de dichos dos o más aniones diferentes es cloruro, bromuro o yoduro; o (b) uno de dichos dos o más aniones diferentes es yoduro y otro de dichos dos o más aniones diferentes es fluoruro o cloruro. Normalmente, [X] son dos aniones halogenuro diferentes X y X'. A menudo, en el dispositivo optoelectrónico de la invención, dicho catión metálico divalente es Sn^{2+} . De modo alternativo, en el dispositivo optoelectrónico de la invención, dicho catión metálico divalente puede ser Pb^{2+} .

La región de tipo n en el dispositivo optoelectrónico de la invención comprende una o más capas de tipo n. A menudo, la región de tipo n es una capa de tipo n, es decir, una única capa de tipo n. En otras realizaciones, sin embargo, la región de tipo n puede comprender una capa de tipo n y una capa de bloqueo de excitones de tipo n. En los casos en los que se emplea una capa de bloqueo de excitones de tipo n, la capa de bloqueo de excitones de tipo n generalmente está dispuesta entre la capa de tipo n y la capa o capas que comprenden el semiconductor de perovskita.

Una capa de bloqueo de excitones es un material que tiene una separación de banda más ancha que la perovskita, pero tiene su banda de conducción o su banda de valencia muy similar a la de la perovskita. Si la banda de conducción (o los niveles más bajos de energía orbital molecular desocupada) de la capa de bloqueo del excitón están estrechamente alineadas con la banda de conducción de la perovskita, entonces los electrones pueden pasar de la perovskita a la capa de bloqueo del excitón o pasar a través de ella y en la perovskita, y llamamos a esto una capa bloqueadora de excitones de tipo n. Un ejemplo de esto es batocuproína, como se describe en P. Peumans, A. Yakimov y S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells" J. Appl. Fis. 93, 3693 (2001) y Masaya Hirade y Chihaya Adachi, "Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance" Appl. Phys. Lett. 99, 153302 (2011).

Una capa de tipo n es una capa de un material que transporta electrones (es decir, un tipo n). El material de tipo n puede ser un solo compuesto de tipo n o material elemental, o una mezcla de dos o más compuestos de tipo n o materiales elementales, que pueden estar sin dopar o dopados con uno o más elementos dopantes.

La capa de tipo n empleada en el dispositivo optoelectrónico de la invención puede comprender un material de tipo n inorgánico u orgánico.

Un material de tipo n inorgánico adecuado puede seleccionarse entre un óxido de metal, un sulfuro de metal, un selenuro de metal, un telururo de metal, una perovskita, Si amorfo, un semiconductor de tipo n del grupo IV, un semiconductor de tipo n del grupo III-V, un semiconductor de tipo n del grupo II-VI, un semiconductor de tipo n del grupo I-VII, un semiconductor de tipo n del grupo IV-VI, un semiconductor de tipo n del grupo V-VI, y un semiconductor de tipo n II-V, cualquiera de los cuales puede estar dopado o no dopado.

El material de tipo n puede seleccionarse entre un óxido metálico, un sulfuro de metal, un selenuro de metal, un telururo de metal, Si amorfo, un semiconductor de tipo n del grupo IV, un semiconductor de tipo n del grupo III-V, un semiconductor de tipo n del grupo II-VI, un semiconductor de tipo n del grupo I-VII, un semiconductor de tipo n del grupo IV-VI, un semiconductor de tipo n del grupo V-VI, y un semiconductor de tipo n del grupo II-V, cualquiera de los cuales puede estar dopado o no dopado.

Más normalmente, el material de tipo n se selecciona de un óxido de metal, un sulfuro de metal, un selenuro de metal y un telururo de metal.

Por lo tanto, la capa tipo n puede comprender un material inorgánico seleccionado de óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tantalio, tungsteno, indio, galio, neodinio, paladio o cadmio, o un óxido de una mezcla de dos o más de dichos metales. Por ejemplo, la capa de tipo n puede comprender TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO , o CdO .

Otros materiales de tipo n adecuados que pueden emplearse incluyen sulfuros de cadmio, estaño, cobre o zinc, incluyendo sulfuros de una mezcla de dos o más de dichos metales. Por ejemplo, el sulfuro puede ser FeS_2 , CdS , ZnS o $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

La capa de tipo n puede comprender, por ejemplo, un selenuro de cadmio, zinc, indio o galio o un selenuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; o un telururo de cadmio-zinc-cadmio-estaño, o un telururo de una mezcla de dos o más de dichos metales. Por ejemplo, el selenuro puede ser $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Normalmente, el telururo es un telururo de cadmio-zinc-cadmio-estaño. Por ejemplo, el telururo puede ser CdTe .

La capa de tipo n puede comprender, por ejemplo, un material inorgánico seleccionado de óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tantalio, wolframio, indio, galio, neodinio, 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 selenuro de cadmio-zinc-indio-galio o un selenuro de una mezcla de dos o más de dichos metales; o un telururo de cadmio-zinc-cadmio-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 dopados con n, incluyen semiconductores compuestos del grupo IV; Si amorfo; semiconductores del grupo III-V (por ejemplo, arseniuro de galio); semiconductores del grupo II-VI (por ejemplo, selenuro de cadmio); semiconductores del grupo I-VII (por ejemplo, cloruro cuproso); semiconductores del grupo IV-VI (por ejemplo, selenuro de plomo); semiconductores del grupo V-VI (por ejemplo, telururo de bismuto); y semiconductores del grupo II-V (por ejemplo, arseniuro de cadmio).

Normalmente, la capa de tipo n comprende TiO_2 .

Cuando la capa de tipo n es un material inorgánico, por ejemplo TiO_2 o cualquiera de los otros materiales mencionados anteriormente, puede ser una capa compacta de dicho material inorgánico. Preferiblemente, la capa de tipo n es una capa compacta de TiO_2 .

También se pueden emplear otros materiales de tipo n, que incluyen materiales transportadores de electrones orgánicos y poliméricos, y electrolitos. Los ejemplos adecuados incluyen, pero no se limitan a un fullereno o un derivado de fullereno, un material transportador de electrones orgánico que comprende perileno o un derivado del mismo, 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 en el dispositivo optoelectrónico de la invención 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. En otras realizaciones, sin embargo, la región de tipo p puede comprender una capa de tipo p y una capa de bloqueo de excitones de tipo p. En los casos en los que se emplea una capa de bloqueo de excitones de tipo p, la capa de bloqueo de excitones de tipo p suele estar dispuesta entre la capa de tipo p y las capas que comprenden el semiconductor de perovskita. Si la banda de valencia (o los niveles más altos de energía orbital molecular ocupada) de la capa de bloqueo de excitones está estrechamente alineada con la banda de valencia de la perovskita, entonces los huecos pueden pasar desde la perovskita a la capa de bloqueo de excitones y atravesarla, o desde la capa de bloqueo de excitones a la perovskita y atravesarla, y a esto se le denomina capa bloqueadora de excitones tipo p. Un ejemplo de esto es la tris [4-(5-feniltiofen-2-il)fenil]amina, como se describe en {Masaya Hirade y Chihaya Adachi, "Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance" Appl. Phys. Lett. 99, 153302 (2011)}.

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

La capa de tipo p empleada en el dispositivo optoelectrónico de la invención puede comprender un material de tipo p inorgánico u orgánico.

Los materiales de tipo p adecuados se pueden seleccionar entre transportadores de huecos poliméricos o moleculares. La capa de tipo p empleada en el dispositivo optoelectrónico de la invención puede comprender, por ejemplo, Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno)), P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), PCPDTBT (poli[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil[4,4-bis(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditiófeno-2,6-diil]]), PVK (poli(N-vinilcarbazol)), HTM-TFSI (bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio), Li-TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio) o tBP (terc-butilpiridina). Habitualmente, el material de tipo p se selecciona entre Spiro-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT y PVK. Preferiblemente, la capa de tipo p empleada en el dispositivo optoelectrónico de la invención comprende Spiro-OMeTAD.

La capa de tipo p puede comprender, por ejemplo, Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno), P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), PCPDTBT (poli[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil[4,4-bis (2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditiófeno-2,6-diil]] o PVK (poli(N-vinilcarbazol)).

Los materiales de tipo p adecuados también incluyen transportadores de huecos moleculares, transportadores de huecos poliméricos y transportadores de huecos copoliméricos. El material de tipo p puede ser, por ejemplo, un material transportador de huecos moleculares, un polímero o copolímero que comprende uno o más de los siguientes restos: tiofenilo, fenelenilo, ditiazolilo, benzotiazolilo, dicetopirrololopropililo, etoxiditiofenilo, amino, trifenil amino, carbozolilo, etilen dioxitiofenilo o fluorenilo. De este modo, la capa de tipo p empleada en el dispositivo optoelectrónico de la invención puede comprender, por ejemplo, cualquiera de los materiales, polímeros o copolímeros transportadores de huecos moleculares mencionados anteriormente.

Los materiales de tipo p adecuados también incluyen m-MTDATA (4,4',4"-tris(metilfenilfenilamino)trifenilamina), MeOTPD (N,N,N',N'-tetrakis(4-metoxifenil)bencidina), BP2T (5,5'-di(bifenil-4-il)-2,2'-bitiofeno), Di-NPB (N,N'-di-[1-naftil]-N,N'-difenil]-11'-bifenil)-4,4'-diamina), α -NPB (N,N'-di (naftalen-1-il)-N,N'-difenil-bencidina), TNATA (4,4',4"-tris-(N-(naftilen-2-il)-N-fenilamina)trifenilamina), BPAPF (9,9-bis[4-(N,N-bis-bifenil-4-il-amino) fenil]-9H-fluoreno), Spiro-NPB (N2,N7-Di-1-naftalenil-N2,N7-difenil-9,9'-espirobifluoreno]-2,7-diamina), 4P-TPD (4,4'-bis-(N,N-difenilamino)-tetrafenilo), PEDOT:PSS y Spiro-OMeTAD.

La capa de tipo p se puede dopar con una sal iónica o una base. La capa de tipo p se puede dopar, por ejemplo, con una sal iónica seleccionada de HMI-TFSI (bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio) y Li-TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio), o con una base que es tBP (terc-butilpiridina).

Adicionalmente o de modo alternativo, la capa de tipo p se puede dopar para aumentar la densidad del hueco. La capa de tipo p puede, por ejemplo, ser dopada con NOBF₄ (tetrafluoroborato de nitrosonio), para aumentar la densidad del hueco.

En otras realizaciones, la capa de tipo p puede comprender un transportador de huecos inorgánico. Por ejemplo, la capa de tipo p puede comprender un transportador de huecos inorgánico que comprende un óxido de níquel, vanadio, cobre o molibdeno; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO o ClS; una perovskita; Si amorfo; un semiconductor de tipo p del grupo IV, un semiconductor de tipo p del grupo III-V, un semiconductor de tipo p del grupo II-VI, un

semiconductor de tipo p del grupo I-VII, un semiconductor de tipo p del grupo IV-VI, un semiconductor de tipo p del grupo V-VI y un semiconductor de tipo p del grupo II-V, material inorgánico que puede estar dopado o no dopado. La capa de tipo p puede ser una capa compacta de dicho transportador de huecos inorgánico.

- 5 La capa de tipo p puede comprender, por ejemplo, un transportador de huecos inorgánico que comprende un óxido de níquel, vanadio, cobre o molibdeno; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO o CIS; Si amorfo; un semiconductor de tipo p del grupo IV, un semiconductor de tipo p del grupo III-V, un semiconductor de tipo p del grupo II-VI, un semiconductor de tipo p del grupo I-VII, un semiconductor de tipo p del grupo IV-VI, un semiconductor de tipo p del grupo V-VI y un semiconductor de tipo p del grupo II-V, material inorgánico que puede estar dopado o no dopado.
- 10 La capa de tipo p puede comprender, por ejemplo, un transportador de huecos inorgánico seleccionado de CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO y CIS. La capa de tipo p puede ser una capa compacta de dicho transportador de huecos inorgánico.

- 15 Normalmente, la capa de tipo p comprende un transportador de huecos molecular o polimérico, y la capa de tipo n comprende un material de tipo n inorgánico. El transportador de huecos molecular o polimérico de tipo p puede ser cualquier transportador de huecos molecular o polimérico adecuado, por ejemplo, cualquiera de los enumerados anteriormente. Del mismo modo, el material de tipo n inorgánico puede ser cualquier material de tipo n inorgánico adecuado, por ejemplo, cualquiera de los enumerados anteriormente. En una realización, por ejemplo, la capa de tipo p comprende Spiro-OMeTAD y la capa de tipo n comprende TiO₂. Normalmente, en esa realización, la capa de tipo n que comprende TiO₂ es una capa compacta de TiO₂.
- 20

- En otras realizaciones, tanto la capa de tipo n como la capa de tipo p comprenden materiales inorgánicos. Por lo tanto, la capa de tipo n puede comprender un material de tipo n inorgánico y la capa de tipo p puede comprender un material de tipo p inorgánico. El material de tipo p inorgánico puede ser cualquier material de tipo p inorgánico adecuado, por ejemplo, cualquiera de los enumerados anteriormente. Del mismo modo, el material de tipo n inorgánico puede ser cualquier material de tipo n inorgánico adecuado, por ejemplo, cualquiera de los enumerados anteriormente.
- 25

- En otras realizaciones más, la capa de tipo p comprende un material de tipo p inorgánico (es decir, un transportador de huecos inorgánico) y la capa de tipo n comprende un transportador de huecos polimérico o molecular. El material de tipo p inorgánico puede ser cualquier material de tipo p inorgánico adecuado, por ejemplo, cualquiera de los enumerados anteriormente. Del mismo modo, el transportador de huecos de tipo n molecular o polimérico puede ser cualquier transportador de huecos de tipo n molecular o polimérico adecuado, por ejemplo, cualquiera de los enumerados anteriormente.
- 30

- 35 Por ejemplo, la capa de tipo p puede comprender un transportador de huecos inorgánico y la capa de tipo n puede comprender un material transportador de electrones, en el que el material transportador de electrones comprende un fullereno o un derivado de fullereno, un electrolito o un material transportador de electrones orgánico, preferiblemente en el que el material transportador de electrones orgánico comprende perileno o un derivado del mismo, 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)). El transportador de huecos inorgánico puede comprender, por ejemplo, un óxido de níquel, vanadio, cobre o molibdeno; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO o CIS; una perovskita; Si amorfo; un semiconductor de tipo p del grupo IV, un semiconductor de tipo p del grupo III-V, un semiconductor de tipo p del grupo II-VI, un semiconductor de tipo p del grupo I-VII, un semiconductor de tipo p del grupo IV-VI, un semiconductor de tipo p del grupo V-VI y un semiconductor de tipo p del grupo II-V, material inorgánico que puede estar dopado o no dopado.
- 40 Más normalmente, el transportador de huecos inorgánico comprende un óxido de níquel, vanadio, cobre o molibdeno; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO o CIS; un semiconductor de tipo p del grupo IV, un semiconductor de tipo p del grupo III-V, un semiconductor de tipo p del grupo II-VI, un semiconductor de tipo p del grupo I-VII, un semiconductor de tipo p del grupo IV-VI, un semiconductor de tipo p del grupo V-VI y un semiconductor de tipo p del grupo II-V, material inorgánico que puede estar dopado o no dopado.
- 45
- 50 El transportador de huecos inorgánico puede comprender un óxido de níquel, vanadio, cobre o molibdeno; CuI, CuBr, CuSCN, Cu₂O, CuO o CIS.

- Los párrafos que siguen se refieren al uso de una segunda perovskita de tipo p, en la capa de tipo p, o una segunda perovskita de tipo n, en la capa de tipo n. (Sin embargo, en realizaciones preferidas, ni la capa de tipo p ni la capa de tipo n comprenden una perovskita. Por lo tanto, preferiblemente, ni la región de tipo p ni la región de tipo n comprenden una perovskita).
- 55

- Cuando la capa de tipo p comprende un transportador de huecos inorgánico que es una perovskita, la perovskita es diferente de la perovskita utilizada en dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta y, cuando está presente, en dicha "primera capa", la cual también comprende material de andamio. Por lo tanto, cuando la capa de tipo p comprende un transportador de huecos inorgánico que es una perovskita, la perovskita de la capa de tipo p se denomina en la presente memoria una "segunda perovskita" (y la perovskita en dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, y cuando está presente, en dicha primera capa, se hace referencia a la misma en la presente memoria como la "primera perovskita").
- 60
- 65

De manera similar, cuando la capa de tipo n comprende un transportador de electrones inorgánico que es una perovskita, la perovskita será diferente de la perovskita utilizada en dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta y, cuando esté presente, en dicha "primera capa", la cual también comprende el material de andamio. Por lo tanto, cuando la capa de tipo n comprende un transportador de electrones inorgánico que es una perovskita, la perovskita se denomina en la presente memoria una "segunda perovskita" (y la perovskita en dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, y, cuando está presente, en dicha "primera capa", se hace referencia a la misma en la presente memoria como la "primera perovskita").

El experto en la materia apreciará que la adición de un agente dopante a una perovskita se puede usar para controlar las propiedades de transferencia de carga de esa perovskita. Así, por ejemplo, una perovskita que es un material intrínseco puede doparse para formar un material de tipo n o un material tipo p. Por consiguiente, la primera perovskita y/o la segunda perovskita pueden comprender uno o más agentes dopantes. Normalmente el agente dopante es un elemento dopante.

La adición de diferentes agentes dopantes a diferentes muestras del mismo material puede dar como resultado que las diferentes muestras tengan diferentes propiedades de transferencia de carga. Por ejemplo, la adición de un agente dopante a una primera muestra de material de perovskita puede tener como resultado que la primera muestra se convierta en un material de tipo n, mientras que la adición de un agente dopante diferente a una segunda muestra del mismo material de perovskita puede tener como resultado que la segunda muestra se convierta en un material tipo p.

Por lo tanto, al menos una de las primera y segunda perovskitas puede comprender un agente dopante. La primera perovskita puede, por ejemplo, comprender un agente dopante que no está presente en la segunda perovskita o en ninguna una de ellas. Adicionalmente o de modo alternativo, la, o una de las segundas perovskitas, puede comprender un agente dopante que no está presente en la primera perovskita. Por lo tanto, la diferencia entre la primera y la segunda perovskitas puede ser la presencia o ausencia de un agente dopante, o puede ser el uso de un agente dopante diferente en cada perovskita. De modo alternativo, la diferencia entre la primera y la segunda perovskitas puede no estar en el agente dopante, sino que la diferencia puede estar en la estructura general de la primera y la segunda perovskitas.

La segunda perovskita, cuando está presente, puede ser una perovskita que comprende un primer catión, un segundo catión y al menos un anión.

En algunas realizaciones, la segunda perovskita que se emplea en la capa de tipo p o n, que es diferente de la primera perovskita, es un compuesto de perovskita de fórmula (IB):



en la que:

[A] es al menos un catión orgánico o al menos un catión metálico del Grupo I;
[B] es al menos un catión metálico; y
[X] es al menos un anión.

Como apreciará el experto, [A] puede comprender Cs⁺.

Habitualmente, [B] comprende Pb²⁺ o Sn²⁺. Más normalmente, [B] comprende Pb²⁺.

Normalmente, [X] comprende un anión halogenuro o una pluralidad de aniones halogenuro diferentes. Por lo general, [X] comprende I⁻.

En algunas realizaciones, [X] es dos o más aniones diferentes, por ejemplo, dos o más aniones halogenuro diferentes. Por ejemplo, [X] puede comprender I⁻ y F⁻, I⁻ y Br⁻ o I⁻ y Cl⁻.

Normalmente, el compuesto de perovskita de fórmula IB es CsPbI₃ o CsSnI₃. Por ejemplo, el compuesto de perovskita de fórmula (IB) puede ser CsPbI₃.

De modo alternativo, el compuesto de perovskita de fórmula (IB) puede ser CsPbI₂Cl, CsPbI₂Br, CsPbI₂F, CsPbI₂Cl₂, CsPbI₂Br₂, CsPbI₂F₂, CsSnI₂Cl, CsSnI₂Br, CsSnI₂F, CsSnI₂Cl₂, CsSnI₂Br₂ o CsSnI₂F₂. Por ejemplo, el compuesto de perovskita de fórmula (IB) puede ser CsPbI₂Cl o CsPbI₂Cl₂. Normalmente, el compuesto de perovskita de fórmula (IB) es CsPbI₂Cl₂.

En el compuesto de perovskita de fórmula (IB): [X] puede ser uno, dos o más aniones diferentes como se define en la presente memoria, por ejemplo, dos o más aniones diferentes como se define en la presente memoria para la primera perovskita; [A] generalmente comprende un catión orgánico como se define en la presente memoria, como anteriormente para la primera perovskita; y [B] comprende normalmente un catión metálico como se define en la

presente memoria. El catión metálico puede ser como se define anteriormente en la presente memoria para la primera perovskita.

En algunas realizaciones, la segunda perovskita es una perovskita como se define anteriormente en la presente memoria para la primera perovskita, siempre que la segunda perovskita sea diferente de la primera perovskita.

El material de andamio que se emplea en las realizaciones del dispositivo optoelectrónico de la invención que comprende dicha primera capa, puede ser un material de andamio dieléctrico. Por lo general, el material de andamio dieléctrico tiene una brecha de banda igual o mayor a 4,0 eV.

Habitualmente, en el dispositivo optoelectrónico de la invención, el material de andamio dieléctrico comprende un óxido de aluminio, circonio, silicio, itrio o iterbio. Por ejemplo, el material de andamio dieléctrico puede comprender óxido de circonio, sílice, alúmina, óxido de iterbio u óxido de itrio; o silicato de alúmina. Frecuentemente, el material de andamio dieléctrico comprende sílice o alúmina. Más normalmente, el material de andamio dieléctrico comprende alúmina porosa.

Normalmente, en el dispositivo optoelectrónico de la invención, el material de andamio dieléctrico es mesoporoso. Por lo tanto, normalmente, en el dispositivo optoelectrónico de la invención, el material de andamio dieléctrico comprende alúmina mesoporosa.

De modo alternativo, el material de andamio puede ser un material transportador de electrones inorgánico, tal como, por ejemplo, titania. Así, por ejemplo, el material de andamio puede comprender un óxido de titanio, estaño, zinc, niobio, tantalio, tungsteno, indio, galio, neodinio, paladio o cadmio. Por ejemplo, el material de andamio puede comprender TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO o CdO . Frecuentemente, el material de andamio comprende un óxido mesoporoso de titanio, estaño, zinc, niobio, tantalio, tungsteno, indio, galio, neodinio, paladio o cadmio o una mezcla de los mismos.

Se prefieren la titania, la titania porosa y la titania mesoporosa. Normalmente, en tales realizaciones, el material de andamio comprende titania porosa, preferiblemente titania mesoporosa.

El material de andamio puede comprender, por ejemplo, un material transportador de huecos inorgánico.

El material de andamio puede ser, por otro lado, un material transportador de huecos inorgánico. Así, el material de andamio puede comprender, por ejemplo, un óxido de níquel, vanadio, cobre o molibdeno, CuI , CuBr , CuSCN , Cu_2O , CuO o CIS.

La porosidad del material de andamio empleado en las realizaciones del dispositivo optoelectrónico de la invención que comprende dicha primera capa, es habitualmente igual o superior al 50 %. Por ejemplo, la porosidad puede ser de aproximadamente el 70 %. En una realización, la porosidad es igual o superior al 60 %, por ejemplo, igual o superior al 70 %.

Normalmente, en el dispositivo optoelectrónico de la invención, el grosor de la región fotoactiva es de 100 nm a 3000 nm, por ejemplo de 200 nm a 1000 nm, o por ejemplo el grosor puede ser de 300 nm a 800 nm. Frecuentemente, el grosor de la capa fotoactiva es de 400 nm a 600 nm. Por lo general, el grosor es de unos 500 nm.

El dispositivo optoelectrónico de la invención comprende habitualmente un primer electrodo y un segundo electrodo. Por lo tanto, el dispositivo optoelectrónico de la invención comprende normalmente un primer electrodo, un segundo electrodo y, dispuesto entre el primer y segundo electrodos, dicha región fotoactiva.

El primer y segundo electrodos son un ánodo y un cátodo, y generalmente uno o ambos del ánodo y el cátodo son transparentes para permitir la entrada de luz. Al menos uno de los electrodos suele ser semitransparente a través de la región visible al infrarrojo cercano del espectro solar. Es semitransparente, con una transparencia normalmente del 80 %, y varía entre el 40 y el 90 %. La elección del primer y segundo electrodos de los dispositivos optoelectrónicos de la presente invención puede depender del tipo de estructura. Normalmente, la primera capa del dispositivo se deposita sobre el primer electrodo que comprende óxido de estaño, más normalmente sobre un ánodo de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), que generalmente es un material transparente o semitransparente. Por lo tanto, el primer electrodo suele ser transparente y normalmente comprende óxido de estaño, más normalmente óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Normalmente, el grosor del primer electrodo es de 200 nm a 600 nm, más normalmente de 300 a 500 nm. Por ejemplo, el grosor puede ser de 400 nm. Normalmente, el FTO está recubriendo una lámina de vidrio. Normalmente, el segundo electrodo comprende un metal de alta carga funcional, por ejemplo, oro, plata, níquel, paladio o platino, y normalmente plata. Normalmente, el grosor del segundo electrodo es de 50 nm a 250 nm, más generalmente de 100 nm a 200 nm. Por ejemplo, el grosor del segundo electrodo puede ser de 150 nm.

Frecuentemente, el primer electrodo comprenderá un material eléctricamente conductor transparente o semitransparente. Por ejemplo, el primer electrodo puede comprender un óxido conductor transparente. Los óxidos

conductores transparentes incluyen óxido de estaño, óxido de zinc, óxido de estaño dopado y óxido de zinc dopado. Por ejemplo, el primer electrodo puede comprender ITO (óxido de indio y estaño), FTO (óxido de estaño dopado con flúor) o AZO (óxido de estaño dopado con aluminio), preferiblemente FTO. El primer electrodo puede comprender de 90 a 100 % en peso de ITO, FTO o AZO, y en algunos casos el primer electrodo puede consistir esencialmente en ITO, FTO o AZO. Normalmente, el grosor del primer electrodo es de 200 nm a 600 nm, más normalmente de 300 a 500 nm. Por ejemplo, el grosor puede ser de 400 nm. El primer electrodo a menudo se dispondrá sobre un sustrato de vidrio. Por ejemplo, el primer electrodo puede comprender FTO y puede estar dispuesto sobre un sustrato de vidrio. En los dispositivos optoelectrónicos de la invención, la entrada y/o salida de la luz ocurre normalmente a través del primer electrodo, ya que a menudo es transparente o semitransparente. Es posible que la luz entre en un dispositivo a través de un electrodo metálico (como suele suceder con el segundo electrodo), particularmente si el electrodo metálico forma una capa delgada.

Frecuentemente, el segundo electrodo comprende un metal. Normalmente, el segundo electrodo comprende un metal de alta carga funcional, por ejemplo, aluminio, oro, plata, níquel, paladio o platino, y normalmente plata u oro. Normalmente, el grosor del segundo electrodo es de 50 nm a 250 nm, más generalmente de 100 nm a 200 nm. Por ejemplo, el grosor del segundo electrodo puede ser de 150 nm.

En una realización de la invención, el dispositivo optoelectrónico de la invención puede comprender un primer electrodo, un segundo electrodo y, dispuesto entre el primer y segundo electrodos, dicha región fotoactiva; en el que el primer electrodo está en contacto con la región de tipo n de dicha región fotoactiva y el segundo electrodo está en contacto con la región de tipo p de dicha región fotoactiva.

Por consiguiente, el dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes regiones en el siguiente orden:

- I. un primer electrodo;
- II. una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n;
- III. una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta;
- IV. una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; y
- V. un segundo electrodo.

La expresión “las siguientes regiones en el siguiente orden”, como se usa en la presente memoria, significa que cada una de las regiones enumeradas estará presente, y que el orden de cada una de las capas presentes estará en el orden dado. Por ejemplo, en el caso anterior (I, II, III, IV, V), II sucede a I, y precede a III, y II solo está entre I y III (es decir, ni IV ni V están entre I y III, sino que es II). Esta es la comprensión normal de “en el siguiente orden”. Sin embargo, el orden no define la orientación en el espacio de la colección de regiones: I, II, III es equivalente a III, II, I (es decir, “arriba” y “abajo” o “izquierda” y “derecha” no están definidas). Entre cada una de estas regiones pueden existir capas o regiones adicionales. Por ejemplo, I, II, III incluye I, Ia, II, IIa, III y I, Ia, Ib, II, III. Sin embargo, normalmente, cada región (por ejemplo, I a V) está en contacto tanto con la región anterior como con la siguiente.

Entre cada una de estas regiones pueden existir capas o regiones adicionales. Sin embargo, normalmente, cada región I a V está en contacto tanto con la región precedente como con la siguiente. Cada una de las regiones (un primer electrodo, una región de tipo n, una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, una región de tipo p y un segundo electrodo) puede ser como se define en cualquier parte de la presente memoria. Por ejemplo, el dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes regiones en el siguiente orden:

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

En algunas realizaciones, el segundo electrodo puede comprender de modo alternativo un óxido conductor transparente. Por ejemplo, tanto el primer electrodo como el segundo electrodo se pueden seleccionar de ITO, FTO y AZO. Si el segundo electrodo comprende un metal como plata u oro, el grosor del segundo electrodo puede ser ocasionalmente de 1 a 10 nm. Por ejemplo, el primer electrodo puede comprender FTO o ITO y el segundo electrodo puede comprender una capa de plata con un grosor de 1 a 10 nm, por ejemplo de 5 a 10 nm. Una fina capa de plata puede ser semitransparente.

La invención también proporciona un dispositivo de perovskita de película delgada de heterounión invertida. Por lo tanto, en una realización, el dispositivo optoelectrónico de la invención puede comprender un primer electrodo, un segundo electrodo y, dispuesta entre el primer y segundo electrodos, dicha región fotoactiva; en el que el segundo electrodo está en contacto con la región de tipo n de dicha región fotoactiva y el primer electrodo está en contacto con la región de tipo p de dicha región fotoactiva. Tal arquitectura conduce a lo que se conoce como un dispositivo invertido. Estos dispositivos pueden tener la configuración que se muestra esquemáticamente en la figura 8. En

algunas circunstancias, es deseable tener una estructura de dispositivo invertida en la que los huecos se recolectan en el lado del sustrato del dispositivo. En particular, pueden requerirse arquitecturas de dispositivos invertidas para aplicaciones en tándem. Las aplicaciones en tándem incluyen el uso con varias celdas de brecha de banda baja fotovoltaicas inorgánicas, como CIGS. Los inventores han desarrollado una celda fotovoltaica procesable en solución a baja temperatura y aire ambiente basada en un absorbente de perovskita semiconductor. Frecuentemente, los contactos selectivos de tipo p y n pueden tener la forma de PEDOT:PSS y PC₆₀BM respectivamente. Sorprendentemente, la configuración final del electrodo es muy similar a la empleada en las celdas solares de polímero de "heterounión masiva", aunque con la capa fotoactiva intercambiada donde la heterounión masiva se reemplaza con una película de perovskita sólida y una muy respetable potencia solar total del 7,5 %, se logra una eficiencia de conversión con mucho margen de mejora.

La energía fotovoltaica de película delgada basada en tecnologías procesables en solución ofrece la promesa de dispositivos de bajo costo y fáciles de fabricar, necesarios para satisfacer las crecientes necesidades de energía del mundo. Los candidatos adecuados son dispositivos fotovoltaicos de base orgánica, estructuras inorgánicas e híbridas. La energía fotovoltaica de base orgánica, aunque ofrece tecnología de bajo costo y fácilmente procesable, se ve afectada por un rendimiento reducido en comparación con otras tecnologías de película delgada debido a las pérdidas fundamentales en la generación de carga, donde se necesita una compensación bastante grande entre el donante y el aceptador para lograr una separación de carga eficiente, lo que limita la eficiencia de conversión de potencia máxima alcanzable a poco menos del 11 % en una única unión. Los sistemas fotovoltaicos de película delgada de base inorgánica pueden requerir el uso de disolventes altamente tóxicos y altas temperaturas de más de 500 °C, lo que los hace indeseables para la producción en masa.

Por estas razones, los dispositivos fotovoltaicos híbridos basados en perovskita son una alternativa atractiva, ya que pueden procesarse a menos de 150 °C, están completamente en estado sólido y ya muestran una alta eficiencia de conversión de potencia de más del 12 %. Los absorbentes de perovskita se han utilizado anteriormente en celdas solares sensibilizadas, así como en arquitecturas de película delgada. Particularmente, en la última configuración, la perovskita CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x puede actuar como un sensibilizador combinado y un transportador de electrones cuando se procesa en un andamio mesoestructurado de alúmina, minimizando las pérdidas de energía simplemente porque los electrones se transfieren directamente al sustrato conductor a través de la banda de conducción de la perovskita. De esta manera, se pueden lograr voltajes de circuito abierto extremadamente altos de más de 1,1V.

Frecuentemente, en los dispositivos fotovoltaicos basados en perovskita, los electrones se recolectan en el sustrato FTO, mientras que los huecos se recolectan en el cátodo de metal. Esta configuración es indeseable para algunas aplicaciones en tándem en las que se deben acumular huecos en la interfaz de TCO (óxido conductor transparente). Aquí, se demuestra una novedosa arquitectura invertida de dispositivos. Frecuentemente, se basa en los materiales de tipo n y p empleados comúnmente para la acumulación de carga en dispositivos fotovoltaicos orgánicos, concretamente, el éster metílico del ácido [6,6]-fenil C61 butírico (PC₆₀BM) y poli(3,4-etilendioxitiofeno) poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS), así como V₂O₅ y NiO.

En una realización, el dispositivo optoelectrónico de la invención comprende un primer electrodo, un segundo electrodo y, dispuesta entre el primer y segundo electrodos, dicha región fotoactiva; en el que el segundo electrodo está en contacto con la región de tipo n de dicha región fotoactiva y el primer electrodo está en contacto con la región de tipo p de dicha región fotoactiva, en el que el primer electrodo comprende un material eléctricamente conductor transparente o semitransparente, y en el que el segundo electrodo comprende aluminio, oro, plata, níquel, paladio o platino.

Por consiguiente, el dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes regiones en el siguiente orden:

- I. un segundo electrodo;
- II. una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n;
- III. una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta;
- IV. una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; y
- V. un primer electrodo.

Cada una de las regiones (un segundo electrodo, una región de tipo n, una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, una región de tipo p y un primer electrodo) puede ser como se define en cualquier parte de la presente memoria.

Por ejemplo, el dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes regiones en el siguiente orden:

- I. un segundo electrodo que comprende un metal;
- II. una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n;
- III. una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta;
- IV. una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; y

V. un primer electrodo que comprende un óxido conductor transparente.

Por ejemplo, el dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes regiones en el siguiente orden:

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

Cualquiera de los componentes en un dispositivo invertido de acuerdo con la invención puede ser como se define en cualquier parte de la presente memoria. Por ejemplo, la perovskita puede ser una perovskita de cualquiera de las fórmulas I, Ia, II o IIa anteriores. Por ejemplo, la perovskita puede ser un compuesto de perovskita seleccionado de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbF}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$. En algunas realizaciones, el segundo electrodo puede comprender de modo alternativo un óxido conductor transparente. Por ejemplo, tanto el primer electrodo como el segundo electrodo se pueden seleccionar de ITO, FTO y AZO. Si el segundo electrodo comprende un metal como plata u oro, el grosor del segundo electrodo puede ser ocasionalmente de 1 a 10 nm. Por ejemplo, el primer electrodo puede comprender FTO o ITO y el segundo electrodo puede comprender una capa de plata con un grosor de 1 a 10 nm, por ejemplo de 5 a 10 nm. Una fina capa de plata puede ser semitransparente.

La región de tipo n en un dispositivo invertido puede comprender al menos una capa de tipo n como se define en cualquier parte de la presente memoria para un dispositivo estándar, no invertido. Por ejemplo, una capa de tipo n puede comprender TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , W_2O_5 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 , PbO o CdO . En una realización, la región de tipo n puede comprender una capa compacta de dióxido de titanio. A menudo, la región de tipo n puede comprender una capa compacta de dióxido de titanio y una capa de [60]PCBM (éster metílico del ácido [6,6]-fenil- C_{61} butírico). Cuando la región tipo n comprende una capa de dióxido de titanio y una capa de [60]PCBM, la capa compacta de óxido de titanio es normalmente adyacente al segundo electrodo y la capa de [60]PCBM es normalmente adyacente a la capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta.

La región de tipo p en un dispositivo invertido puede comprender al menos una capa de tipo p como se define en cualquier parte de la presente memoria para un dispositivo estándar, no invertido. Por ejemplo, una capa de tipo p puede comprender Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno), P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), PCPDTBT (poli[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil[4,4-bis(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditiófeno-2,6-diil]]), PVK (poli(N-vinilcarbazol)), PEDOT (poli(3,4-etilendioxitiofeno)) o PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioxitiofeno)poli(estireno sulfonato)). De modo alternativo, la capa de tipo p puede comprender, por ejemplo, un transportador de huecos inorgánico que comprende un óxido de níquel, vanadio, cobre o molibdeno. En particular, la región de tipo p puede comprender una capa de Spiro-OMeTAD y/o una capa de PEDOT:PSS. En una realización, la región de tipo p comprende una capa de PEDOT:PSS. Si la región de tipo p comprende una capa de un material polimérico de tipo p (como PEDOT, o PEDOT:PSS), la capa de tipo p puede estar reticulada. La capa se reticula para limitar el grado en el que se disuelve en la solución precursora de perovskita durante la fabricación del dispositivo, es decir, el polímero (por ejemplo, PEDOT:PSS) se reticula para insolubilizarlo. Por ejemplo, la región de tipo p puede comprender una capa de tipo p que comprende un material polimérico en el que la capa de tipo p está reticulada. Ocasionalmente, la región de tipo p puede comprender una capa de PEDOT:PSS en la que la capa está reticulada. La capa de tipo p puede reticularse usando un ácido de Lewis, por ejemplo Fe^{3+} . La región de tipo p puede comprender una capa de PEDOT:PSS en la que la capa se ha reticulado usando FeCl_3 .

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

- I. un segundo electrodo que comprende un metal;
- II. una región de tipo n que comprende una capa compacta de dióxido de titanio y una capa de [60]PCBM;
- III. una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta;
- IV. una región de tipo p que comprende una capa de PEDOT:PSS, opcionalmente en la que la capa está reticulada; y
- V. un primer electrodo que comprende un óxido conductor transparente.

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

- I. un segundo electrodo que comprende un metal, preferiblemente aluminio, plata u oro;
- II. una región de tipo n que comprende una capa compacta de dióxido de titanio y una capa de [60]PCBM;
- III. una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta;
- IV. una región de tipo p que comprende una capa de PEDOT:PSS, opcionalmente en la que la capa está

reticulada; y

V. un primer electrodo que comprende un óxido conductor transparente, preferiblemente FTO.

Por ejemplo, un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes regiones en el siguiente orden:

I. un segundo electrodo que comprende aluminio;

II. una capa compacta de dióxido de titanio;

III. una capa de [60]PCBM;

IV. una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta;

V. una capa de PEDOT:PSS reticulada; y

VI. Un primer electrodo que comprende FTO.

Dicha región fotoactiva puede ser la única región fotoactiva en el dispositivo y, por lo tanto, el dispositivo optoelectrónico de la invención puede ser un dispositivo de unión única.

De modo alternativo, el dispositivo optoelectrónico de la invención puede ser un dispositivo optoelectrónico de unión en tándem o un dispositivo optoelectrónico de unión múltiple.

Por consiguiente, el dispositivo optoelectrónico puede comprender un primer electrodo, un segundo electrodo, y, dispuesta entre el primer y segundo electrodos:

dicha región fotoactiva; y

al menos otra región fotoactiva.

La otra región o regiones fotoactivas pueden ser iguales o diferentes de la región fotoactiva definida anteriormente en la presente memoria.

En algunas realizaciones, la otra región o regiones fotoactivas son las mismas que la región fotoactiva definida anteriormente en la presente memoria.

Por lo tanto, el dispositivo optoelectrónico de la invención puede comprender: un primer electrodo, un segundo electrodo y, dispuesto entre el primer y segundo electrodos: una pluralidad de dichas regiones fotoactivas.

Cuando el dispositivo optoelectrónico de la invención es un dispositivo en tándem o de unión múltiple, como apreciarán los expertos, puede comprender una o más uniones de túnel. Cada unión de túnel suele estar dispuesta entre dos regiones fotoactivas.

Un dispositivo optoelectrónico de unión en tándem (o dispositivo optoelectrónico de unión múltiple) de acuerdo con la invención puede combinar la tecnología de película delgada de perovskita descrita en la presente memoria con tecnologías conocidas para ofrecer un rendimiento optimizado.

Una celda de unión múltiple "todo perovskita" es muy atractiva, sin embargo, incluso sin la necesidad de desarrollar nuevos absorbentes, el sistema actual que emplea $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ya está muy bien configurado para adaptarse al silicio cristalino y otras tecnologías de película delgada como CIS, CIGS y CZTSSe, si se utiliza como una celda superior en una unión tándem. Existe la posibilidad de producir dispositivos optoelectrónicos con eficiencias superiores al 20 %. El aspecto notable de esto es que no requiere un "salto cuántico" en la tecnología que se presenta actualmente, simplemente una pequeña optimización y una integración efectiva. Hay muchas ventajas distintas a la hora de aprovechar las tecnologías existentes; la continua caída en el costo de la energía fotovoltaica existente se vuelve ventajosa, el mercado debería estar mucho más dispuesto a adoptar una "tecnología de silicio mejorada" en lugar de una tecnología de perovskita totalmente nueva, y por último, un desafío clave para la comunidad fotovoltaica más amplia ha sido el desarrollo de una celda superior de brecha amplia para tecnologías de película delgada y silicio. En las Figuras 16 y 17, se muestran ilustraciones esquemáticas de posibles configuraciones de dispositivos de unión en tándem, para perovskita en c-Si y perovskita en película delgada convencional.

En una realización, la invención proporciona un dispositivo optoelectrónico que comprende un primer electrodo, un segundo electrodo y, dispuesta entre el primer y segundo electrodos:

dicha región fotoactiva como se define anteriormente en la presente memoria; y

al menos otra región fotoactiva,

en el que la al menos otra región fotoactiva comprende al menos una capa de un material semiconductor.

La al menos otra región fotoactiva puede ser al menos otra región fotoactiva de regiones fotoactivas usadas en dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos conocidos y convencionales. Por ejemplo, puede ser una región fotoactiva de una celda fotovoltaica de silicio cristalino o una región fotoactiva de un dispositivo fotovoltaico de

arseniuro de galio de película delgada, CIGS, CIS o CZTSSe convencional.

Frecuentemente, un dispositivo optoelectrónico en tándem comprende las siguientes regiones en el siguiente orden:

- I. un primer electrodo;
- II. una primera región fotoactiva como se define en cualquier parte anteriormente de la presente memoria;
- III. una segunda región fotoactiva que comprende una capa de un material semiconductor; y
- IV. un segundo electrodo.

- 10 El material semiconductor en la región III puede ser cualquier material semiconductor. La expresión "material semiconductor", como se usa en la presente memoria, se refiere a un material con una conductividad eléctrica de magnitud intermedia entre la de un conductor y un aislante. Normalmente, un material semiconductor es un material que tiene una conductividad de 10^3 a 10^{-8} Scm^{-1} . Se pueden usar técnicas estándar, como una medición de conductividad de sonda de 4 puntos, para medir la conductividad. Los ejemplos de materiales semiconductores incluyen un óxido o calcogenuro de un elemento metálico o metaloide; un compuesto del grupo IV; un compuesto que comprende un elemento del grupo III y un elemento del grupo V; un compuesto que comprende un elemento del grupo II y un elemento del grupo VI; un compuesto que comprende un elemento del grupo I y un elemento del grupo VII; un compuesto que comprende un elemento del grupo IV y un elemento del grupo VI; un compuesto que comprende un elemento del grupo V y un elemento del grupo VI; un compuesto que comprende un elemento del grupo II y un elemento del grupo V; un semiconductor compuesto ternario o cuaternario; un semiconductor de perovskita o un semiconductor orgánico. Los ejemplos típicos de materiales semiconductores incluyen óxidos de titanio, niobio, estaño, zinc, cadmio, cobre o plomo; calcogenuros de antimonio o bismuto; sulfuro de cobre, estaño y zinc; selenuro de cobre-zinc-estaño, sulfuro-selenuro de cobre-zinc-estaño, selenuro de cobre-indio-galio; y diselenuro de cobre-indio-galio. Otros ejemplos son los semiconductores compuestos del grupo IV (por ejemplo, carburo de silicio); semiconductores del grupo III-V (por ejemplo, arseniuro de galio); semiconductores del grupo II-VI (por ejemplo, selenuro de cadmio); semiconductores del grupo I-VII (por ejemplo, cloruro cuproso); semiconductores del grupo IV-VI (por ejemplo, selenuro de plomo); semiconductores del grupo V-VI (por ejemplo, telururo de bismuto); y semiconductores del grupo II-V (por ejemplo, arseniuro de cadmio); semiconductores ternarios o cuaternarios (por ejemplo, selenuro de cobre-indio, diselenuro de cobre-indio-galio o sulfuro de cobre-zinc-estaño); materiales semiconductores de perovskita (por ejemplo, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$); y materiales semiconductores orgánicos (por ejemplo, compuestos poliméricos conjugados que incluyen polímeros tales como poliacetilenos, polifenilenos y politiofenos). Los ejemplos de semiconductores orgánicos incluyen poli(3,4-etilendioxitiofeno), 2,2'-7,7'-tetrakis-N,N-di-p-metoxifenilamina-9,9-espirobifluoreno (Spiro-OMeTAD) y polímeros orgánicos conjugados tales como poliacetilenos, polifenilenos, politiofenos o polianilinas. Los ejemplos de materiales que no son materiales semiconductores incluyen, por ejemplo, metales elementales, que por supuesto son conductores, y aislantes eléctricos o dieléctricos como la sílice o la calcita.

- El término "óxido", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto que comprende al menos un ion óxido (es decir, O^{2-}) o átomo de oxígeno divalente. Debe entenderse que las expresiones "óxido de metal" y "un óxido de un elemento metal" usados en la presente memoria abarcan tanto óxidos que comprenden un metal, como óxidos de mezclas de metales. Para evitar dudas, un óxido de mezcla de metales se refiere a un compuesto de óxido único que comprende más de un elemento metálico. Ejemplos de óxidos de mezclas de metales incluyen óxido de zinc y estaño y óxido de estaño e indio. De manera similar, debe entenderse que las expresiones "óxido metaloide" y "un óxido de un elemento metaloide" utilizados en la presente memoria abarcan óxidos que comprenden un elemento metaloide y también óxidos de mezclas de metaloides. Para evitar dudas, un óxido de mezcla de metaloides se refiere a un compuesto de óxido único que comprende más de un elemento metaloide.

- El término "calcogenuro", usado en la presente memoria, se refiere a un compuesto que comprende al menos uno de los iones sulfuro, selenuro o telururo (es decir, S^{2-} , Se^{2-} o Te^{2-}) o un átomo de azufre, selenio o telururo divalente. Debe entenderse que las expresiones "calcogenuro de metal" y "un calcogenuro de un elemento metálico" abarcan calcogenuros que comprenden un metal y también calcogenuros de mezclas de metales. Para evitar dudas, un calcogenuro de mezcla de metales se refiere a un solo compuesto de calcogenuro que comprende más de un elemento de metal. De manera similar, debe entenderse que las expresiones "calcogenuro metaloide" y "calcogenuro de un elemento metaloide" usados en la presente memoria abarcan calcogenuros que comprenden un metaloide y también calcogenuros de mezcla de metales. Para evitar dudas, un calcogenuro de mezcla de metaloides se refiere a un compuesto de calcogenuro único que comprende más de un elemento metaloide.

- Ocasionalmente, el material semiconductor comprende un óxido o calcogenuro de un elemento metálico o metaloide. Por ejemplo, el material semiconductor consiste en un óxido o calcogenuro de un elemento metálico o metaloide. Por ejemplo, el material semiconductor comprende un óxido de titanio, niobio, estaño, zinc, cadmio, cobre o plomo o cualquier combinación de los mismos; o un calcogenuro de antimonio, bismuto o cadmio o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el material semiconductor puede comprender óxido de estaño-zinc; sulfuro de cobre-zinc-estaño; selenuro de cobre-indio-galio o diselenuro de cobre-indio-galio.

- En una realización, el material semiconductor puede ser un semiconductor dopado, donde un elemento de impureza está presente en una concentración que oscila entre el 0,01 y el 40 %. Si el elemento de impureza actúa como un

donante de electrones, entonces el material semiconductor será dopado para convertirse en tipo n, si el elemento de impureza actúa como un aceptor de electrones, entonces el material semiconductor será dopado para convertirse en tipo p. Se observa que para los óxidos metálicos dopados con elementos metaloides de impureza que sustituyen al elemento metaloide primario, si la valencia del dopante es mayor que la del elemento metaloide primario, el óxido metálico será dopado tipo n, si la valencia del elemento metaloide dopante es menor que la del elemento metaloide primario, el óxido metálico será dopado tipo p. Cualquiera de los elementos mencionados anteriormente se puede usar para dopar cualquiera de los materiales semiconductores mencionados anteriormente a diferentes niveles de eficacia y efecto.

- 10 Por consiguiente, en algunos casos, el material semiconductor comprende un óxido o calcogenuro de un elemento metálico o metaloide; un compuesto del grupo IV; un compuesto que comprende un elemento del grupo III y un elemento del grupo V; un compuesto que comprende un elemento del grupo II y un elemento del grupo VI; un compuesto que comprende un elemento del grupo I y un elemento del grupo VII; un compuesto que comprende un elemento del grupo IV y un elemento del grupo VI; un compuesto que comprende un elemento del grupo V y un elemento del grupo VI; un compuesto que comprende un elemento del grupo II y un elemento del grupo V; un compuesto semiconductor ternario o cuaternario; o un semiconductor orgánico.

20 Frecuentemente, el material semiconductor comprende silicio; un óxido de titanio, niobio, estaño, zinc, cadmio, cobre o plomo; un calcogenuro de antimonio o bismuto; sulfuro de cobre-zinc-; selenuro de cobre-zinc-estaño, sulfuro-selenuro de cobre-zinc-estaño, selenuro de cobre-indio-galio; diselenuro de cobre-indio-galio, carburo de silicio, arsenuro de galio, selenuro de cadmio, cloruro cuproso, selenuro de plomo, telururo de bismuto o arseniuro de cadmio. Si el material semiconductor comprende silicio, el silicio puede ser monocristalino, policristalino o amorfo.

25 La región fotoactiva de acuerdo con la invención puede estar en tándem con una celda solar de silicio tradicional. Por ejemplo, el material semiconductor puede comprender una capa de silicio cristalino.

En algunas realizaciones, el dispositivo optoelectrónico comprende las siguientes regiones en el siguiente orden:

- 30 I. un primer electrodo;
II. una primera región fotoactiva como se define en cualquier parte de la presente memoria;
III. una capa (A) de un semiconductor de tipo p;
IV. una primera capa de un semiconductor intrínseco;
V. una capa (B) de un semiconductor de tipo p o una capa (B) de un semiconductor de tipo n;
VI. una segunda capa de un semiconductor intrínseco;
35 VII. una capa (C) de un semiconductor de tipo n; y
VIII. un segundo electrodo.

Ocasionalmente, el dispositivo optoelectrónico comprende las siguientes regiones en el siguiente orden:

- 40 I. un primer electrodo;
II. una primera región;
III. una capa de semiconductor de perovskita sin porosidad abierta;
IV. una tercera región;
V. una capa (A) de un semiconductor de tipo p;
45 VI. una primera capa de un semiconductor intrínseco;
VII. una capa (B) de un semiconductor de tipo p o una capa (B) de un semiconductor de tipo n;
VIII. una segunda capa de un semiconductor intrínseco;
IX. una capa (C) de un semiconductor de tipo n; y
X. un segundo electrodo;

50 en el que la primera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n y la tercera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; o
la primera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p y la tercera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n.

55 Cualquiera de los componentes (por ejemplo, la perovskita, la primera región o la tercera región) en este dispositivo en tándem puede ser como se define en cualquier parte de la presente memoria. Cualquier semiconductor de tipo, de tipo n o intrínseco al que se hace referencia puede comprender cualquier semiconductor definido en la presente memoria que pueda ser apropiadamente p-dopado, n-dopado o esté sin dopar.

60 Frecuentemente, la primera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p y la tercera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n. Por consiguiente, la capa de tipo p será adyacente al primer electrodo, y la región fotoactiva de perovskita de acuerdo con la invención se invertirá. Normalmente, la luz que incide sobre el dispositivo incide a través del primer electrodo. La región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n puede ser como se define en la presente memoria y/o la región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p puede ser como se define en la presente memoria.

Frecuentemente, en un dispositivo optoelectrónico en tándem de acuerdo con la invención, la capa (A) de un semiconductor de tipo p es una capa de silicio amorfo de tipo p y/o la capa (C) de un semiconductor de tipo n es una capa de silicio amorfo de tipo n. Normalmente, la capa (A) de un semiconductor de tipo p es una capa de silicio amorfo de tipo p y la capa (C) de un semiconductor de tipo n es una capa de silicio amorfo de tipo n. Frecuentemente, la primera capa de un semiconductor intrínseco es una capa de silicio amorfo intrínseco y/o la segunda capa de un semiconductor intrínseco es una capa de silicio amorfo intrínseco. A veces, la primera capa de un semiconductor intrínseco es una capa de silicio amorfo intrínseco y la segunda capa de un semiconductor intrínseco es una capa de silicio amorfo intrínseco. En el dispositivo tándem, la capa (B) de un semiconductor de tipo p o la capa (B) de un semiconductor de tipo n puede ser una capa de silicio cristalino de tipo p o una capa de silicio cristalino de tipo n.

Como se define en otra parte en la presente memoria, el primer electrodo comprende normalmente un óxido conductor transparente y/o el segundo electrodo comprende un metal. Frecuentemente, el primer electrodo comprende normalmente un óxido conductor transparente y el segundo electrodo comprende un metal. El óxido conductor transparente puede ser como se definió anteriormente y con frecuencia es FTO, ITO o AZO, y generalmente es ITO. El metal puede ser cualquier metal. Normalmente, el segundo electrodo comprende un metal seleccionado de plata, oro, cobre, aluminio, platino, paladio o tungsteno. Esta lista de metales también puede aplicarse a otros casos del segundo electrodo en la presente memoria. Frecuentemente, el primer material de electrodo comprende ITO y/o el segundo electrodo comprende plata. Normalmente, el primer material de electrodo comprende ITO y el segundo electrodo comprende plata.

En lugar de que la región fotoactiva de acuerdo con la invención comprenda una capa de perovskita sin porosidad abierta que esté en tándem con una región fotoactiva de silicio, ésta puede estar en combinación con una región fotoactiva de película delgada. Por ejemplo, el dispositivo optoelectrónico puede comprender las siguientes regiones en el siguiente orden:

- I. un primer electrodo;
- II. una primera región fotoactiva como se define en cualquier parte anteriormente de la presente memoria;
- III. una segunda región fotoactiva que comprende una capa de un material semiconductor; y
- IV. un segundo electrodo;

en el que el material semiconductor comprende una capa de sulfuro de cobre-zinc-estaño, selenuro de cobre-zinc-estaño, sulfuro-selenuro de cobre-zinc-estaño, selenuro de cobre-indio-galio, diselenuro de cobre-indio-galio o selenuro de cobre-indio. La capa de un material semiconductor puede ser una película delgada de un material semiconductor.

En una realización, el dispositivo optoelectrónico comprende las siguientes regiones en el siguiente orden:

- I. un primer electrodo;
- II. una primera región fotoactiva como se define anteriormente en la presente memoria;
- III. una capa de un óxido conductor transparente;
- IV. una capa (D) de un semiconductor de tipo n;
- V. una capa de sulfuro de cobre-zinc-estaño, selenuro de cobre-zinc-estaño, sulfuro-selenuro de cobre-zinc-estaño, selenuro de cobre-indio-galio, diselenuro de cobre-indio-galio o selenuro de cobre-indio; y
- VI. un segundo electrodo.

Por ejemplo, el dispositivo optoelectrónico comprende las siguientes regiones en el siguiente orden:

- I. un primer electrodo;
- II. una primera región;
- III. una capa de semiconductor de perovskita sin porosidad abierta;
- IV. una tercera región;
- V. una capa de un óxido conductor transparente;
- VI. una capa (D) de un semiconductor de tipo n;
- VII. una capa de sulfuro de cobre-zinc-estaño, selenuro de cobre-zinc-estaño, sulfuro-selenuro de cobre-zinc-estaño, selenuro de cobre-indio-galio, diselenuro de cobre-indio-galio o selenuro de cobre-indio; y
- VIII. un segundo electrodo;

en el que la primera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n y la tercera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; o la primera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p y la tercera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n.

La capa (D) de un semiconductor de tipo n puede comprender cualquier semiconductor de óxido de metal o de calcogenuro. Frecuentemente, la capa (D) de un semiconductor de tipo n comprende sulfuro de cadmio.

Normalmente, en el dispositivo en tándem que comprende una película delgada de un semiconductor, la primera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n y la tercera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p. La región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n puede ser como se define en cualquier parte de la presente memoria y/o la región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p puede ser como se define en cualquier parte de la presente memoria.

El primer electrodo y/o el segundo electrodo pueden ser como se definió anteriormente. Normalmente, el primer electrodo comprende un óxido conductor transparente y/o el segundo electrodo comprende un metal. Frecuentemente, el primer electrodo comprende un óxido conductor transparente y el segundo electrodo comprende un metal. Normalmente, el primer electrodo comprende ITO y/o el segundo electrodo comprende tungsteno, o el primer electrodo comprende ITO y el segundo electrodo comprende tungsteno.

El dispositivo optoelectrónico de la invención puede ser un dispositivo fotovoltaico; un fotodiodo; un fototransistor; un fotomultiplicador; una fotorresistencia; un fotodetector; un detector sensible a la luz; triodo de estado sólido; un electrodo de batería; un dispositivo emisor de luz; un diodo emisor de luz; un transistor; una celda solar; un láser; o un láser de inyección de diodo.

En una realización preferida, el dispositivo optoelectrónico de la invención es un dispositivo fotovoltaico, por ejemplo, una celda solar.

El dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la invención puede ser una celda solar.

En otra realización preferida, el dispositivo optoelectrónico de la invención es un dispositivo emisor de luz, por ejemplo, un diodo emisor de luz.

Los compuestos de perovskita empleados en el dispositivo optoelectrónico de la invención, en dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, y/o en dicha primera capa, pueden producirse mediante un proceso que comprende mezclar:

- (a) un primer compuesto que comprende (i) un primer catión y (ii) un primer anión; con
- (b) un segundo compuesto que comprende (i) un segundo catión y (ii) un segundo anión; en el que:

el primer y segundo cationes son como se definen en la presente memoria para la perovskita; y el primer y segundo aniones pueden ser aniones iguales o diferentes.

Las perovskitas que comprenden al menos un anión seleccionado de aniones halogenuro y aniones calcogenuro, pueden producirse, por ejemplo, mediante un proceso que comprende mezclar:

- (a) un primer compuesto que comprende (i) un primer catión y (ii) un primer anión; con
- (b) un segundo compuesto que comprende (i) un segundo catión y (ii) un segundo anión; en el que:

el primer y segundo cationes son como se definen en la presente memoria para la perovskita; y el primero y segundo aniones pueden ser aniones iguales o diferentes seleccionados de aniones halogenuro y aniones calcogenuro.

Normalmente, el primero y segundo aniones son aniones diferentes. Más normalmente, el primero y segundo aniones son aniones diferentes seleccionados de aniones halogenuro.

La perovskita producida por el proceso puede comprender otros cationes o aniones adicionales. Por ejemplo, la perovskita puede comprender dos, tres o cuatro cationes diferentes, o dos, tres de cuatro aniones diferentes. El proceso para producir la perovskita puede comprender, por lo tanto, mezclar compuestos adicionales que comprenden un catión adicional o un anión adicional. Adicional o de modo alternativo, el proceso para producir la perovskita puede comprender mezclar (a) y (b) con: (c) un tercer compuesto que comprende (i) el primer catión y (ii) el segundo anión; o (d) un cuarto compuesto que comprende (i) el segundo catión y (ii) el primer anión.

Normalmente, en el proceso para producir la perovskita, el segundo catión en la perovskita de aniones mezclados es un catión metálico. Más normalmente, el segundo catión es un catión metálico divalente. Por ejemplo, el segundo catión puede seleccionarse de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . Habitualmente, el segundo catión se selecciona de Sn^{2+} y Pb^{2+} .

Frecuentemente, en el proceso para producir la perovskita, el primer catión en la perovskita de aniones mezclados es un catión orgánico.

Normalmente, el catión orgánico tiene la fórmula $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$, en la que

R₁ es hidrógeno, o alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;
 R₂ es hidrógeno, o alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;
 R₃ es hidrógeno, o alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; y
 R₄ es hidrógeno, o alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido.

5 Principalmente, en el catión orgánico, R₁ es hidrógeno, metilo o etilo, R₂ es hidrógeno, metilo o etilo, R₃ es hidrógeno, metilo o etilo, y R₄ es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo R₁ puede ser hidrógeno o metilo, R₂ puede ser hidrógeno o metilo, R₃ puede ser hidrógeno o metilo, y R₄ puede ser hidrógeno o metilo.

10 De modo alternativo, el catión orgánico puede tener la fórmula (R₅NH₃)⁺, en la que: R₅ es hidrógeno, o alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido. Por ejemplo, R₅ puede ser metilo o etilo. Normalmente, R₅ es metilo.

De modo alternativo, el catión orgánico puede tener la fórmula (R₅R₆N=CH-NR₇R₈)⁺, en la que: R₅ es hidrógeno, o alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; R₆ es hidrógeno, o alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; R₇ es hidrógeno, o alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; y R₈ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido.

20 Normalmente, R₅ en el catión (R₅R₆N=CH-NR₇R₈)⁺ es hidrógeno, metilo o etilo, R₆ es hidrógeno, metilo o etilo, R₇ es hidrógeno, metilo o etilo, y R₈ es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo R₅ puede ser hidrógeno o metilo, R₆ puede ser hidrógeno o metilo, R₇ puede ser hidrógeno o metilo, y R₈ puede ser hidrógeno o metilo.

El catión orgánico puede tener, por ejemplo, la fórmula (H₂N=CH-NH₂)⁺.

25 En el proceso para producir la perovskita, la perovskita es habitualmente una perovskita de halogenuros mezclados, en la que dichos dos o más aniones diferentes son dos o más aniones halogenuro diferentes.

Normalmente, en el proceso para producir la perovskita, la perovskita es un compuesto de perovskita de fórmula (I):

30
$$[A][B][X]_3 \quad (I)$$

en la que:

35 [A] es al menos un catión orgánico;
 [B] es al menos un catión metálico; y
 [X] es dichos dos o más aniones diferentes; y

comprendiendo el proceso mezclar:

40 (a) un primer compuesto que comprende (i) un catión metálico y (ii) un primer anión; con
 (b) un segundo compuesto que comprende (i) un catión orgánico y (ii) un segundo anión;

en el que:

45 el primer y segundo aniones son aniones diferentes seleccionados de aniones halogenuro o aniones calcogenuro.

La perovskita de la fórmula (I) puede, por ejemplo, comprender uno, dos, tres o cuatro cationes metálicos diferentes, normalmente uno o dos cationes metálicos diferentes. La perovskita de fórmula (I) puede comprender, por ejemplo, uno, dos, tres o cuatro cationes orgánicos diferentes, normalmente uno o dos cationes orgánicos diferentes. La perovskita de fórmula (I) puede, por ejemplo, comprender dos, tres o cuatro aniones diferentes, normalmente dos o tres aniones diferentes. El proceso puede, por lo tanto, comprender mezclar compuestos adicionales que comprenden un catión y un anión.

Normalmente, [X] es dos o más aniones halogenuros diferentes. El primer y segundo aniones son normalmente aniones halogenuro. De modo alternativo [X] puede ser tres iones halogenuro diferentes. Por lo tanto, el proceso puede comprender mezclar un tercer compuesto con el primer y segundo compuesto, en el que el tercer compuesto comprende (i) un catión y (ii) un tercer anión halogenuro, donde el tercer anión es un anión halogenuro diferente del primer y segundo aniones halogenuro.

60 Frecuentemente, en el proceso para producir la perovskita, la perovskita es un compuesto de perovskita de fórmula (IA):

$$AB[X]_3 \quad (IA)$$

en la que:

65 A es un catión orgánico;

B es un catión metálico; y
[X] es dichos dos o más aniones diferentes,

comprendiendo el proceso mezclar:

5

- (a) un primer compuesto que comprende (i) un catión metálico y (ii) un primer anión halogenuro; con
- (b) un segundo compuesto que comprende (i) un catión orgánico y (ii) un segundo anión halogenuro:

en el que:

10 el primero y segundo aniones halogenuro son aniones halogenuro diferentes.

Normalmente, [X] es dos o más aniones halogenuro diferentes. Preferiblemente, [X] es dos o tres aniones halogenuro diferentes. Más preferiblemente, [X] es dos aniones halogenuro diferentes. En otra realización [X] son tres aniones halogenuro diferentes.

15

Normalmente, en el proceso para producir la perovskita, la perovskita es un compuesto de perovskita de fórmula (II):



20 en la que:

A es un catión orgánico;

B es un catión metálico;

X es un primer anión halogenuro;

25 X' es un segundo anión halogenuro que es diferente del primer anión halogenuro; y
y es de 0,05 a 2,95; y

comprendiendo el proceso mezclar:

30 (a) un primer compuesto que comprende (i) un catión metálico y (ii) X; con

(b) un segundo compuesto que comprende (i) un catión orgánico y (ii) X':

en el que la relación de X a X' en la mezcla es igual a (3-y): y.

35 Con el fin de lograr dicha relación de X a X' igual a (3-y): y, el proceso puede comprender mezclar un compuesto adicional con el primer y segundo compuestos. Por ejemplo, el proceso puede comprender mezclar un tercer compuesto con el primer y segundo compuestos, en el que el tercer compuesto comprende (i) el catión metálico y (ii) X' de modo alternativo, el proceso puede comprender mezclar un tercer compuesto con el primer y segundo compuestos, en el que el tercer compuesto comprende (i) el catión orgánico y (ii) X.

40

Normalmente, y es de 0,5 a 2,5, por ejemplo de 0,75 a 2,25. Normalmente, y es de 1 a 2.

Normalmente, en el proceso para producir la perovskita, el primer compuesto es BX_2 y el segundo compuesto es AX' .

45

Frecuentemente, el segundo compuesto se produce haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (R_5NH_2) , en la que: R_5 es hidrógeno, o alquilo C_1 - C_{20} no sustituido o sustituido, con un compuesto de fórmula HX' . Normalmente, R_5 puede ser metilo o etilo, frecuentemente R_5 es metilo.

50 Normalmente, el compuesto de fórmula (R_5NH_2) y el compuesto de fórmula HX' se hacen reaccionar en una relación molar de 1:1. Frecuentemente, la reacción tiene lugar en atmósfera de nitrógeno y generalmente en etanol anhidro. Normalmente, el etanol anhidro es aproximadamente 200 proof. Más normalmente de 15 a 30 ml del compuesto de fórmula (R_5NH_2) reacciona con aproximadamente 15 a 15 ml de HX' , generalmente bajo atmósfera de nitrógeno en 50 a 150 ml de etanol anhidro. El proceso también puede comprender una etapa de recuperar dicha perovskita de aniones mezclados. Un evaporador rotatorio se usa frecuentemente para extraer el AX' cristalino.

55

Normalmente, la etapa de mezclar el primer y segundo compuestos es una etapa de disolver el primer y segundo compuestos en un disolvente. El primer y segundo compuestos se pueden disolver en una proporción de 1:20 a 20:1, normalmente una relación de 1: 1. Normalmente, el disolvente es dimetilformamida (DMF) o agua. Cuando el catión metálico es Pb^{2+} el disolvente es habitualmente dimetilformamida. Cuando el catión metálico es Sn^{2+} el disolvente es habitualmente agua. El uso de DMF o agua como disolvente es ventajoso ya que estos disolventes no son muy volátiles.

60

La capa semiconductor de perovskita en los dispositivos de la invención se puede preparar por procesamiento en solución o por evaporación en vacío. La reducción de la temperatura de procesamiento es importante para reducir el costo de fabricación, permitiendo el procesamiento en sustratos de plástico y el procesamiento sobre otras capas

65

para permitir la producción de celdas solares en tandem y de múltiples uniones. Aquí, los inventores demuestran que los dispositivos de la invención pueden operar con todas las capas procesadas a baja temperatura, incluido el andamio procesable en solución.

- 5 La invención proporciona un proceso para producir un dispositivo optoelectrónico que comprende una región fotoactiva, cuya región fotoactiva comprende:

10 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, dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:
una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, en donde dicha perovskita comprende una estructura cristalina tridimensional,

15 proceso que comprende:

- (a) proporcionar una primera región;
(b) disponer una segunda región en la primera región, cuya segunda región comprende una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, en donde dicha perovskita comprende una estructura cristalina tridimensional; y
20 (c) disponer una tercera región en la segunda región,

en el que:

25 la primera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n y la tercera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; o
la primera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p y la tercera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n.

30 Frecuentemente, la primera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n y la tercera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p.

En el proceso de la invención, la región de tipo n, la capa de tipo n, la región de tipo p y la capa de tipo p pueden ser como se define más adelante en la presente memoria para el dispositivo optoelectrónico de la invención. Además, la capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, y el semiconductor de perovskita en sí, puede ser como se define más adelante anteriormente.

En una realización del proceso de la invención, la etapa (b), de disponer la segunda región sobre la primera región, comprende:
40 producir una capa sólida de la perovskita en la primera región por deposición de vapor.

En esta realización, la etapa de producir una capa sólida por deposición de vapor comprende normalmente:

- (i) exponer la primera región a vapor, vapor que comprende dicha perovskita o uno o más reactantes para producir dicha perovskita; y
45 (ii) permitir la deposición del vapor sobre la primera región, para producir una capa sólida de dicha perovskita sobre la misma.

La perovskita en el vapor puede ser cualquiera de las perovskitas descritas anteriormente en la presente memoria para el dispositivo optoelectrónico de la invención, y es normalmente una perovskita de fórmula (I), (IA) o (II) como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

El uno o más reactantes para producir dicha perovskita puede comprender los tipos de reactantes descritos anteriormente para el proceso para sintetizar los compuestos de perovskita.

55 Por lo tanto, el uno o más reactantes pueden comprender:

- (a) un primer compuesto que comprende (i) un primer catión y (ii) un primer anión; y
(b) un segundo compuesto que comprende (i) un segundo catión y (ii) un segundo anión, como se define anteriormente en la presente memoria, para el proceso para producir los compuestos de perovskita empleados en el dispositivo optoelectrónico de la invención.

Más particularmente, el uno o más reactantes pueden comprender:

- 65 (a) un primer compuesto que comprende (i) un catión metálico y (ii) un primer anión; con
(b) un segundo compuesto que comprende (i) un catión orgánico y (ii) un segundo anión;

en el que el primer y segundo aniones son aniones diferentes seleccionados entre aniones halogenuro o aniones calcogenuro, como se define anteriormente en la presente memoria para el proceso para producir los compuestos de perovskita empleados en el dispositivo optoelectrónico de la invención.

5 Por ejemplo, el uno o más reactantes pueden comprender:

- (a) un primer compuesto que comprende (i) un catión metálico y (ii) un primer anión halogenuro; con
- (b) un segundo compuesto que comprende (i) un catión orgánico y (ii) un segundo anión halogenuro; en el que el primer y segundo aniones halogenuro son aniones halogenuro diferentes, como se define anteriormente en la

Por ejemplo, cuando la perovskita que se deposita es $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, el uno o más reactantes normalmente comprenden (a) PbI_2 , y (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$.

El proceso generalmente comprende además producir el vapor en primer lugar evaporando dicha perovskita o evaporando dicho uno o más reactantes para producir dicha perovskita. En esta etapa, la perovskita o el uno o más reactantes para producir la perovskita se transfieren normalmente a una cámara de evaporación que se evacua posteriormente. La perovskita o el uno o más reactantes normalmente se calientan a continuación para producir la perovskita.

La primera región se expone al vapor resultante y de este modo se deposita para producir una capa sólida de dicha perovskita sobre la misma. Si se usan reactantes, estos reaccionan juntos in situ para producir la perovskita en la primera región.

Normalmente, se permite que la deposición de vapor continúe hasta que la capa sólida de perovskita tenga un grosor deseado, por ejemplo, un grosor de 10 nm a 100 μm , o más normalmente de 10 nm a 10 μm . Preferiblemente, se permite que la deposición de vapor continúe hasta que la capa sólida de perovskita tenga un grosor de 50 nm a 1000 nm, o por ejemplo de 100 nm a 700 nm. Por ejemplo, la deposición puede continuarse hasta que aproximadamente 100 nm a 300 nm del polvo se deposite en la primera región.

La deposición de vapor puede continuar hasta que la capa sólida de la perovskita tenga un grosor de al menos 100 nm. Normalmente, por ejemplo, continúa hasta que la capa sólida de la perovskita tiene un grosor de 100 nm a 100 μm , o por ejemplo de 100 nm a 700 nm.

Los inventores han encontrado que un proceso de deposición de vapor de doble fuente permite que se depositen capas uniformes de la perovskita. La deposición de vapor es una de las formas más comunes en la fabricación a gran escala para depositar películas delgadas de grosor controlado y convencionalmente se refiere a la deposición de películas delgadas mediante la condensación de una forma vaporizada del material de película deseado sobre una superficie en vacío. Los métodos de deposición de perovskita inorgánica han sido bien investigados, como la deposición por láser pulsado y la deposición en solución química. La perovskita inorgánica-orgánica híbrida, tal como $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ o $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$, se han evaporado con éxito a través de la deposición térmica de una sola fuente. Sin embargo, dado que los métodos de deposición de la perovskita inorgánica-orgánica híbrida se mencionaron raramente debido a la diferencia significativa en las propiedades físicas y químicas entre los materiales inorgánicos y orgánicos, se ha aplicado la deposición térmica de doble fuente para evaporar la fuente orgánica y la fuente inorgánica simultáneamente pero con control independiente (V. K. Dwivedi, J. J. Baumberg, and G. V. Prakash, "Direct deposition of inorganic-organic hybrid semiconductors and their template-assisted microstructures", Materials Chemistry and Physics, vol. 137, no. 3, pp. 941-946, Jan. 2013). Recientemente, se sugirió la deposición electroquímica asistida por molde para obtener una nueva clase de perovskita híbrida $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ en estructuras de pozos cuánticos múltiples con fuerte emisión de excitones. También se ha sugerido que estos materiales pueden ser gravados directamente en estructuras fotónicas 2D que podrían ser muy útiles en dispositivos fotovoltaicos. La deposición de materiales híbridos de perovskita orgánico-inorgánico siempre es un desafío, porque la mayoría de los materiales orgánicos son muy volátiles y se descomponen fácilmente, y esto hace que el control del proceso de deposición sea más complicado.

En una realización, la etapa (b) de disponer la segunda región en la primera región comprende: producir una capa sólida de la perovskita por deposición de vapor, en la que la deposición de vapor es una deposición de vapor de doble fuente.

La expresión "deposición de vapor de doble fuente", como se usa en la presente memoria, se refiere a un proceso de deposición de vapor en el que el vapor que se deposita sobre un sustrato comprende dos o más componentes que se originan a partir de dos fuentes distintas. Normalmente, una primera fuente producirá un vapor que comprende un primer componente y una segunda fuente producirá un vapor que comprende un segundo componente. La deposición de vapor de doble fuente también puede extenderse para incluir la deposición de vapor de tres y cuatro fuentes, aunque normalmente es preferible la deposición de doble fuente.

En una realización, la etapa (b) de disponer la segunda región en la primera región comprende:

- (i) exponer la primera región a vapor, vapor que comprende dos reactantes para producir dicha perovskita; y
- (ii) permitir la deposición del vapor sobre la primera región, para producir una capa sólida de dicha perovskita sobre la misma;

en la que (i) comprende además producir dicho vapor que comprende dos reactivos para producir dicha perovskita evaporando un primer reactante de una primera fuente y evaporando un segundo reactante de una segunda fuente.

Los reactantes pueden ser como se definen en la presente memoria para la producción de una perovskita. El vapor puede comprender de modo alternativo tres o más reactivos. Las dos fuentes se colocan normalmente a la misma distancia de la primera región, frecuentemente de 10 a 40 cm.

Frecuentemente, el primer reactante comprende un primer compuesto que comprende (i) un primer catión y (ii) un primer anión; y el segundo reactante comprende un segundo compuesto que comprende (i) un segundo catión y (ii) un segundo anión. En algunos casos, el primer catión aquí será un catión metálico. En algunos casos, el segundo catión aquí será un catión orgánico. Por consiguiente, el primer reactante puede comprender un primer compuesto que comprende (i) un catión metálico y (ii) un primer anión; y el segundo reactante puede comprender un segundo compuesto que comprende (i) un catión orgánico y (ii) un segundo anión. Preferiblemente, el catión metálico es un catión metálico divalente. Por ejemplo, el catión metálico puede ser un catión seleccionado de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . De estos cationes, es preferible que el catión metálico divalente sea Pb^{2+} o Sn^{2+} .

Frecuentemente, el catión orgánico tiene la fórmula $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$, en la que:

- R_1 es hidrógeno, o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;
- R_2 es hidrógeno, o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido;
- R_3 es hidrógeno, o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; y
- R_4 es hidrógeno, o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido.

El catión orgánico puede ser como se define en cualquier parte de la presente memoria. Frecuentemente, el catión orgánico tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$, en la que: R_5 es hidrógeno, o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido. Por ejemplo, el catión orgánico tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$, en la que: R_5 es metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo o etilo. En algunos casos, el catión orgánico puede ser un catión metilamonio.

De modo alternativo, el catión orgánico tiene la fórmula $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$, en la que:

R_5 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; R_6 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; R_7 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido; y R_8 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido o arilo no sustituido o sustituido.

Normalmente, R_5 en el catión $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ es hidrógeno, metilo o etilo, R_6 es hidrógeno, metilo o etilo, R_7 es hidrógeno, metilo o etilo, y R_8 es hidrógeno, metilo o etilo. Por ejemplo R_5 puede ser hidrógeno o metilo, R_6 puede ser hidrógeno o metilo, R_7 puede ser hidrógeno o metilo, y R_8 Puede ser hidrógeno o metilo.

El catión orgánico puede tener, por ejemplo, la fórmula $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$.

El primer y segundo aniones pueden ser cualquier anión, pero normalmente se seleccionan entre iones halogenuro (por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro) o iones calcogenuro (por ejemplo, sulfuro, selenuro y telururo).

Frecuentemente, la perovskita será una perovskita de mezcla de halogenuros o de mezcla de calcogenuros, y el primer y segundo aniones son aniones diferentes seleccionados entre iones halogenuro o iones calcogenuro. Preferiblemente, el primer y segundo aniones son aniones halogenuro. Normalmente, el primer y segundo aniones son aniones diferentes seleccionados de aniones halogenuro. Por ejemplo, el primer anión y el segundo anión pueden ser uno de los siguientes pares como (primer anión:segundo anión): (fluoruro:cloruro), (cloruro:fluoruro), (fluoruro:bromuro), (bromuro:fluoruro), (fluoruro:yoduro), (yoduro:fluoruro), (cloruro:bromuro), (bromuro:cloruro), (cloruro:yoduro), (yoduro:cloruro), (bromuro:yoduro) o (yoduro:bromuro).

En algunas realizaciones, el primer reactante comprenderá un dihalogenuro metálico, y el segundo reactante comprenderá una sal de halogenuro de un ácido orgánico. Por ejemplo, el primer reactante puede comprender un primer compuesto que es BX_2 y el segundo reactante puede comprender un segundo compuesto que es AX' , en la que B es un primer catión, X es un primer anión, A es un segundo catión y X' es un segundo anión. Cada uno de los cationes y aniones puede ser como se definió anteriormente. Ocasionalmente, el primer reactante comprende un primer compuesto que es BX_2 y el segundo reactante comprende un segundo compuesto que es AX' , en el que

- B es un catión seleccionado de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} ,
- X es un anión seleccionado de F^- , Cl^- , Br^- y I^- ,

A es un catión de fórmula $(R_5NH_3)^+$, en la que: R_5 es hidrógeno, o alquilo C_1-C_{20} no sustituido o sustituido,
 X' es un anión seleccionado de F^- , Cl^- , Br^- y I^- , y
 X y X' son aniones diferentes.

- 5 El primer reactante puede comprender halogenuro de plomo o halogenuro de estaño y el segundo reactante puede comprender halogenuro de metilamonio o halogenuro de etilamonio, en el que el ion halogenuro en el primer reactante y el segundo reactante son diferentes. Frecuentemente, el primer reactante comprende fluoruro de estaño y el segundo reactante comprende cloruro de metilamonio, bromuro de metilamonio o yoduro de metilamonio;
- 10 el primer reactante comprende cloruro de plomo o cloruro de estaño y el segundo reactante comprende bromuro de metilamonio o yoduro de metilamonio;
 el primer reactante comprende bromuro de plomo o bromuro de estaño y el segundo reactante comprende cloruro de metilamonio o yoduro de metilamonio; o
 el primer reactante comprende yoduro de plomo o bromuro de estaño y el segundo reactante comprende cloruro de metilamonio o bromuro de metilamonio.
- 15

Preferiblemente, el primer reactante comprende cloruro de plomo y el segundo reactante comprende yoduro de metilamonio.

- 20 Estos pares de compuestos también se aplican a otros métodos de deposición de una perovskita, p. ej. deposición en solución.

- De modo alternativo, A puede ser un catión monovalente inorgánico. Por ejemplo, A puede ser un catión de un metal del grupo 1 tal como Cs^+ . Si A es inorgánico, los dos aniones halogenuro en cada reactivo pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, el primer reactante puede comprender un primer compuesto BX_2 , y el segundo reactante puede comprender un segundo compuesto que es AX , en el que
- 25

- B es un catión seleccionado de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} ,
 X es un anión seleccionado de F^- , Cl^- , Br^- e I^- ,
 30 A es Cs^+ ,
 X' es un anión seleccionado de F^- , Cl^- , Br^- e I^- , y
 X y X' son iguales o diferentes.

- La deposición de vapor doble utilizando estos reactantes puede producir capas de perovskita de fórmula (IB) como se definió anteriormente, por ejemplo, $CsSnBr_3$. De modo alternativo, se puede producir $CsSnBr_{3-y}I_y$ (donde y es como se define en la fórmula II anterior).
- 35

- La deposición de vapor doble permite controlar la velocidad de evaporación (aquí dada en ångströms por segundo) de cada componente, lo que lleva a una deposición más controlada. Normalmente, la velocidad de evaporación del primer reactante (que comprende opcionalmente un catión metálico) es de 0,1 a 10 Å/s, o de 0,1 a 5 Å/s y la velocidad de evaporación del segundo reactante (que comprende opcionalmente un catión orgánico) es de 1 a 20 Å/s o de 1 a 10 Å/s. La cantidad de perovskita dispuesta puede controlarse cambiando la cantidad de tiempo durante el cual se efectúa la deposición. Por lo general, la deposición de vapor (ya sea en casos de fuente única o doble) puede realizarse de 5 a 60 minutos o de 20 a 40 minutos. El tiempo de deposición dependerá de la velocidad de evaporación utilizada. A menudo, es preferible un exceso del segundo componente, y la relación molar entre el primer reactante y el segundo reactante depositado puede ser de 1:1 a 1:16, o de 1:4 a 1:16. La deposición de vapor puede detenerse cuando se obtiene el grosor de capa deseado.
- 40
- 45

- La deposición de vapor se realiza generalmente en una cámara con una presión de menos de 10^{-4} mbar, por ejemplo, menos de 10^{-5} mbar. La etapa de disponer la segunda región en la primera región mediante deposición de vapor comprende además: (iii) calentar la capa sólida de la perovskita así producida.
- 50

- La etapa de calentar la capa sólida de la perovskita comprende generalmente calentar la capa sólida de la perovskita en una atmósfera inerte. Normalmente, la temperatura a la que se calienta la capa sólida de la perovskita no excede los 150 °C. Por lo tanto, la capa sólida de la perovskita se puede calentar a una temperatura de 30 °C a 150 °C, y preferiblemente se calienta a una temperatura de 40 °C a 110 °C. La capa sólida de la perovskita puede calentarse a dicha temperatura hasta que tenga las propiedades semiconductoras deseadas. Normalmente, la capa sólida de la perovskita se calienta durante al menos 30 minutos, preferiblemente durante al menos 1 hora. En algunas realizaciones, la capa sólida de la perovskita se calienta hasta que se obtienen las propiedades semiconductoras deseadas, las cuales se pueden medir por métodos rutinarios para medir la conductividad y la resistividad. La capa sólida de la perovskita se calienta en algunos casos hasta que se observa un cambio de color, donde el cambio de color indica que se obtienen las propiedades semiconductoras deseadas. En el caso de la perovskita $CH_3NH_3PbI_2Cl$, el cambio de color es normalmente de amarillo a marrón.
- 55
- 60

- La segunda región puede disponerse sobre la primera región mediante un método que comprende disponer una capa sólida de un primer compuesto (un primer precursor de perovskita) sobre la primera región, y luego tratar la
- 65

capa dispuesta con una solución de un segundo compuesto (un segundo precursor de perovskita). Este puede ser denominado como el "método de dos etapas". La capa sólida de un primer precursor de perovskita puede disponerse por deposición al vacío. Esta capa sólida se trata luego con una solución de un segundo precursor de perovskita. El segundo precursor en la solución reacciona entonces con la capa sólida existente del primer precursor de perovskita para producir una capa sólida de la perovskita. La capa sólida de una primera solución de precursor de perovskita puede tratarse con una solución que comprende el segundo precursor de perovskita, por ejemplo sumergiendo la capa sólida de un primer precursor de perovskita en una solución que comprende el segundo precursor de perovskita. La capa sólida de un primer precursor de perovskita también puede tratarse disponiendo la solución que comprende el segundo precursor de perovskita sobre la capa sólida del primer precursor de perovskita.

El primer precursor de perovskita es un primer compuesto que comprende (i) un primer catión y (ii) un primer anión y el segundo precursor de perovskita es un segundo compuesto que comprende (i) un segundo catión y (ii) un segundo anión. El primer y segundo cationes son generalmente como se definen en la presente memoria para la perovskita, y el primer y segundo aniones pueden ser iguales o diferentes y pueden ser como se definen en la presente memoria para el primer y segundo aniones.

En una realización, la etapa de (b) disponer la segunda región sobre la primera región comprende:

(i) exponer la primera región a vapor, vapor que comprende un primer compuesto precursor de perovskita, y permitir la deposición del vapor sobre la primera región, para producir una capa sólida del primer compuesto precursor de perovskita sobre la misma; y

(ii) tratar la capa sólida resultante del primer compuesto precursor de perovskita con una solución que comprende un segundo compuesto precursor de perovskita y, de este modo, hacer reaccionar el primer y segundo compuestos precursores de perovskita para producir dicha capa del semiconductor de perovskita sin porosidad abierta,

en el que

el primer compuesto precursor de perovskita comprende (i) un primer catión y (ii) un primer anión y el segundo compuesto precursor de perovskita comprende (i) un segundo catión y (ii) un segundo anión.

El primer catión, el primer anión, el segundo catión y el segundo anión pueden ser como se describen en cualquier parte de la presente memoria para la perovskita.

En algunos casos, el primer catión aquí será un catión metálico. En algunos casos, el segundo catión aquí será un catión orgánico. Por consiguiente, el primer compuesto puede comprender (i) un catión metálico y (ii) un primer anión; y el segundo compuesto puede comprender (i) un catión orgánico y (ii) un segundo anión. Preferiblemente, el catión metálico es un catión metálico divalente. Por ejemplo, el catión metálico puede ser un catión seleccionado de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} . De estos cationes, es preferible que el catión metálico divalente sea Pb^{2+} o Sn^{2+} .

El primer y segundo aniones, que pueden ser iguales o diferentes, pueden ser cualquier anión, pero normalmente se seleccionan entre iones halogenuro (por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro) o iones calcogenuro (por ejemplo, sulfuro, selenuro y telururo).

Frecuentemente, la perovskita producida será una perovskita de mezcla de halogenuros o de mezcla de calcogenuros, y el primer y segundo aniones son aniones diferentes seleccionados entre iones halogenuro o iones calcogenuro.

Preferiblemente, el primer y segundo aniones son aniones halogenuro. Normalmente, el primer y segundo aniones son aniones diferentes seleccionados de aniones halogenuro. Por ejemplo, el primer anión y el segundo anión pueden ser uno de los siguientes pares como (primer anión:segundo anión): (fluoruro:cloruro), (cloruro:fluoruro), (fluoruro:bromuro), (bromuro:fluoruro), (fluoruro:yoduro), (yoduro:fluoruro), (cloruro:bromuro), (bromuro:cloruro), (cloruro:yoduro), (yoduro:cloruro), (bromuro:yoduro) o (yoduro:bromuro).

El catión orgánico se puede seleccionar de $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$, $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$, o $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ en la que R_1 a R_8 puede ser como se define anteriormente.

Frecuentemente, el primer compuesto tiene la fórmula BX_2 y el segundo compuesto tiene la fórmula AX' , en la que

B es un catión seleccionado de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} ,

X es un anión seleccionado de F^- , Cl^- , Br^- y I^- , y

A es un catión de fórmula $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$, en la que R_5 es hidrógeno, o alquilo C_1 - C_{20} no sustituido o sustituido,

X' es un anión seleccionado de F^- , Cl^- , Br^- y I^- , y

X y X' son aniones iguales o diferentes.

Frecuentemente, el primer compuesto precursor de perovskita se puede seleccionar entre fluoruro de plomo, cloruro

de plomo, bromuro de plomo, yoduro de plomo, fluoruro de estaño, cloruro de estaño, bromuro de estaño o yoduro de estaño. Normalmente, es cloruro de plomo o yoduro de plomo. Frecuentemente, el segundo compuesto precursor de perovskita se selecciona de fluoruro de metilamonio, cloruro de metilamonio, bromuro de metilamonio, yoduro de metilamonio, fluoruro de etilamonio, cloruro de etilamonio, bromuro de etilamonio o yoduro de etilamonio.

5 Normalmente, es yoduro de metilamonio.

Normalmente, se permite que la deposición de vapor del primer compuesto precursor de perovskita continúe hasta que la capa sólida del primer compuesto tenga un grosor deseado, por ejemplo un grosor de 10 nm a 100 μm , o más normalmente de 10 nm a 10 μm . Preferiblemente, se permite que la deposición de vapor continúe hasta que la capa

10 sólida del primer compuesto tenga un grosor de 50 nm a 1000 nm, o por ejemplo de 100 nm a 700 nm. Por ejemplo, la deposición puede continuarse hasta que aproximadamente 100 nm a 300 nm del primer compuesto se deposite en la primera región.

La deposición de vapor puede continuar hasta que la capa sólida del primer compuesto precursor de perovskita

15 tenga un grosor de 100 nm a 100 μm o de 100 nm a 700 nm.

La velocidad de evaporación del primer compuesto puede ser de 0,1 a 10 $\text{\AA}/\text{s}$, o de 1 a 5 $\text{\AA}/\text{s}$. La deposición de vapor se realiza generalmente en una cámara con una presión de menos de 10^{-4} mbar, por ejemplo, menos de 10^{-5} mbar. La temperatura a la cual se evapora el primer compuesto puede ser de 200 $^{\circ}\text{C}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$, o de 250 $^{\circ}\text{C}$ a 350

20 $^{\circ}\text{C}$.

Normalmente, la etapa (iii) de exponer la capa sólida resultante del primer compuesto a una solución que comprende un segundo compuesto para permitir la formación de la segunda región comprende sumergir el sustrato que comprende la capa sólida del primer compuesto en la solución que comprende el segundo compuesto durante un

25 tiempo suficiente para formar la segunda región, es decir, la capa de perovskita semiconductora sin porosidad abierta. La etapa (iii) puede comprender sumergir el sustrato que comprende la capa sólida del primer compuesto en la solución que comprende el segundo compuesto durante 1 a 60 minutos, o de 5 a 15 minutos. Sumergir el sustrato que comprende la capa sólida del primer compuesto en la solución que comprende el segundo compuesto puede denominarse recubrimiento por inmersión.

La solución que comprende el segundo compuesto precursor de perovskita comprende un disolvente y el segundo compuesto. El disolvente puede ser cualquier disolvente definido en la presente memoria. El disolvente puede ser dimetilformamida, etanol o isopropanol. El disolvente puede ser isopropanol. La concentración del segundo

35 compuesto en el disolvente puede ser de 5 a 50 mg/ml o de 10 a 30 mg/ml.

Después de exponer la capa sólida resultante del primer compuesto precursor de perovskita a una solución que comprende un segundo compuesto para permitir la formación de la segunda región (por ejemplo, mediante recubrimiento por inmersión), el sustrato puede ser recocido. Por ejemplo, el sustrato se puede calentar a una

40 temperatura de 80 $^{\circ}\text{C}$ a 200 $^{\circ}\text{C}$ o de 100 $^{\circ}\text{C}$ a 150 $^{\circ}\text{C}$. Los sustratos se pueden calentar de 1 a 60 minutos, o de 5 a 15 minutos. Los sustratos pueden ser recocidos en una atmósfera de nitrógeno.

Se pueden usar métodos de deposición en solución para disponer la segunda región sobre la primera región. Por lo tanto, en algunas realizaciones, la etapa de (b) disponer la segunda región sobre la primera región comprende:

- 45 (i) disponer una o más soluciones precursoras en la primera región, comprendiendo una o más soluciones precursoras: dicha perovskita disuelta en un disolvente, o uno o más reactantes para producir dicha perovskita disuelta en uno o más disolventes; y
(ii) eliminar uno o más disolventes para producir en la primera región una capa sólida de la perovskita.

50 De nuevo, la perovskita puede ser cualquiera de las perovskitas descritas anteriormente en la presente memoria para el dispositivo optoelectrónico de la invención, y es normalmente una perovskita de fórmula (I), (IA) o (II) como se define anteriormente en la presente memoria.

Además, el uno o más reactantes para producir dicha perovskita pueden comprender los tipos de reactantes

55 descritos anteriormente para el proceso de síntesis de los compuestos de perovskita.

Así, el uno o más reactantes pueden comprender:

- 60 (a) un primer compuesto que comprende (i) un primer catión y (ii) un primer anión; y
(b) un segundo compuesto que comprende (i) un segundo catión y (ii) un segundo anión, como se define anteriormente en la presente memoria, para el proceso para producir los compuestos de perovskita empleados en el dispositivo optoelectrónico de la invención.

Más particularmente, el uno o más reactantes pueden comprender:

- 65 (a) un primer compuesto que comprende (i) un catión metálico y (ii) un primer anión; con

(b) un segundo compuesto que comprende (i) un catión orgánico y (ii) un segundo anión;

en el que el primer y segundo aniones son aniones diferentes seleccionados entre aniones halogenuro o aniones calcogenuro, como se define anteriormente en la presente memoria para el proceso para producir los compuestos de perovskita empleados en el dispositivo optoelectrónico de la invención. El catión orgánico puede ser como se define anteriormente en la presente memoria para el proceso para producir la perovskita.

Por ejemplo, el uno o más reactantes pueden comprender:

(a) un primer compuesto que comprende (i) un catión metálico y (ii) un primer anión halogenuro; con
(b) un segundo compuesto que comprende (i) un catión orgánico y (ii) un segundo anión halogenuro; en el que el primer y segundo aniones halogenuro son aniones halogenuro diferentes, como se define anteriormente en la presente memoria para el proceso para producir los compuestos de perovskita empleados en el dispositivo optoelectrónico de la invención.

Por ejemplo, cuando la perovskita que se deposita es $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, el uno o más reactantes normalmente comprenden (a) PbI_2 , y (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$.

Normalmente, la etapa de (b) disponer la segunda región sobre la primera región comprende:

(i) disponer una solución precursora en la primera región, solución precursora que comprende dicha perovskita disuelta en un disolvente; y
(ii) eliminar el solvente para producir en la primera región una capa sólida de la perovskita.

La perovskita puede ser cualquiera de las perovskitas descritas anteriormente en la presente memoria para el dispositivo optoelectrónico de la invención, y es normalmente una perovskita de fórmula (I), (IA) o (II) como se define anteriormente en la presente memoria.

Por lo general, las etapas de (i) dispone una solución precursora sobre la primera región y (ii) eliminar el disolvente, comprenden el recubrimiento por centrifugación o el recubrimiento por extrusión de la solución o soluciones precursoras sobre la primera región, para producir en la primera región dicha capa sólida de la perovskita. Normalmente, dicho recubrimiento se lleva a cabo en una atmósfera inerte, por ejemplo bajo nitrógeno. El recubrimiento por centrifugación se realiza generalmente a una velocidad de 1000 a 2000 rpm. El recubrimiento por centrifugación se lleva a cabo normalmente durante 30 segundos a 2 minutos.

La solución o soluciones precursoras se pueden disponer mediante recubrimiento por centrifugación sobre la primera región para producir en la primera región dicha capa sólida de la perovskita.

Las etapas de disponer la solución o soluciones precursoras sobre la primera región y eliminar el disolvente o los disolventes se llevan a cabo hasta que la capa sólida de la perovskita tenga un grosor deseado, por ejemplo un grosor de 10 nm a 100 μm , más normalmente de 10 nm a 10 μm . Por ejemplo, las etapas de disponer la solución o soluciones precursoras sobre la primera región y eliminar el solvente o disolventes pueden llevarse a cabo hasta que la capa sólida de la perovskita tenga un grosor de 50 nm a 1000 nm, o por ejemplo de 100 nm a 700 nm.

Las etapas para disponer la solución o soluciones precursoras en la primera región y eliminar el disolvente o disolventes se pueden llevar a cabo hasta que la capa sólida de la perovskita tenga un grosor de 100 nm a 100 μm , o de 100 nm a 700 nm.

La etapa de disponer la segunda región sobre la primera región (por deposición de la solución) habitualmente comprende además: (iii) calentar la capa sólida de la perovskita así producida.

La etapa de calentar la capa sólida de la perovskita comprende habitualmente calentar la capa sólida de la perovskita en una atmósfera inerte. Normalmente, la temperatura a la que se calienta la capa sólida de la perovskita no excede los 150 °C. Por lo tanto, la capa sólida de la perovskita se puede calentar a una temperatura de 30 °C a 150 °C, y preferiblemente se calienta a una temperatura de 40 °C a 110 °C. La capa sólida de la perovskita puede calentarse a dicha temperatura hasta que tenga las propiedades semiconductoras deseadas. Habitualmente, la capa sólida de la perovskita se calienta durante al menos 30 minutos, preferiblemente durante al menos 1 hora. En algunas realizaciones, la capa sólida de la perovskita se calienta hasta que se obtienen las propiedades semiconductoras deseadas, que se pueden medir por métodos rutinarios para medir la conductividad y la resistividad. La capa sólida de la perovskita se calienta en algunos casos hasta que se observa un cambio de color, cambio de color indica que se obtienen las propiedades semiconductoras deseadas. En el caso de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, el cambio de color es normalmente de amarillo a marrón.

En algunas realizaciones del proceso de la invención (por ejemplo, cuando la región fotoactiva del dispositivo que se está produciendo no tiene material de andamio), la segunda región consiste en dicha capa de dicho semiconductor de perovskita sin porosidad abierta.

En otra realización del proceso de la invención, sin embargo, dicha región fotoactiva comprende:

dicha región de tipo n;

dicha región de tipo p; y, dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:

(i) una primera capa que comprende un material de andamio y un semiconductor de perovskita, y

(ii) una capa de cobertura dispuesta sobre dicha primera capa, capa de cobertura que es dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta,

en la que el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura está en contacto con el semiconductor de perovskita en la primera capa, y el proceso comprende:

(a) proporcionar dicha primera región;

(b) disponer dicha segunda región en la primera región, en la que la segunda región comprende:

i) una primera capa que comprende un material de andamio y un semiconductor de perovskita, y

ii) una capa de cobertura en dicha primera capa, capa de cobertura que es dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, en la que el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura está en contacto con el semiconductor de perovskita en la primera capa; y

(c) disponer dicha tercera región en la segunda región.

Generalmente, el material de andamio es poroso y dicha primera capa comprende dicho semiconductor de perovskita dispuesto en los poros del material de andamio. Por tanto, normalmente, en esta realización, la etapa de (b) disponer dicha segunda región en la primera región comprende:

(i) disponer un material de andamio en la primera región, y

(ii) disponer dicha perovskita en los poros del material de andamio para producir dicha primera capa y disponer posteriormente dicha perovskita en la primera capa para producir dicha capa de cobertura. Por lo general, "disponer" dicha perovskita en los poros del material de andamio la "disponer posteriormente" dicha perovskita en la primera capa se realizan conjuntamente en una sola etapa, por ejemplo, mediante la etapa de deposición de solución o mediante la deposición de vapor. Normalmente, se realizan mediante deposición de solución.

Normalmente, la etapa (i) de disponer un material de andamio en la primera región comprende:

disponer una composición de andamio en la primera región, composición de andamio que comprende el material de andamio, uno o más disolventes y, opcionalmente, un aglutinante; y eliminar el uno o más disolventes y, cuando esté presente, el aglutinante.

El aglutinante es normalmente un aglutinante de polímero, como, por ejemplo, la etilcelulosa.

Esta etapa comprende normalmente serigrafía, cuchilla tangente, recubrimiento por extrusión o recubrimiento por centrifugación de la composición de andamio en la primera región.

Las películas normalmente se calientan posteriormente, ya sea a una temperatura de alrededor de 500 °C (y por lo general se mantienen ahí durante alrededor de 30 minutos) para degradar y eliminar cualquier aglutinante de polímero que esté presente (sinterización a alta temperatura), o, en ausencia de aglutinante, generalmente se calentaron a alrededor de 120 °C y se mantuvieron ahí durante alrededor de 90 minutos (sinterización a baja temperatura). Los sustratos generalmente se enfriaron listos para la deposición de la solución de perovskita.

Por tanto, por lo general, la etapa (i) de disponer el material de andamio en la primera región comprende además calentar la composición de andamio.

Es importante para el procesamiento a baja temperatura de la capa de andamio mesoporoso la ausencia de un aglutinante de polímero termodegradable en la pasta de nanopartículas durante la deposición. En cambio, las nanopartículas se depositan a partir de una dispersión coloidal en uno o más disolventes. A bajas temperaturas, se cree que la adhesión entre las partículas y el sustrato procede mediante deshidratación de los grupos hidróxido superficiales [T. Miyasaka et al., Journal of the Electrochemical Society, vol. 154, p. A455, 2007]. Los inventores también muestran que la porosidad se puede ajustar mezclando dos disolventes en la dispersión con diferentes viscosidades y puntos de ebullición.

Por tanto, en una realización preferida, la composición de andamio no comprende un aglutinante y la temperatura a la que se calienta la composición de andamio no supera los 150 °C.

Por tanto, típicamente, la etapa (i) de disponer un material de andamio en la primera región comprende:

disponer una composición de andamio en la primera región, composición de andamio que comprende el material de andamio y uno o más disolventes, y
eliminar el uno o más disolventes.

Por lo general, la etapa (i) de disponer el material de andamio en la primera región comprende además calentar la composición de andamio a una temperatura que no exceda los 150 °C. Normalmente, la composición de andamio se calienta a una temperatura de 60 °C a 150 °C. La composición de andamio se calienta a dicha temperatura durante un tiempo adecuado, por ejemplo, hasta que se eliminan todos los disolventes. Normalmente, la composición de andamio se calienta a dicha temperatura durante al menos 30 minutos, más normalmente durante al menos 1 hora, o durante al menos 90 minutos.

Por lo general, la etapa (i) de disponer el material de andamio en la primera región se realiza hasta que el material de andamio que se dispone en la primera región tiene un grosor deseado, por ejemplo, un grosor de 5 nm a 500 nm, preferiblemente de 30 nm a 200 nm.

El material de andamio empleado en la composición de andamio puede ser el definido anteriormente para el dispositivo optoelectrónico de la invención. A menudo, el material de andamio empleado es titania o alúmina.

El uno o más disolventes empleados en la composición de andamio pueden comprender una mezcla de dos o más disolventes con diferentes viscosidades y puntos de ebullición, por ejemplo, una mezcla de dos disolventes con diferentes viscosidades y puntos de ebullición. El uso de dos o más disolventes con diferentes viscosidades y puntos de ebullición es ventajoso, ya que los inventores han demostrado que la porosidad del material de andamio dispuesto en la primera región se puede ajustar variando la proporción de los dos o más disolventes. Los dos o más disolventes pueden, por ejemplo, comprender dos o más alcoholes diferentes, por ejemplo, dos alcoholes diferentes. Por tanto, por ejemplo, los dos o más disolventes pueden comprender dos disolventes seleccionados de etanol, propanol, butanol y terpineol, o de etanol, iso-propanol, terc-butanol y terpineol.

Normalmente, la etapa (ii), de disponer dicha perovskita en los poros del material de andamio para producir dicha primera capa y disponer posteriormente dicha perovskita en la primera capa para producir dicha capa de cobertura se lleva a cabo hasta que la capa de cobertura tenga un grosor deseado, por ejemplo, un grosor de 10 nm a 100 µm, o más normalmente un grosor de 10 nm a 10 µm, preferiblemente de 50 nm a 1000 nm, o por ejemplo un grosor de 100 nm a 700 nm.

Los métodos de deposición de la solución se pueden utilizar para eliminar dicha perovskita en los poros del material de andamio con el fin de producir dicha primera capa y disponer aún más de dicha perovskita en la primera capa para producir dicha capa de cobertura. Por tanto, en algunas realizaciones, la etapa (ii), de disponer dicha perovskita en los poros del material de andamio con el fin de producir dicha primera capa y disponer posteriormente dicha perovskita sobre la primera capa para producir dicha capa de cobertura, comprende:

disponer una o más soluciones precursoras sobre el material de andamio, dichas una o más soluciones precursoras que comprenden: dicha perovskita disuelta en un disolvente, o uno o más reactantes para producir dicha perovskita disuelta en uno o más disolventes; y
eliminar el uno o más disolventes para producir perovskita sólida en los poros del material de andamio y una capa de cobertura sólida de la perovskita dispuesta en la primera capa.

La perovskita puede ser cualquiera de las perovskitas mencionadas anteriormente para el dispositivo optoelectrónico de la invención, y es típicamente una perovskita de fórmula (I), (IA) o (II) como se definió anteriormente.

Además, uno o más reactantes para producir dicha perovskita pueden comprender los tipos de reactantes mencionados anteriormente para el proceso de síntesis de los compuestos de perovskita.

Por tanto, el uno o más reactantes pueden comprender:

(a) un primer compuesto que comprende (i) un primer catión y (ii) un primer anión, y
(b) un segundo compuesto que comprende (i) un segundo catión y (ii) un segundo anión,
como se define anteriormente para el proceso de producción de los compuestos de perovskita empleados en el dispositivo optoelectrónico de la invención.

Más particularmente, el uno o más reactantes pueden comprender:

(a) un primer compuesto que comprende (i) un catión metálico y (ii) un primer anión;
(b) un segundo compuesto que comprende (i) un catión orgánico y (ii) un segundo anión;

en el que el primer y segundo aniones son aniones diferentes seleccionados de aniones haluros o aniones

calcogenuros, como se define anteriormente para el proceso de producción de los compuestos de perovskita empleados en el dispositivo optoelectrónico de la invención.

Por ejemplo, uno o más reactantes pueden comprender:

- 5 (a) un primer compuesto que comprende (i) un catión metálico y (ii) un primer anión haluro;
(b) un segundo compuesto que comprende (i) un catión orgánico y (ii) un segundo anión haluro; en el que los aniones haluro primero y segundo sean aniones haluro diferentes,

- 10 como se define anteriormente para el proceso de producción de los compuestos de perovskita empleados en el dispositivo optoelectrónico de la invención.

Por ejemplo, cuando la perovskita que se deposita es $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, uno o más reactivos suelen comprender (a) PbI_2 y (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$.

- 15 Normalmente, la etapa (ii), de desechar dicha perovskita en los poros del material de andamio para producir dicha primera capa y disponer posteriormente dicha perovskita en la primera capa para producir dicha capa de cobertura, comprende:

- 20 disponer una solución precursora sobre el material de andamio, solución precursora que comprende dicha perovskita disuelta en un disolvente; y
eliminar el disolvente para producir perovskita sólida en los poros del material de andamio y una capa de cobertura sólida de la perovskita dispuesta en la primera capa.

- 25 La perovskita puede ser cualquiera de las perovskitas mencionadas anteriormente para el dispositivo optoelectrónico de la invención, y es normalmente una perovskita de fórmula (I), (IA) o (II) como se define anteriormente.

- Por lo general, las etapas para disponer una solución precursora sobre el material del andamio y eliminar el disolvente o los disolventes, comprenden el recubrimiento por centrifugación o el recubrimiento por extrusión de la solución o soluciones precursoras sobre el material de andamio, para producir dicha perovskita sólida en los poros del material de andamio y dicha capa de cobertura sólida de la perovskita dispuesta en la primera capa. Normalmente, el recubrimiento se lleva a cabo en una atmósfera inerte, por ejemplo, bajo nitrógeno. El recubrimiento por centrifugación puede, por ejemplo, realizarse a una velocidad de 1000 a 2000 rpm. El recubrimiento por centrifugación se lleva a cabo normalmente durante 30 segundos a 2 minutos.

- 35 Las etapas de disponer la solución o soluciones precursoras sobre el material de andamio y eliminar el disolvente o disolventes se llevan a cabo hasta que la capa de cobertura sólida de la perovskita tenga un grosor deseado, por ejemplo, un grosor de 10 nm a 100 μm , o más típicamente de 10 nm a 10 μm , o, por ejemplo, de 50 nm a 1000 nm, preferiblemente de 100 nm a 700 nm.

- 40 Normalmente, la etapa de (b) disponer dicha segunda región sobre la primera región comprende además: (iii) calentar la perovskita.

- La etapa de calentar la perovskita habitualmente comprende calentar la perovskita en una atmósfera inerte, por ejemplo, bajo nitrógeno. Normalmente, la temperatura a la que se calienta la perovskita no supera los 150 °C. Por lo tanto, la perovskita se puede calentar a una temperatura de 30 °C a 150 °C, y preferiblemente se calienta a una temperatura de 40 °C a 110 °C. La perovskita puede calentarse a dicha temperatura hasta que tenga las propiedades semiconductoras deseadas. Normalmente, la perovskita se calienta durante al menos 30 minutos, preferiblemente durante al menos 1 hora. En algunas realizaciones, la perovskita se calienta hasta que se obtienen las propiedades semiconductoras deseadas, que se pueden medir por métodos de rutina para medir la conductividad y la resistividad. La perovskita en algunos casos se calienta hasta que se observa un cambio de color, cambio de color que indica que se han obtenido las propiedades semiconductoras deseadas. En el caso de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, el cambio de color es normalmente de amarillo a marrón.

- 55 Habitualmente, en el proceso de la invención para producir un dispositivo optoelectrónico, la primera región está dispuesta en un primer electrodo. Es decir, la primera región habitualmente ya está dispuesta en un primer electrodo.

- 60 Sin embargo, el proceso de la invención para producir un dispositivo optoelectrónico puede comprender además una etapa de:
disponer la primera región sobre un primer electrodo.

Esta etapa generalmente se lleva a cabo antes de la etapa de disponer la segunda región sobre la primera región.

- 65 Los electrodos primero y segundo son un ánodo y un cátodo, uno o ambos de los cuales es transparente para permitir la entrada de luz. La elección del primer y segundo electrodo puede depender del tipo de estructura.

Normalmente, el primer electrodo sobre el que se dispone la segunda región es óxido de estaño, más normalmente óxido de estaño dopado con flúor (FTO), que generalmente es un material transparente o semitransparente. Por lo tanto, el primer electrodo suele ser transparente o semitransparente y normalmente comprende FTO. Habitualmente, el grosor del primer electrodo es de 200 nm a 600 nm, más habitualmente, de 300 a 500 nm. Por ejemplo, el grosor puede ser de 400 nm. Normalmente, el FTO recubre una hoja de vidrio. Frecuentemente, las hojas de vidrio recubiertas con FTO se graban con polvo de zinc y un ácido para producir el patrón de electrodo requerido. Habitualmente el ácido es HCl. Frecuentemente, la concentración de HCl es aproximadamente 2 molar. Por lo general, las láminas se limpian y luego se tratan con plasma de oxígeno para eliminar cualquier residuo orgánico. Habitualmente, el tratamiento con plasma de oxígeno es menor o igual a 1 hora, generalmente de aproximadamente 5 minutos. El primer y segundo electrodos pueden ser como se describen anteriormente en la presente memoria, por ejemplo, el primer electrodo puede comprender FTO, ITO o AZO.

Las etapas de disponer la primera región sobre un primer electrodo y disponer la tercera región sobre la segunda región, comprenden la deposición de las regiones de tipo p y n, es decir, la deposición de la una o más capas de tipo p y la deposición de la una o más capas de tipo n. Las regiones de tipo p y de tipo n, y la una o más capas de tipo p y la una o más capas de tipo n, pueden ser como se definen más adelante anteriormente.

La etapa de depositar una capa de un compuesto inorgánico de tipo p o n puede comprender, por ejemplo, depositar la capa por recubrimiento por centrifugación o por recubrimiento por extrusión del compuesto o un precursor del mismo, o por pirólisis por pulverización. Por ejemplo, puede producirse una capa compacta de titanio mediante la aplicación por centrifugación de un sol de titanio-isopropóxido (ligeramente) ácido en un disolvente adecuado, como el etanol. Dicho sol puede prepararse mezclando isopropóxido de titanio y etanol anhidro con una solución de HCl en etanol anhidro. Después del recubrimiento por centrifugación, la capa se seca normalmente a una temperatura que no excede los 150 °C. Opcionalmente, la capa compacta se calentó posteriormente a 500 °C durante 30 minutos en una placa caliente en aire. De modo alternativo, tal capa compacta se puede producir mediante la deposición mediante pirólisis por pulverización. Esto normalmente comprenderá la deposición de una solución que comprende bis(acetilacetato) de diisopropóxido de titanio, habitualmente a una temperatura de 200 a 300 °C, a menudo a una temperatura de aproximadamente 250 °C. Normalmente, la solución comprende bis(acetilacetato) de diisopropóxido de titanio y etanol, normalmente en una relación de 1:5 a 1:20, más normalmente en una relación de aproximadamente 1:10,

Dichos métodos pueden aplicarse a otros materiales inorgánicos de tipo p o n, para producir capas de tipo n y tipo p en los dispositivos optoelectrónicos de la invención.

La deposición de un transportador de huecos orgánico, molecular o polimérico o de un transportador de electrones se puede lograr mediante recubrimiento por centrifugación de una solución del material en un disolvente adecuado. El transportador de huecos de tipo p, Spiro-OMeTAD, por ejemplo, se disuelve normalmente en clorobenceno. Normalmente, la concentración de Spiro-OMeTAD en clorobenceno es de 150 a 225 mg/ml, más habitualmente la concentración es de aproximadamente 180 mg/ml. Se puede agregar un aditivo al transportador de huecos o al material transportador de electrones. El aditivo puede ser, por ejemplo, tBP, Li-TFSi, un líquido iónico o un líquido iónico con uno o más halógenos mezclados.

El proceso de la invención para producir un dispositivo optoelectrónico puede comprender además: (d) disponer un segundo electrodo sobre la tercera región.

Habitualmente, el segundo electrodo comprende un metal de alta carga de trabajo, por ejemplo, oro, plata, níquel, paladio o platino, y normalmente plata. Normalmente, el grosor del segundo electrodo es de 50 nm a 250 nm, más generalmente de 100 nm a 200 nm. Por ejemplo, el grosor del segundo electrodo puede ser de 150 nm.

El segundo electrodo se dispone normalmente sobre la tercera región por deposición de vapor. Frecuentemente, la etapa de producir un segundo electrodo comprende colocar una película que comprende el material transportador de huecos en un evaporador térmico. Habitualmente, la etapa de producir un segundo electrodo comprende la deposición del segundo electrodo a través de una máscara de sombra a alto vacío. Normalmente, el vacío es de aproximadamente 10^{-6} mBar.

El segundo electrodo puede ser, por ejemplo, un electrodo de un grosor de 100 a 200 nm. Normalmente, el segundo electrodo es un electrodo de un grosor de 150 nm.

De modo alternativo, el proceso de la invención para producir un dispositivo optoelectrónico puede ser un proceso para producir un dispositivo optoelectrónico invertido.

Por consiguiente, la invención proporciona un proceso para producir un dispositivo optoelectrónico invertido que comprende una región fotoactiva, región fotoactiva que comprende:

una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n;

una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; y dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:
una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, en donde dicha perovskita comprende una estructura cristalina tridimensional,

proceso que comprende:

- (a) proporcionar una primera región;
- (b) disponer una segunda región sobre la primera región, segunda región comprende una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta; en donde dicha perovskita comprende una estructura cristalina tridimensional; y
- (c) disponer una tercera región sobre la segunda región,

en la que:

la primera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p y la tercera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n, y la primera región está dispuesta en un primer electrodo.

Normalmente, el primer electrodo comprende un material transparente o semitransparente. Normalmente, el primer electrodo comprende un óxido conductor transparente, por ejemplo, FTO, ITO o AZO. Preferiblemente, el primer electrodo comprende FTO. El primer electrodo puede estar dispuesto sobre un sustrato de vidrio.

Cada una de las etapas en el proceso para producir un dispositivo optoelectrónico invertido puede ser como se define en cualquier parte de la presente memoria para un proceso de acuerdo con la invención para producir un dispositivo optoelectrónico. Cada uno de los componentes utilizados o presentes en el proceso puede ser como se define para un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la invención.

La primera región, que es una región de tipo p, puede ser como se define en cualquier parte de la presente memoria para una región de tipo p. Frecuentemente, la primera región comprende una capa de PEDOT:PSS. Se puede realizar una reticulación para insolubilizar la región de tipo p de modo que no se disuelva parcialmente durante la disposición de la segunda región, si el proceso de disposición pudiera conducir a la disolución de la capa de tipo p. Ocasionalmente, por lo tanto, la capa de PEDOT:PSS comprende PEDOT reticulado: PSS. La reticulación se puede realizar utilizando un ácido de Lewis, por ejemplo, un catión metálico como el Fe^{3+} o Mg^{2+} . Por ejemplo, (a) puede comprender

- (i) proporcionar una primera región que comprenda una capa de PEDOT:PSS y
- (ii) tratar la capa con FeCl_3 acuoso para producir una capa de PEDOT:PSS que comprende PEDOT:PSS reticulado.

La segunda región, que es una región de tipo n, puede ser como se define en cualquier parte de la presente memoria para una región de tipo n. A menudo, la región de tipo n comprende una capa compacta de un semiconductor inorgánico de tipo n, tal como los definidos en la presente memoria. Normalmente, la región de tipo n comprende una capa compacta de dióxido de titanio. En algunas realizaciones, la región de tipo n comprende además una capa de [60]PCBM.

Por lo tanto, en algunas realizaciones, (c) comprende

- (i) disponer en la segunda región una capa de [60]PCBM; y
- (ii) disponer en la capa de [60]PCBM una capa compacta de dióxido de titanio.

En un dispositivo invertido, un segundo electrodo puede estar dispuesto en la tercera región que es una región de tipo n. Por consiguiente, el proceso puede comprender además

(d) disponer un segundo electrodo en la tercera región.

El segundo electrodo puede estar dispuesto directamente sobre la tercera región, o puede haber otras capas intermedias. Normalmente, el segundo electrodo está en contacto con la tercera región. El segundo electrodo puede ser como se define en cualquier parte de la presente memoria y normalmente comprende un metal. Por ejemplo, el segundo electrodo puede comprender aluminio, oro, plata, níquel, paladio o platino, y normalmente aluminio, plata u oro. En una realización, el segundo electrodo comprende plata, oro o aluminio. Por ejemplo, si la región de tipo n comprende una capa compacta de titanio y una capa de [60]PCBM, el segundo electrodo puede comprender aluminio. El segundo electrodo se puede depositar mediante cualquier técnica como las que se describen en la presente memoria, aunque normalmente se deposita mediante deposición al vacío. Por consiguiente, el segundo electrodo puede depositarse por deposición al vacío. De modo alternativo, el proceso de la invención para producir un dispositivo optoelectrónico puede ser un proceso para producir un dispositivo optoelectrónico en tándem o de unión múltiple que comprende además:

- (d) disponer una unión en túnel en la tercera región;
- (e) disponer una región fotoactiva adicional en la unión del túnel, que es igual o diferente a la región fotoactiva definida anteriormente en la presente memoria;
- (f) opcionalmente repetir las etapas (d) y (e); y
- (g) disponer un segundo electrodo en la región fotoactiva adicional dispuesta en la etapa anterior.

En un proceso para producir un dispositivo en tándem o de unión múltiple de acuerdo con la invención, la región fotoactiva adicional puede ser como se define en cualquier parte anteriormente en la presente memoria para dispositivos optoelectrónicos en tándem de acuerdo con la invención. En particular, la región fotoactiva adicional puede comprender una capa de silicio cristalino, o puede comprender una película delgada de CIGS, CIS o CZTSSe.

En una realización preferida del proceso de la invención para producir un dispositivo optoelectrónico, todo el proceso se realiza a una temperatura o temperaturas que no superan los 150 °C.

En el proceso de la invención para producir un dispositivo optoelectrónico, el dispositivo optoelectrónico puede ser como se ha definido adicionalmente anteriormente para el dispositivo optoelectrónico de la invención.

La invención proporciona además un dispositivo optoelectrónico que se puede obtener mediante el proceso de la invención para producir un dispositivo optoelectrónico.

La presente invención se ilustra adicionalmente en los ejemplos que siguen:

Ejemplos

Métodos experimentales para la preparación del dispositivo

Preparación de pasta de Al₂O₃ con aglutinante polimérico

Se adquirió una dispersión de óxido de aluminio de Sigma-Aldrich (10 % en peso en agua) y se lavó de la siguiente manera: se centrifugó a 7500 rpm durante 6 h, y se redispersó en etanol absoluto (Fisher Chemicals) con una sonda ultrasónica; que se operó durante un tiempo total de sonicación de 5 minutos, con un ciclo de 2 segundos encendido, 2 segundos apagado. Este proceso se repitió 3 veces.

Por cada 10 g de la dispersión original (1 g de Al₂O₃ total) se agregó lo siguiente: 3,33 g de α-terpineol y 5 g de una mezcla 50:50 de etilcelulosa y 10 cp y 46 cP adquiridos de Sigma Aldrich en etanol, 10 % en peso. Después de la adición de cada componente, la mezcla se agitó durante 2 minutos y se sonicó con la sonda ultrasónica durante 1 minuto de sonicación, usando un ciclo de 2 segundos en 2 segundos. Finalmente, la mezcla resultante se introdujo en un evaporador rotatorio para eliminar el exceso de etanol y lograr el grosor requerido cuando se realizó el perfilado, el recubrimiento por centrifugación o la impresión con pantalla.

Preparación de pasta de TiO₂ con aglutinante polimérico

Se adquirió una dispersión de dióxido de titanio que contenía un aglutinante polimérico (DSL 18NR-T) de Dyesol. Se diluyó en una relación en peso de 3:1 de etanol absoluto (Fisher Chemicals):DSL 18NR-T con una sonda ultrasónica; que se operó durante un tiempo total de sonicación de 5 minutos, con un ciclo de 2 segundos encendido, 2 segundos apagado.

Preparación de pasta de Al₂O₃ sin aglutinante polimérico

Se adquirió una dispersión de óxido de aluminio de Sigma-Aldrich (20 % en peso en isopropanol). Esto se diluyó en 16 equivalentes en volumen de isopropanol.

Preparación de pasta de TiO₂ sin aglutinante polimérico

Se adquirió un polvo de dióxido de titanio (P25) de (Degussa) y se dispersó en etanol a 20 mg/ml. Esto se diluyó en 16 equivalentes de volumen de etanol.

Preparación de precursor de yoduro de metilamonio y solución de precursor de perovskita

Se hizo reaccionar una solución de metilamina (CH₃NH₂) 33 % en peso en etanol absoluto (Sigma-Aldrich) con ácido yodhídrico 57 % en peso en agua (Sigma-Aldrich) a una relación molar de 1:1 en atmósfera de nitrógeno en etanol anhidro 200 proof (Sigma-Aldrich). Las cantidades típicas fueron 24 ml de metilamina, 10 ml de ácido yodhídrico y 100 ml de etanol. La cristalización del yoduro de metilamonio (CH₃NH₃I) se logró utilizando un evaporador rotatorio. Se formó un precipitado de color blanco que indica el éxito de la cristalización.

La metilamina puede ser sustituida por otras aminas, tales como etilamina, n-butilamina, terc-butilamina, octilamina, etc. para alterar las propiedades de la perovskita posteriores. Además, el ácido yodhídrico puede sustituirse con otros ácidos para formar diferentes perovskitas, como el ácido clorhídrico.

- 5 Para preparar la solución precursora de yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) el precipitado y el cloruro de plomo (II) (Sigma-Aldrich) se disolvieron en dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) (Sigma-Aldrich) en una relación molar de 1:1 a 30 % en volumen.

Limpieza y grabado del sustrato y electrodo transparente

- 10 Se grabaron láminas de vidrio recubiertas con óxido de estaño dopado con flúor ($\text{F:SnO}_2/\text{FTO}$) (TEC 15, 15 $\Omega/\text{cuadrado}$, Pilkington EE.UU.) con polvo de zinc y HCl (2 M) para obtener el patrón de electrodo requerido. Las láminas se limpiaron posteriormente con jabón (2 % de Hellmanex en agua), agua desionizada, acetona, etanol y finalmente se trataron con plasma de oxígeno durante 5 minutos para eliminar cualquier residuo orgánico.

Deposición de la capa compacta de TiO_2

- 15 Las láminas de FTO estampadas se recubrieron con una capa compacta de TiO_2 mediante la aplicación por centrifugación de un sol de titanio-isopropóxido (Sigma-Aldrich) ligeramente ácido en etanol. El sol se preparó mezclando isopropóxido de titanio:etanol anhidro en una relación en peso de 0,71:4 con una solución ácida de HCl 2 M:etanol anhidro en una relación en peso de 0,07:4. Después del recubrimiento por centrifugación (velocidad = 2000 rpm, aceleración = 2000 rpm/s, tiempo = 60 s), los sustratos se secaron a 150 °C en una placa caliente durante 10 minutos. Opcionalmente, la capa compacta se calentó posteriormente a 500 °C durante 30 minutos en una placa caliente en aire.

Deposición de la capa delgada de óxido de metal mesoporoso

- 25 La pasta aislante de óxido de metal (por ejemplo, la pasta de Al_2O_3) se aplicó sobre la capa compacta de óxido metálico mediante serigrafía, el recubrimiento con perfilado o el recubrimiento por centrifugación, a través de una malla adecuada, la altura de la cuchilla de perfilado o la velocidad de centrifugado para crear una película con un grosor de ~100 nm. Posteriormente, las películas se calentaron a 500 °C y se mantuvieron allí durante 30 minutos para degradar y eliminar el aglomerante polimérico (sinterización a alta temperatura) o, en ausencia de aglomerante, se calentó a 120 °C y se mantuvieron allí durante 90 minutos (sinterización a baja temperatura). Los sustratos se enfriaron entonces y quedaron listos para la deposición de la solución de perovskita.

Solución de deposición del precursor de perovskita y formación de la perovskita delgada semiconductor

- 30 Se dispensaron 40 μl de la solución precursora de perovskita en dimetilformamida (cloruro de plomo (II) yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$)) a un volumen de concentración del 30 % se dispensó sobre cada película de electrodo mesoporoso preparada y se revistió por centrifugación a 1500 rpm durante 60 s en un ambiente de nitrógeno inerte. Las películas recubiertas se colocaron luego en una placa caliente ajustada a 100 °C y se dejaron durante 60 minutos en nitrógeno, antes de enfriarlas. Durante el proceso de secado a 100 grados, el electrodo revestido cambió de color de amarillo claro a marrón oscuro, lo que indica la formación de la película de perovskita deseada con las propiedades semiconductoras.

Deposición evaporada del precursor de perovskita y formación de la película delgada de perovskita semiconductor

- 45 Una relación molar 1:1 de PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ se trituró con un mortero y un almirez durante 15 minutos para formar un polvo de perovskita a granel. Se formó un polvo que se desecó en un ambiente de nitrógeno durante > 12 horas. Se transfirió un crisol de polvo de perovskita a una cámara de evaporación que posteriormente se evacuó. El crisol se calentó lentamente a 300 °C. Cuando la temperatura de la fuente alcanzó los 100 °C, se abrió un obturador para comenzar la deposición sobre los sustratos. El calentador se apagó periódicamente para mantener una presión de 10^{-4} mbar en la cámara. La evaporación continuó hasta que se depositó una película delgada de aproximadamente 100-300 nm sobre los sustratos. Después de la evaporación, el sustrato con material evaporado se calentó a 50 °C durante 1 hora en un ambiente de nitrógeno.

Preparación de perovskitas que comprenden un catión formamidinio

- 50 Como alternativa a los iones de amonio, se pueden usar cationes formamidinio. El yoduro de formamidinio (FOI) y el bromuro de formamidinio (FOBr) se sintetizaron haciendo reaccionar una solución molar 0,5 M de acetato de formamidinio en etanol con un exceso molar 3x de ácido yodhídrico (para FOI) o ácido bromhídrico (para FOBr). El ácido se añadió gota a gota mientras se agitaba a temperatura ambiente, luego se dejó agitando durante otros 10 minutos. Al secarse a 100 °C, se forma un polvo blanco amarillento, que luego se seca durante la noche en un horno de vacío antes de su uso. Para formar soluciones precursoras de FOPbI_3 y FOPbBr_3 , se disolvieron FOI y PbI_2 o FOBr y PbBr_2 en N,N-dimetilformamida anhidra en una relación molar de 1:1, 0,88 milimoles de cada uno por ml,

para dar soluciones de precursor de perovskita 0,88 M. Para formar los precursores de la perovskita $\text{FOPbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$, se hicieron mezclas de las soluciones FOPbI_3 and FOPbBr_3 0,88M en las proporciones requeridas, donde z varía de 0 a 1.

- 5 Las películas para caracterización o fabricación del dispositivo se recubrieron por centrifugación en una caja de guantes llena de nitrógeno y se recoció a 170 °C durante 25 minutos en la atmósfera de nitrógeno.

Deposición transportadora de huecos y montaje de dispositivos

- 10 El material transportador de huecos utilizado fue (2,2,7,7'-tetrakis-(N,N-di-metoxifenilamina)9,9(-espirobifluoreno)) (Spiro-OMeTAD, Lumtec, Taiwán), que se disolvió en clorobenceno a una concentración típica de 180 mg/ml. Se añadió directamente a la solución terbutil piridina (tBP) con una relación de volumen a masa de 1:26 $\mu\text{l}/\text{mg}$ de tBP:spiro-MeOTAD. El dopante iónico, la sal bis(trifluorometilsulfonil)amina de litio (Li-TFSI), se disolvió previamente en acetonitrilo a 170 mg/ml y luego se agregó a la solución transportadora de huecos a 1:12 $\mu\text{l}/\text{mg}$ de solución de Li-TFSI:Spiro-MeOTAD. Una pequeña cantidad (80 μl) de la solución de Spiro-OMeTAD se dispensó en cada película recubierta de perovskita y se recubrió por centrifugación a 1500 rpm durante 30 s en aire. A continuación, las películas se colocaron en un evaporador térmico donde se depositaron electrodos de plata de 200 nm de grosor a través de una máscara de sombra bajo a alto vacío (10^{-6} mBar).

20 Variaciones del dispositivo investigadas

- En la Figura 1a se muestra un esquema genérico de la estructura del dispositivo. Este dispositivo se puede montar en cualquier material de sustrato sólido (vidrio, plástico, lámina metálica, malla metálica, etc.). En la Figura 1a, al menos uno de los electrodos metálicos debe ser transparente/semitransparente (por ejemplo: óxido metálico dopado o sin dopar, perovskita, polímero, metal fino, malla metálica, etc.) mientras que el electrodo opuesto puede ser transparente/semitransparente o reflectivo. La perovskita absorbente de luz, que puede ser de tipo n, tipo p o intrínseca, se encuentra intercalada entre una capa semiconductora de tipo n y una de tipo p (orgánica, inorgánica, Si amorfo, perovskita, híbrida orgánica/inorgánica, etc.) para extracción selectiva de electrones y huecos respectivamente. La estructura mostrada puede ser invertida. Las celdas multifuncionales se pueden producir apilando una estructura de repetición.

- Ciertas realizaciones de los dispositivos de la invención tienen la estructura específica mostrada en la Figura 1b. Cuando se usa, la capa delgada de óxido metálico es generalmente permeable a la perovskita procesada en solución, para asegurar el contacto directo de la perovskita con el contacto selectivo de electrones. Cada una de las variaciones de preparación investigadas aquí se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Resumen de variaciones en las capas investigadas.

Condiciones de calentamiento de la capa compacta de TiO_2	Pasta de óxido de metal mesoporoso	Condiciones de sinterización del óxido mesoporoso	Método de deposición de la perovskita	Etiqueta de variación
150 °C	Al_2O_3 con aglutinante	500 °C	Solución	HT B- Al_2O_3
150 °C	TiO_2 con aglutinante	500 °C	Solución	HT B- TiO_2
150 °C	Al_2O_3 sin aglutinante	500 °C	Solución	HT Al_2O_3
150 °C	TiO_2 sin aglutinante	500 °C	Solución	HT TiO_2
150 °C	Al_2O_3 sin aglutinante	120 °C	Solución	LT Al_2O_3
150 °C	TiO_2 sin aglutinante	120 °C	Solución	LT TiO_2
150 °C + 500 °C	Al_2O_3 sin aglutinante	120 °C	Solución	HT C/LT Al_2O_3
150 °C	-	-	Solución	LT C
150 °C + 500 °C	-	-	Solución	HT C
150 °C + 500 °C	-	-	Evaporación	Evaporada

Resultados y discusión

Control de la porosidad del Al_2O_3 mesoporoso sinterizado a baja temperatura

La porosidad de una capa mesoporosa de Al_2O_3 se puede controlar mezclando dos disolventes con diferentes viscosidades y diferentes tasas de evaporación en la dispersión de nanopartículas. Después de la deposición de la dispersión y la eliminación del disolvente, el índice de refracción de una película delgada mesoporosa compuesta de Al_2O_3 y aire depende de la fracción de volumen de los dos componentes, es decir, la porosidad. Los índices de refracción de las películas formadas por dispersiones de recubrimiento por centrifugación con contenido variable de terpineol y t-butanol en portaobjetos de vidrio se presentan en la Tabla 2 a continuación, indicada como equivalentes en volumen. Un índice de refracción más bajo es indicativo de una mayor fracción de volumen de aire, es decir, una

película más porosa. En general, se encuentra que añadir un disolvente secundario aumenta la porosidad de la película mesoporosa resultante.

Tabla 2. Resumen de la variación de la porosidad con una cantidad variable de volúmenes equivalentes agregados de un solvente secundario en la dispersión de alúmina como lo indica el índice de refracción medido de la película resultante.

20 % en peso de Al ₂ O ₃ en IPA (equiv.)	IPA añadido (equiv.)	Terpineol añadido (equiv.)	t-Butanol añadido (equiv.)	Índice de refracción
1	1	0	0	1,26
1	1	0,2	0	1,27
1	1	0,5	0	1,24
1	1	1	0	1,21
1	1	0	0,2	1,14
1	1	0	0,5	1,16
1	1	0	1	1,13

Difracción de rayos X

Los patrones de XRD de películas delgadas de perovskita basadas en las diferentes variaciones de capa inferior investigadas se muestran en la Figura 2a. Todas las muestras se prepararon en vidrio liso y, donde se especifican óxidos mesoporosos delgados, sin capas compactas. Tanto los picos de perovskita 110 como 220 son prominentes de acuerdo con nuestra demostración anterior de esta perovskita [Lee et al., Science, Presentado 2012]. La Figura 2b muestra el patrón de DRX de la perovskita cuando se evapora. Los picos correspondientes a la perovskita de halogenuros mezclados están presentes además de los que se producen a partir de PbI₂.

Espectroscopia UV-Vis

Los patrones de UV-vis para películas delgadas de perovskita basadas en las diferentes variaciones de capa subyacente investigadas se muestran en la Figura 3. Todas las muestras se prepararon en vidrio plano y, donde se especifican óxidos mesoporosos delgados, sin capas compactas. Los espectros muestran la extinción normalizada ($\epsilon = \log_{10}[I_0/I_1]$). Todos los espectros muestran un inicio de absorción a una longitud de onda de ~800 nm que confirma la presencia de perovskita. Aunque los picos de difracción XRD correspondientes a PbI₂ se observan para la perovskita evaporada, el espectro UV-vis indica que la mayor parte de la luz es absorbida por la perovskita. Las formas de los espectros concuerdan con nuestra demostración anterior de esta perovskita [M. Lee et al., Science, Presentado 2012].

Características del voltaje de corriente

Las características de densidad-voltaje de corriente (J-V) de algunos dispositivos que representan cada variación investigada se presentan en la Figura 4. En la Tabla 3 se presenta un resumen de los parámetros extraídos de estos resultados. El grosor de la capa delgada de óxido ($t_{\text{mesoporoso}}$) y la capa de recubrimiento perovskita ($t_{\text{cobertura de perovskita}}$) medidos con un perfilómetro de superficie también se muestran en la Tabla 3. Para las mediciones de grosor, las muestras se prepararon en vidrio liso y, donde se especifican óxidos mesoporosos delgados, sin capas compactas. La relación de estos grosores sugiere que la mayor parte de la absorción de luz se producirá en la capa de cobertura formando una heterounión plana con el material de transporte del hueco.

Tabla 3. Resumen de los parámetros extraídos de las características J-V de los dispositivos más eficientes.

Estructura del dispositivo	$t_{\text{mesoporoso}}$ (nm)	$t_{\text{cobertura de perovskita}}$ (nm)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	Factor de llenado	PCE (%)
HT B-Al ₂ O ₃	83	221	14,69	0,95	0,30	4,24
HT B-TiO ₂	251	370	8,76	0,68	0,32	1,92
HT Al ₂ O ₃	91	659	11,60	0,92	0,29	3,14
HT TiO ₂	105	298	5,27	0,88	0,28	1,29
HT C	-	303	6,15	0,78	0,27	1,28
HT C/LT Al ₂ O ₃	72	407	15,2	0,92	0,32	4,55
LT Al ₂ O ₃	72	407	4,91	0,94	0,36	1,68
LT TiO ₂	104	350	1,68	0,9	0,60	1,19
LT C	-	374	3,00	0,81	0,38	0,92
Evaporado	-	100 - 300	5,33	0,73	0,21	0,83

Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías SEM de las secciones transversales de celdas solares se muestran en la Figura 5 (a) - (f). Las distintas capas que se muestran en las secciones transversales son, de derecha a izquierda: vidrio, FTO, capa compacta, capa mesoporosa, capa de cobertura de perovskita, Spiro-OMeTAD y Ag. Las imágenes planas de las capas mesoporosas se muestran en la Figura 6 (a) - (f) y la Figura 7 (a) y (b). Donde Al_2O_3 se usa, con y sin aglutinante y sinterizado a temperaturas altas y bajas, las imágenes muestran claramente una estructura mesoporosa que permite la infiltración y siembra de la perovskita. Las capas compactas que se muestran en las Figuras 6 (e) y 6 (f) aparecen sin rasgos distintivos en la resolución del instrumento. Cuando se utiliza TiO_2 , con aglutinante la película aparece mesoporosa. Sin embargo, en ausencia de aglomerante, las nanopartículas se agregan formando una subcapa.

Conclusión

Los ejemplos muestran que es posible crear dispositivos optoelectrónicos estructurados planos tipo n/perovskita absorbente/tipo p. El crecimiento de un absorbente de la luz de perovskita se logró en un andamio delgado o en ausencia de andamios a partir de la deposición de la solución. Los dispositivos que incorporan una capa de semilla delgada pueden procesarse por completo a temperaturas que no excedan los 150°C , lo que es importante para dispositivos flexibles y/o en tándem/multifunción. Adicionalmente, se ha demostrado que la perovskita puede formarse por evaporación de un polvo a granel.

Celdas solares de perovskita de heterounión invertida

Preparación del sustrato:

Se grabaron láminas de vidrio recubiertas con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) ($7\ \Omega/\square$ Pilkington) con polvo de zinc y HCl (2 molar) para obtener el patrón de electrodo requerido. Las láminas se lavaron luego con jabón (2 % de Hellmanex en agua), agua desionizada, acetona, metanol y finalmente se trataron en un plasma de oxígeno durante 5 minutos para eliminar las últimas trazas de residuos orgánicos.

Solución precursora de película plana TiO_x

La solución precursora de película plana de TiO_x consiste en isopropóxido de titanio 0,23 M (Sigma Aldrich, 99,999 %) y solución de HCl 0,013 M en etanol (> 99,9 % Fisher Chemicals). Para preparar esta solución, el isopropóxido de titanio se diluyó en etanol a 0,46 M. Por separado, se diluyó una solución de HCl 2M con etanol para lograr una concentración de 0,026M. Finalmente, la solución ácida se añadió gota a gota a la solución precursora de titanio con agitación intensa.

Fabricación de arquitectura regular:

Los sustratos de FTO grabados se recubrieron con una capa compacta de TiO_2 depositada por recubrimiento por centrifugación de la solución precursora de película plana de TiO_x a 2000 rpm durante 60 s y, posteriormente se calentó a 500°C durante 30 minutos para formar una titania de anatasa estequiométrica. A continuación, el andamio mesoestructurado se depositó mediante recubrimiento por centrifugación en una dispersión coloidal de $\sim 20\text{ nm}$ de nanopartículas de Al_2O_3 en isopropanol, seguido de secado a 150°C durante 10 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, la perovskita se depositó mediante recubrimiento por centrifugación a partir de una solución de DMF de yoduro de metilamonio y PbCl_2 (relación molar 3:1), que formó la perovskita después de calentar a 100°C durante 45 minutos. La capa de transportador de huecos se depositó recubriendo por centrifugación 7 % en volumen de Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno) en solución de clorobenceno con adición de terc-butilpiridina 80 mM (tBP) y bis (trifluorometanosulfonil)imida de litio (LITFSI) 25 mM a 1000 rpm durante 45 s. Finalmente, los dispositivos se completaron con la evaporación en alto vacío de electrodos de contacto de Ag a través de una máscara de sombra.

Fabricación de arquitectura invertida:

PEDOT:PSS:

Los sustratos de FTO grabados se recubrieron con una película delgada de PEDOT:PSS depositada mediante recubrimiento por centrifugación en una solución al 25:75 % en volumen de PEDOT:PSS (Clevios): isopropanol (> 99,9 %, Fisher Chemicals) a 2000 rpm durante 60 s y luego se recocieron a 150°C durante 20 minutos o se reticularon sumergiendo los sustratos durante 5 minutos en una solución acuosa de FeCl_3 0,25 M, posteriormente se lava en 2 baños secuenciales de agua desionizada y, finalmente, se seca con nitrógeno.

NiO:

El precursor de recubrimiento por centrifugación para la película delgada de NiO se preparó disolviendo acetato de níquel tetrahidrato y monoetanolamina en etanol, ambos a una concentración de 0,1 M bajo agitación en un vial sellado al aire en una placa calefactora a 70°C durante 4 h. La solución tenía un aspecto homogéneo y de color

verde oscuro.

V₂O₅:

- 5 Los sustratos de FTO grabados se recubrieron con una película delgada de V₂O₅ depositada por recubrimiento por centrifugación de una solución al 1:35 % en volumen de oxitriisopropóxido de vanadio (V) (Sigma Aldrich) en isopropanol y posteriormente se calentó a 500 °C para obtener capas de óxido de vanadio cristalino.

Perovskita y deposición por contacto de tipo n:

- 10 Después de enfriar/secar, la solución del precursor de perovskita se recubrió por centrifugación a 2000 rpm durante 20 segundos y luego se calentó a 100 °C durante 45 minutos para formar la estructura. El contacto selectivo de electrones se depositó mediante la aplicación por centrifugación de una solución 20 mgml⁻¹ de [60]PCBM en clorobenceno (anhidro, Sigma Aldrich) a 1000 rpm durante 45 s. La solución del precursor de película plana de TiO_x se recubrió por centrifugación a 3000 rpm durante 60 segundos y las películas se recoció a 130 °C durante 10 minutos. Finalmente, los dispositivos se completaron con la evaporación a alto vacío de electrodos de contacto de Al a través de una máscara de sombra.

Resultados y discusión

- 20 Recientemente se han descrito dispositivos fotovoltaicos de película delgada a base de perovskita con una arquitectura desarrollada a partir de las celdas solares sensibilizadas con tinte en estado sólido, donde los huecos se recolectan en el cátodo metálico y los electrones en el ánodo FTO (Ball, J. M.; Lee, M. M.; Hey, A.; Snaith, H. Low-Temperature Processed Mesosuperstructured to Thin-Film Perovskite Solar Cells. Energy & Environmental Science 2013). En esta configuración, se deposita una película delgada de alúmina mesoporosa sobre sustratos compactos de FTO cubiertos con TiO₂ para ayudar a la formación de la película de perovskita, luego se deposita un transportador de huecos orgánico sobre la estructura formada para proporcionar un contacto selectivo al hueco. Sin embargo, dado que los huecos se recolectan en el cátodo metálico superior, esta configuración tiene aplicaciones limitadas en celdas solares en tándem, donde se podrían lograr mejoras inmediatas mediante el uso de perovskitas de "gran brecha de banda" con una celda inorgánica inferior con una brecha de banda baja, (Beiley, Z. M.; McGehee, M. D. Modeling low cost hybrid tandem photovoltaics with the potential for efficiencies exceeding 20 %. Energy & Environmental Science 2012, 5, 9173-9179) que generalmente se construye en una configuración de "sustrato" con electrones que se recolectan en los contactos metálicos superiores.
- 35 Los materiales típicos utilizados en la energía fotovoltaica orgánica como contactos selectivos de huecos para las mezclas son PEDOT:PSS, V₂O₅ y NiO, aunque se usa habitualmente PC₆₀BM y más recientemente poli[(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN) como aceptores de electrones. Para determinar si estos materiales funcionarían en el dispositivo completo, un buen primer paso para verificar que la transferencia de carga a estas capas intermedias sea posible es medir la eficiencia de extinción de la FL en estado estacionario, de manera similar a lo que se ha convertido en una rutina en todas las celdas solares orgánicas. Estos datos se presentan en la figura 9 y los resultados se resumen en la tabla 4. Se puede ver claramente que todas las capas de tipo p elegidas en este trabajo extinguen la FL de la perovskita más eficientemente que el modelo del sistema spiro-OMeTAD, con valores similares para PEDOT:PSS y V₂O₅ del 99,87 % de eficiencia de extinción. Todas las capas de tipo n exhiben tasas de extinción significativamente más altas que el sistema de TiO₂ modelo, que solo exhibe un 45 % de eficiencia de extinción constante. Todas las celdas fabricadas en este trabajo utilizan una capa de PC₆₀BM recubierta por centrifugación, ya que las celdas solares fabricadas con una capa intermedia de PFN produjeron un rendimiento fotovoltaico extremadamente bajo.

Tabla 4. Eficiencia de la extinción de la fotoluminiscencia en el estado estacionario para las capas de tipo p y n y el absorbente de perovskita.

capas de tipo n		capas de tipo p	
NiO	95,39	PCBM	90,99
V ₂ O ₅	99,87	PFN	99,86
PEDOT:PSS	99,86	TiO ₂	45,71
Spiro-OMeTAD	99,21		

PEDOT:PSS como el contacto de tipo p

- 55 El primer ejemplo de una arquitectura invertida que utiliza la perovskita como absorbente de luz y transportador de carga utiliza una capa PEDOT:PSS delgada como contacto de tipo p y una capa doble compacta de PC₆₀BM y TiO_x como el contacto de tipo n. Para poder procesar estas estructuras en el aire, la capa intermedia superior de TiO_x tiene que lograr un buen contacto con el ánodo superior de Al. En la Figura 10 se presenta una imagen SEM de la estructura optimizada en sección transversal. La cobertura uniforme de la estructura de perovskita es esencial para fabricar dispositivos fotovoltaicos óptimos y está muy afectada por el sustrato sobre el que se forma. Cuando se ensamblan en recubrimientos PEDOT:PSS recocidos, se forman macrocristales de más de 30 µm de longitud de perovskita, como se muestra en la figura 11b) y 11d). Si bien esto podría ser beneficioso para el transporte de carga

a través de la capa, existen espacios grandes entre los cristales que permiten el contacto directo entre PC₆₀BM y la capa inferior de PEDOT:PSS, que no es beneficiosa para el rendimiento del dispositivo. PEDOT:PSS es soluble en DMF y por esta razón se ha reticulado por inmersión en una solución acuosa de FeCl₃ 0,25M, para evitar la redisolución de la capa cuando se deposita el precursor de perovskita en DMF. Cuando el PEDOT:PSS está reticulado, sorprendentemente, la cobertura de la película de perovskita resultante aumenta significativamente, mientras que el tamaño promedio de cristal/características para este material se ha reducido considerablemente. La cobertura resultante y el tamaño del cristal se muestran en la figura 11a) y 11c), y que se determinó que era 80 ± 1 % para películas PEDOT:PSS recocidas y 97 ± 1 % para películas reticuladas estimadas directamente de las imágenes SEM.

Cuando se compara el rendimiento de los dispositivos resultantes, como se muestra en la figura 12a), se observa que los dispositivos procesados en PEDOT:PSS reticulado exhiben voltajes de circuito abierto de aproximadamente 0,8 V, mientras que los dispositivos con PEDOT:PSS recocido solo lograron aproximadamente 0,64 V. Esto concuerda con una reducción de la recombinación de carga entre las cargas en la capa de PCBM y la capa PEDOT:PSS debido a la cobertura mejorada de la película de perovskita. Los dispositivos que emplean PEDOT:PSS reticulado muestran una corriente de cortocircuito ligeramente reducida de 16,2 mAcm⁻² en comparación con los dispositivos PEDOT:PSS recocidos que exhiben 17,2 mAcm⁻², aunque la diferencia es pequeña, y dentro de la variación experimental. Finalmente, la eficiencia de conversión de energía de los dispositivos óptimos alcanzó valores de más del 6,7 %, superando con creces a los dispositivos PEDOT:PSS recocidos que alcanzaron el 5,6 %.

V₂O₅ y NiO como contactos de tipo p

Tanto el V₂O₅ como el NiO son materiales de tipo p actualmente en uso para dispositivos fotovoltaicos orgánicos de alta eficiencia y estables. En este caso, los inventores han fabricado los dispositivos mediante la aplicación por centrifugación de la solución precursora apropiada en FTO con una etapa de sinterización posterior a 500 °C para garantizar una capa de óxido de metal completamente cristalina. La cobertura de la superficie de la solución de perovskita puede ser un problema para este material, como se puede ver en las imágenes SEM de la figura 13.

El rendimiento fotovoltaico de los dispositivos que incorporan estas capas se muestra en la figura 14.

Comparación con las arquitecturas regulares

Finalmente, el dispositivo invertido de referencia, que incorpora PEDOT:PSS como capa aceptadora de huecos y PC₆₀BM como la capa de extracción de electrones, se compara con un dispositivo de arquitectura regular compuesto de una capa de aceptación de electrones de TiO₂ y Spiro-OMeTAD como la capa transportadora de huecos en la Figura 15b). Ambos sistemas logran asombrosas corrientes de cortocircuito de más de 17,5 mAcm⁻² y altos voltajes de circuito abierto de más de 0,9 V. La principal diferencia en la eficiencia de conversión de potencia del 11,8 % para la arquitectura normal y del 7,54 % para los dispositivos invertidos son los factores de llenado más bajos de este último. Esto se debe probablemente a problemas de fugas entre PEDOT:PSS y PCBM, como se muestra en la Figura 5.a. o pérdidas de resistencia en serie, probablemente debido a la necesidad de usar una capa superior de TiO_x para poder procesar los dispositivos en condiciones de aire ambiente.

Los dispositivos presentados divulgados ofrecen un enfoque completamente nuevo para la arquitectura de diseño, en particular porque los materiales utilizados son comúnmente empleados y producidos en masa en la actualidad para la industria fotovoltaica orgánica y, por lo tanto, deben acelerar el desarrollo de un sistema de producción en masa.

Conclusión

Las estructuras de dispositivos invertidos, donde los huecos se recolectan a través del FTO, son necesarias para aplicaciones en tándem para su uso con celdas inferiores fotovoltaicas inorgánicas. Aquí se muestra una celda fotovoltaica de baja temperatura, aire ambiental y procesable en solución basada en un absorbente de perovskita semiconductor y contactos selectivos de tipo n y p en forma de PEDOT:PSS y [60]PCBM. Se logra una eficiencia de conversión de potencia del 7,5 % para estas estructuras invertidas. En un sentido, esto demuestra la versatilidad de la tecnología de película delgada de perovskita respecto a la amplia variedad de configuraciones posibles de dispositivos, y lo que es igualmente importante, esto elimina cualquier barrera para la adopción de la tecnología de perovskita por parte de la comunidad fotovoltaica orgánica.

Deposición de vapor de dos fuentes

Preparación del sustrato

El proceso de preparación del sustrato se realizó al aire. El vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) se modeló mediante el grabado con polvo de metal de Zn y HCl 2M diluido en agua miliQ, y después se limpió con una solución al 2 % de hellmanex diluida en agua milliQ, se enjuagó con agua milliQ, acetona y etanol y secado con aire limpio y seco. El plasma de oxígeno se trató posteriormente durante 10 minutos. Sobre una capa compacta

de TiO_2 se recubrió por centrifugación una solución ácida de isopropóxido de titanio en etanol y luego se sinterizó a 150°C durante 10 minutos y luego a 500°C durante 30 minutos.

Deposición de vapor

El sistema utilizado es una evaporación de doble fuente para administrar mejor la fuente orgánica y la fuente inorgánica por separado. El evaporador fue el Mini Spectros Deposition System de Kurt J. Lesker con crisoles cerámicos (fuentes OLED), alojado en una caja de guantes seca llena de nitrógeno (Figura 18). Por lo tanto, todos los procesos se realizaron en un ambiente libre de oxígeno. La cámara de operación está diseñada para funcionar a una presión de 5E-6mbar donde las partículas de vapor pueden viajar directamente al sustrato. Las muestras se mantuvieron boca abajo en un soporte sobre crisoles que contenían los polvos de la fuente. El monitor de dos sensores de cristal está ubicado a solo 10 cm por encima de los crisoles para monitorizar la tasa de deposición de cada fuente por separado sin interferencia entre sí. Sus mediciones sirven como información para ajustar la temperatura de calentamiento a los productos químicos de la fuente. Hay otro sensor de cristal disponible cerca del soporte del sustrato que puede utilizarse para medir el grosor total depositado.

Medición del factor instrumental

Dado que la distancia entre la fuente y el monitor es diferente a la distancia entre la fuente y el sustrato, se calibró individualmente el factor instrumental (la relación entre los materiales depositados en los sensores con respecto a las muestras) de cada fuente. La densidad de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ se asumió como 1 g/cm^3 debido a su indisponibilidad. La configuración y los resultados se muestran en la Tabla 5.

Fuente	Ajuste			Resultados		
	Densidad	Tasa de evaporación Tiempo de evaporación	Tiempo de evaporación	Valores en los sensores	Grosor real promedio	Factor instrumental
Fuente 1: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	1 g/cm^3	16A/s	32 min	32kA	1,48um	2.16
Fuente 2: PbCl_2	$5,85\text{ g/cm}^3$	5A/s	32 min	10kA	185nm	5.41

Tabla 5: Medición del factor instrumental

Hay que señalar que fue difícil evaporar la fuente orgánica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ constantemente debido a su inestabilidad durante el proceso de evaporación y su tasa de deposición tuvo hasta un $\pm 20\%$ de desviación respecto al valor establecido. El grosor físico se midió con la sonda de grosor de película Veeco DekTak 150.

Fuentes dobles de deposición de perovskita

Los inventores intentaron investigar las celdas solares de perovskita de "unión plana" por evaporación en el sistema de deposición de doble fuente. La perovskita evaporada se puede depositar en la parte superior de la capa compacta de TiO_2 directamente sin capa mesoporosa (Figura 20b y 20c).

La fuente orgánica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y la fuente inorgánica PbCl_2 se pesaron aproximadamente a 200 mg y 100 mg, y se cargaron en los dos crisoles, respectivamente. Las muestras se insertaron boca abajo en el soporte del sustrato. Una vez que la presión en la cámara se evacuó a 5E-6 mbar, se abrieron los obturadores de las dos fuentes OLED mientras se calentaban las fuentes. Una vez que las dos fuentes alcanzaron los valores establecidos, el obturador del sustrato se abrió girando el soporte para obtener una película delgada y uniforme.

Después de completar la evaporación, el color de las muestras se cambió según la composición de las dos fuentes. Todas las muestras se colocaron luego en una placa calefactora para secar a 100°C durante 50 minutos para cristalizar el cristal de perovskita antes de recubrir por centrifugación la capa transportadora de huecos. La Figura 21 muestra la imagen de la superficie después de recocer el cristal de perovskita en la placa calefactora. Hasta el momento, en el experimento se utilizó como transportador de huecos el Spiro-OMeTAD al 7 % en solución de clorobenceno con terc-butilpiridina (tBP) y bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (Li-TFSI) como transportador de

huecos que se recubrió por centrifugación a 2.000 rpm durante 45 s. Al final, los dispositivos se completaron con la evaporación de los electrodos de contacto de Ag (Figura 20a).

Si se compara la perovskita evaporada con la perovskita recubierta por centrifugación convencional, la perovskita evaporada tenía una superficie más uniforme y plana con menos huecos (Figura 21). La cobertura completa de la perovskita evaporada no solo contacta completamente con la capa compacta de TiO_2 , sino que también aísla la capa transportadora de huecos de la capa compacta. Sin duda ayudará a la fotocorriente así como al voltaje en todo el sistema.

Caracterización del dispositivo

El experimento comenzó con una composición variable de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ a PbCl_2 de 4:1 a 16:1 en relación molar con un grosor total constante. Una vez que se había optimizado la composición, se investigó el grosor deseado con la mejor composición.

El mejor rendimiento se ha logrado al 13 % de eficiencia de potencia eléctrica al establecer la tasa de deposición en 5,3 Å/s para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y 1 Å/s para PbCl_2 que idealmente debería haber dado 9.3:1 en relación molar si se tiene en cuenta el factor instrumental. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, dado que la evaporación de la fuente orgánica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ siempre tenía desviación, el grosor final mostrado en el Sensor 1 para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ era 44,4 kÅ en lugar de los 42,4 kÅ esperados. En otras palabras, la tasa de deposición promedio real para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ debería ser 5,6 Å/s en lugar del valor de configuración 5,3 Å/s. En este caso, la película se depositó realmente en la relación molar de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ a PbCl_2 9.8:1 lo que dio un grosor físico de 230 nm medido por la sonda DekTak.

El mejor rendimiento dio una fotocorriente de cortocircuito J_{SC} de 21,47 mA/cm², voltaje de circuito abierto V_{OC} de 1,07 voltios y un factor de llenado (FF) de 0,67, lo que arroja una eficiencia de conversión eléctrica de hasta 15,36 % como se muestra en la Figura 22. Se midieron las características de voltaje-corriente (2400 Series SourceMeter, Keithley Instruments) bajo la luz solar simulada AM 1,5G a una irradiación de 100 mW·cm⁻² y las celdas solares se enmascararon con una abertura metálica para definir el área activa que normalmente era de 0,076 cm² y se midió en un soporte de muestra a prueba de luz para minimizar los efectos de borde.

Para definir los contenidos en la película evaporada, se midió el patrón XRD de la superficie de perovskita evaporada y luego se comparó con el patrón XRD convencional de la perovskita recubierta por centrifugación y otras sustancias químicas esenciales como se muestra en la Figura 23. Según los patrones XRD, se ve claramente que la perovskita evaporada es casi idéntica a la película de perovskita procesada en solución a partir de los precursores $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbCl_2 en DMF (denominados K330) lo que indica que la perovskita evaporada tiene la misma estructura cristalina que la perovskita recubierta por centrifugación.

La última medición en la Figura 24 fue una comparación de la absorbancia entre una película de 200 nm evaporada y una película recubierta por centrifugación. La absorbancia de las dos perovskitas evaporadas de 'unión plana' de 200 nm tiene una forma similar a la absorbancia de la perovskita recubierta por centrifugación de 'unión plana' de 200 nm, pero la perovskita evaporada tiene unidades de absorción mucho más grandes.

Conclusión

Aquí, la perovskita inorgánica-orgánica híbrida evaporada en celdas solares de unión plana puede conseguir más del 15 % de eficiencia de conversión de energía eléctrica mediante el control apropiado de la tasa de deposición del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y PbCl_2 y el grosor depositado sobre el sustrato. La realización de la utilización de la técnica de evaporación para producir celdas solares de perovskita supera los límites del proceso de solución de encontrar una solución adecuada para disolver los productos químicos y, por lo tanto, también ayuda a la comercialización de las celdas solares híbridas inorgánicas-orgánicas.

En general, se considera ventajoso retener una estructura cristalina 3D en la perovskita, en oposición a la creación de perovskitas en capas que inevitablemente tendrán mayores energías de enlace de exciton (Journal of Luminescence 60&61 (1994) 269 274). También es ventajoso poder ajustar la brecha de banda de la perovskita. La banda puede cambiarse cambiando los cationes metálicos o los halógenos, que influyen directamente tanto en los orbitales electrónicos como en la estructura cristalina. De modo alternativo, cambiando el catión orgánico (por ejemplo, de un catión metilamonio a un catión formamidinio), puede alterarse la estructura cristalina. Sin embargo, para que quepa dentro del cristal de perovskita, se debe cumplir la siguiente condición geométrica:

$$(R_A + R_X) = t\sqrt{2}(R_B + R_X)$$

en la que $R_{A,B,X}$ son los radios iónicos de los iones ABX. El inventor descubrió inesperadamente que el catión de formamidinio (FO) sí forma la estructura de perovskita en una estructura de cristal 3D en una perovskita FOPbBr_3 (cristal tetragonal) o FOPbI_3 (cristal cúbico), y perovskitas de mezclas de halógenos de las mismas.

Producción de la capa de perovskita en dos etapas**Preparación del sustrato**

- 5 Se grabó un patrón de electrodo sobre sustratos de vidrio recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO, TEC 7 Pilkington Glass) utilizando una mezcla de polvo de Zn y HCl 2M. Luego se limpiaron secuencialmente en Hallmanex, agua desionizada, acetona, propan-2-ol y plasma de O₂.

Deposición de capa selectiva de electrones

- 10 Una capa delgada (aproximadamente 50 nm) de TiO₂ sirvió como la capa selectiva de electrones. Se depositó sobre el sustrato mediante recubrimiento por centrifugación (velocidad = 2000 rpm, aceleración = 2000 rpm/s, tiempo = 60 s) a partir de una solución filtrada (filtro de PTFE de 0,45 µm) que contenía isopropóxido de Ti en etanol con HCl añadido. Estas películas se calentaron a 500 °C durante 30 minutos.

Evaporación de PbI₂ y PbCl₂

- 15 Se depositaron películas delgadas (aproximadamente 150 nm) de PbI₂ o PbCl₂ por evaporación térmica a través de una máscara de sombra sobre los sustratos a una presión de aproximadamente 10⁻⁶ mbar a una velocidad de aproximadamente 2Å/s. Las temperaturas de evaporación fueron aproximadamente 270 °C y 310 °C para el PbI₂ y el PbCl₂ respectivamente.

Conversión de perovskita por recubrimiento por inmersión

- 25 Para recubrimiento por inmersión, los sustratos prerrevestidos en PbI₂ o PbCl₂ se sumergieron en una solución de 20 mg/ml de yoduro de metilamonio en propan-2-ol anhidro en una caja de guantes llena de nitrógeno. El tiempo de inmersión fue constante para todos los dispositivos a los 10 minutos. Después del recubrimiento por inmersión, los sustratos se recocieron a 120 °C en una atmósfera de nitrógeno durante 10 minutos. Los tiempos de inmersión pueden variar de 10 segundos a 2 horas. Para el ejemplo dado en esta patente, el tiempo de inmersión fue de 10 minutos.

Deposición de material transportador de huecos

- 35 El material transportador de huecos, 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno (Spiro-OMeTAD), se depositó por recubrimiento por centrifugación (velocidad = 2000 rpm, aceleración = 2000 rpm/s, tiempo = 60s) de una solución de clorobenceno 80 mM que contiene 80 % en moles de terc-butilpiridina (tBP) y 30 % en moles de bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (Li-TFSI) como aditivos en una caja de guantes llena de nitrógeno.

Deposición del electrodo superior

40 El electrodo de plata superior se depositó por evaporación térmica (presión aproximadamente 5 µTorr) hasta un grosor de 150 nm a aproximadamente 2Å/s.

Caracterización de la tensión-corriente del dispositivo

- 45 Para medir el rendimiento de las celdas solares, se generó luz solar simulada AM 1,5 con un simulador solar ABET de clase AAB calibrado para proporcionar una AM simulada de irradiancia equivalente de 106,5 mW/cm², utilizando una celda de referencia de silicio filtrada KG5 calibrada con NREL. Se calculó que el factor de falta de coincidencia era de 1,065 entre 300 y 900 nm, lo que está más allá del rango operativo tanto de la celda de referencia de silicio filtrada KG5 como de las celdas de prueba de perovskita. Las curvas de tensión de corriente se registraron con un multímetro (Keithley 2400, EE. UU.). Las celdas solares se enmascararon con una abertura de metal que define el área activa (0,0625 cm²) de las celdas solares. Las características de densidad-voltaje de corriente de los dispositivos se muestran en la Figura 32 (para PbI₂ como la capa fotoactiva (línea discontinua) y CH₃NH₃PbI₃ después del recubrimiento por inmersión como capa fotoactiva (línea continua) y la Figura 33 (para PbCl₂ como la capa fotoactiva (línea discontinua) y CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x después del recubrimiento por inmersión como capa fotoactiva (línea continua).

Difracción de rayos X

- 60 Los espectros de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron de dispositivos sin electrodos de plata (vidrio recubierto con FTO, TiO₂, capa fotoactiva, Spiro-OMeTAD) utilizando un difractómetro de rayos X Panalytical X'Pert Pro. Los resultados se muestran en la Figura 31.

Microscopía electrónica de barrido

- 65

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron de dispositivos sin electrodos de plata (vidrio recubierto con FTO, TiO_2 , capa fotoactiva, Spiro-OMeTAD) utilizando un Hitachi S-4300. Las micrografías electrónicas se muestran en la Figura 29 (para (a) PbCl_2 y (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ después del recubrimiento por inmersión) y la Figura 30 (para (a) PbI_2 y (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ después del recubrimiento por inmersión).

Resultados y discusión

El método de dos etapas permite la producción de películas uniformes de perovskita utilizando técnicas económicas que ya están disponibles en la industria del acristalamiento. Después de la deposición inicial de un dihalogenuro metálico, pueden producirse películas planas uniformes de perovskita por infiltración del dihalogenuro metálico con el halogenuro orgánico. La Figura 31 muestra los espectros de difracción de rayos X de películas delgadas de (a) PbCl_2 , (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, (c) PbI_2 , y (d) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Después del recubrimiento por inmersión, las películas de ambos precursores muestran una disminución de la intensidad relativa de los picos correspondientes a la red del precursor y un aumento relativo de la red de perovskita (ausente en el espectro del precursor xrd) lo que indica la conversión predominante de las películas del precursor en perovskita.

La Figura 29 muestra las micrografías electrónicas de barrido en sección transversal de dispositivos que muestran, de abajo hacia arriba, el sustrato de vidrio, FTO, capa selectiva de electrones de TiO_2 , capa fotoactiva, Spiro-OMeTAD. Las capas fotoactivas son (a) PbCl_2 , y (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ después del recubrimiento por inmersión. La Figura 30 muestra las micrografías electrónicas de barrido en sección transversal de dispositivos que muestran, de abajo hacia arriba, el sustrato de vidrio, FTO, capa selectiva de electrones de TiO_2 , capa fotoactiva, Spiro-OMeTAD. Las capas fotoactivas son (a) PbI_2 , y (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ después del recubrimiento por inmersión. En ambos casos, las perovskitas producidas por el recubrimiento por inmersión muestran una uniformidad relativa.

Las características de densidad-voltaje de corriente de los dispositivos se muestran en las Figuras 32 y 33. En la Figura 32, se muestran las características de un dispositivo hecho con PbI_2 como la capa activa (línea discontinua) y un dispositivo donde el PbI_2 evaporado se ha convertido en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (línea continua) mediante recubrimiento por inmersión en una solución de yoduro de metilamonio en propan-2-ol. Los parámetros de rendimiento para el PbI_2 son $J_{sc} = 1.6 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE} = 0.80 \%$, $V_{oc} = 0.97 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.57$. Los parámetros de rendimiento para el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ son $J_{sc} = 5.3 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE} = 2.4 \%$, $V_{oc} = 0.82 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.61$. En la Figura 33 se muestran las características actuales de densidad-voltaje de un dispositivo fabricado con PbCl_2 como la capa activa (línea discontinua) y un dispositivo donde el PbCl_2 evaporado se ha convertido en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (línea continua) por recubrimiento por inmersión en una solución de yoduro de metilamonio en propan-2-ol. Los parámetros de rendimiento para el PbCl_2 son $J_{sc} = 0.081 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE} = 0.006 \%$, $V_{oc} = 0.29 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.27$. Los parámetros de rendimiento para el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ son $J_{sc} = 19.0 \text{ mA/cm}^2$, $\text{PCE} = 7.0 \%$, $V_{oc} = 0.8 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.49$. En ambos casos, se muestra que los dispositivos viables se producen mediante este método de dos etapas.

Estimación de la longitud de difusión del portador de carga

Para que una carga (ya sea un electrón o un hueco) se genere a partir de la absorción de la luz y se recoja de manera eficiente en una película sólida delgada, la vida útil de la especie cargada (el tiempo que permanecerá antes de recombinarse con una especie cargada de manera opuesta) debe ser mayor el tiempo que tarda en difundirse a través de la película y fluir hacia el electrodo. El producto del coeficiente de difusión (D_e) y la vida útil (τ_e) se puede utilizar para estimar la longitud de difusión (L_D) a partir de

$$L_D = \sqrt{D\tau}$$

La extinción de la fotoluminiscencia (FL) se ha empleado previamente con éxito con semiconductores orgánicos, con el fin de determinar la longitud de difusión del par de electrones unidos fotoexcitados (el excitón). Simplemente fabricando películas delgadas sólidas en presencia o ausencia de una capa de extinción de excitones, y modelando la caída de la fotoluminiscencia en una ecuación de difusión, es posible determinar con precisión la vida útil de los excitones, la velocidad de difusión y la longitud de la difusión. En la figura 36 se muestra una imagen SEM de la sección transversal de una capa absorbente de mezcla de halogenuros de 270 nm de grosor con una capa superior de extinción de huecos de Spiro-OMeTAD.

La dinámica de caída de la FL se modeló calculando el número y la distribución de las excitaciones en la película $n(x,t)$ de acuerdo con la ecuación de difusión 1-D (ec. 1),

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - k(t)n(x,t) \quad (1),$$

donde D es el coeficiente de difusión y $k(t)$ es la tasa de caída de la FL en ausencia de cualquier material de extinción. La tasa de caída total k se determinó ajustando una caída exponencial extendida a los datos de FL

medidos a partir de capas de perovskita recubiertas con PMMA. El efecto de la capa de extinción se incluyó suponiendo que todos los portadores fotogenerados que llegan a la interfaz se extinguen, lo que da la condición límite $n(L,t)=0$, donde $x=0$ en la interfaz de vidrio/perovskita y L es el grosor de la película de perovskita. Como las muestras fueron fotoexcitadas desde el lado del sustrato de vidrio de las muestras, la distribución inicial de

15 fotoexcitaciones fue dada por $n(x,0)=n_0 \exp(-\alpha x)$, donde α es el coeficiente de absorción.

La longitud de difusión L_D de la especie se determinó a partir de $L_D = \sqrt{D\tau}$, donde $\tau=1/k$ es la vida útil de recombinación en ausencia de un extintor. Si las cargas libres se crean predominantemente después de la fotoexcitación, la caída de la FL representa la despoblación de los portadores de carga y los coeficientes de difusión para huecos o electrones pueden estimarse dependiendo de la capa de extinción que se emplee. Los resultados de

10 los ajustes del modelo de difusión se muestran en la Fig. 34 y en la Fig. 35. Los parámetros se resumen en la Tabla 6 (D es la constante de difusión y L_D la longitud de difusión).

Tabla 6

Perovskita	Especies	D (cm ² s ⁻¹)	L_D (nm)
CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	Electrones	0,042 ± 0,016	1094 ± 210
	Huecos	0,054 ± 0,022	1242 ± 250
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Electrones	0,017 ± 0,011	117 ± 38
	Huecos	0,011 ± 0,007	96 ± 29

15 Las perovskitas triyoduro (CH₃NH₃PbI₃) y de mezclas de halogenuro (CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x) se comparan en la Figura 37, que muestra la caída de la fotoluminiscencia de una película de perovskita de mezcla de halogenuros de trihalogenuro de organoplomo CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x (cuadrados negros) y una película de perovskita de triyoduro de organoplomo CH₃NH₃PbI₃ (cuadrados grises), recubiertas con PMMA. Los tiempos de vida útil τ_e citados como el

20 tiempo necesario para alcanzar 1/e de la intensidad inicial.

Sorprendentemente, las longitudes de difusión para los electrones y los huecos en la perovskita de mezclas de halogenuros son mayores que 1 μ m, lo que es significativamente más largo que la profundidad de absorción de 100 a 200 nm. Esto indica que no debe haber ningún requisito para la meso o nanoestructura con este absorbente de perovskita específico. Las películas de perovskita triyoduro CH₃NH₃PbI₃ tienen una longitud de difusión más corta de

25 alrededor de 100 nm para electrones y huecos. Las grandes longitudes de difusión de la perovskita de mezclas de halogenuros permiten que se construyan dispositivos fotovoltaicos con capas de perovskita con grosores superiores a 100 nm que muestran excelentes características del dispositivo.

30 Métodos

Preparación del precursor de perovskita:

El yoduro de metilamina (MAI) se preparó haciendo reaccionar metilamina, 33 % en peso en etanol (Sigma-Aldrich), con ácido yodhídrico (HI), 57 % en peso en agua (Sigma-Aldrich), a temperatura ambiente. Se añadió HI gota a gota mientras se agitaba. Después de secar a 100 °C, se formó un polvo blanco, que se secó durante la noche en un horno de vacío y se recrystalizó en etanol antes de su uso. Para formar la solución de precursor de CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x o CH₃NH₃PbI₃, se disolvieron yoduro de metilamonio y cloruro de plomo (II) (Sigma-Aldrich) o yoduro de plomo (II) (Sigma-Aldrich) en *N,N*-Dimetilformamida (DMF) anhidra en una relación molar de 3:1 de MAI a PbCl₂/PbI₂, con

40 concentraciones finales 0,88 M de cloruro/yoduro de plomo y 2,64 M de yoduro de metilamonio.

Preparación del sustrato:

Los sustratos de vidrio para la absorción, las medidas de TA y FL se limpiaron secuencialmente en detergente Hallmanex 2 %, acetona, propan-2-ol y plasma de oxígeno. Los dispositivos se fabricaron en vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) (Pilkington, 7 Ω \square^{-1}). Inicialmente, se eliminó el FTO de las regiones bajo el contacto del ánodo, para evitar la derivación en contacto con los pasadores de medición, grabando el FTO con HCl 2M y polvo de zinc. Los sustratos se limpiaron y grabaron con plasma como anteriormente. Una capa bloqueadora de huecos de TiO₂ compacta se depositó mediante recubrimiento por centrifugación en una solución ligeramente

50 ácida de isopropóxido de titanio en etanol y se recoció a 500 °C durante 30 minutos. El recubrimiento por centrifugación se llevó a cabo a 2000 rpm durante 60 segundos.

Deposición de perovskita

55 Para formar la capa de perovskita para las mediciones de espectroscopia, el precursor no estequiométrico se recubrió por centrifugación sobre el sustrato a 2000 rpm en aire. Para el CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x, el precursor se utilizó tal cual; para el CH₃NH₃PbI₃, el precursor se diluyó en DMF en una proporción 1:1 entre solución precursora y DMF. Después del recubrimiento por centrifugación, las películas de CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x se recoció a 100 °C durante 45 minutos, y el CH₃NH₃PbI₃ a 150 °C durante 15 minutos. Los agentes de extinción superiores se depositaron luego en

60 el aire a través de soluciones de clorobenceno de recubrimiento por centrifugación con las siguientes condiciones:

poli(metilmetacrilato) (PMMA; Sigma-Aldrich) 10 mg/ml y éster metílico del ácido fenil-C₆₁-butírico (PCBM; Solenne BV) 30 mg/ml, ambos recubiertos por centrifugación a 1000 rpm y 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno (Spiro-OMeTAD; Borun Chemicals) a 0,46 M con recubrimiento por centrifugación a 2000 rpm.

5 Caracterización:

Se usó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (Hitachi S-4300) para adquirir imágenes SEM. Los grosores de las muestras se midieron utilizando un perfilómetro de superficie Veeco Dektak 150.

10 Mediciones de fotoluminiscencia y ajustes:

Las mediciones de FL en estado estacionario y resueltas en el tiempo se adquirieron utilizando una configuración de conteo de fotones correlacionado con el tiempo (TCSPC) (FluoTime 300, PicoQuant GmbH). Las muestras de la película se fotoexcitaron usando un cabezal láser de 507 nm (LDH-P-C-510, PicoQuant GmbH) pulsado a frecuencias entre 0,3-10 MHz, con una duración de pulso de 117ps y una fluencia de n30nJ/cm². La FL se recogió utilizando un monocromador de alta resolución y un conjunto de detector de fotomultiplicador híbrido (PMA Hybrid 40, PicoQuant GmbH).

Los parámetros que describen la dinámica de la fotoluminiscencia en ausencia de un extintor son entradas requeridas en el modelo de difusión. Estas se obtuvieron ajustando la FL con corrección de fondo medido a partir de películas de perovskita revestidas con PMMA con una función de caída exponencial extendida

$$I(t) = I_0 e^{-(t/\tau_e)^{\beta}}$$

Los errores en los parámetros de ajuste se determinaron examinando la reducción de superficies χ^2 obtenidas por variación independiente de cada parámetro de ajuste. Se utilizó un valor de corte de $\chi_R^2(p)/\chi_R^2 = 1,2$ en cada caso para obtener límites a un nivel de confianza del 68 %. Para facilitar la comparación de los tiempos de vida útil entre muestras con diferentes agentes de extinción, τ_e se define como el tiempo transcurrido después de la excitación para que la intensidad de la FL disminuya a 1/e de su intensidad máxima. El error en la precisión de esta vida útil se tomó como la mitad del rango de puntos cuyo valor medio se encuentra dentro de una desviación estándar de la línea 1/e. Los resultados de la dinámica de fotoluminiscencia se muestran en las Figuras 34, 35 y 37.

Modelado por difusión:

La dinámica de caída de la FL se modeló calculando el número y la distribución de las excitaciones en la película $n(x,t)$ de acuerdo con la ecuación de difusión 1-D,

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - k(t)n(x,t)$$

donde D es el coeficiente de difusión y $k(t)$ es la tasa de caída de la FL en ausencia de cualquier material de extinción. La tasa de caída total, $k = 1/k_f + 1/k_{nr} = \beta \tau^{-\beta} t^{\beta-1}$, se determinó ajustando una caída exponencial extendida a los datos de la FL medida a partir de capas de perovskita con PMMA y supuestamente independientes del material de recubrimiento. El efecto de la capa de extinción se incluyó suponiendo que todos los excitones que llegan a la interfaz se extinguen con la eficiencia unitaria ($n(L,t)=0$, donde $x=0$ en la interfaz de vidrio/perovskita y L es el grosor de la película perovskita). Como el pulso de excitación era del lado del sustrato de vidrio de las muestras, se tomó la distribución inicial de los excitones como $n(x,0)=n_0 \exp(-\alpha x)$, donde $\alpha=A/L$ (absorbancia a 507 nm/grosor de la capa de perovskita). Se asumió que cualquier desviación de esta distribución debido a la reflexión del pulso del láser en la interfaz perovskita/extintor es insignificante. Para calcular la longitud de difusión L_D , el coeficiente de difusión se varió para minimizar el valor chi-cuadrado reducido,

$$\chi_r^2 = \frac{1}{(n-p-1)} \sum \frac{(y(t)-y_c(t))^2}{y(t)}$$

donde $y(t)$ e $y_c(t)$ son las intensidades de FL medidas y calculadas en el tiempo t , n es el número de puntos de datos y p es el número de parámetros de ajuste. La ecuación se resolvió numéricamente utilizando el algoritmo de Crank-Nicholson y el número de excitones integrados en toda la película para determinar la intensidad total de la FL en el momento t . Tanto los modelos exponenciales extendidos como los de difusión 1-D se ajustaron a los datos experimentales de TCSPC mediante la reconvolución iterativa con la función de respuesta del instrumento (IRF) que se registró por separado, de manera que la intensidad de FL observada,

$$I(t) = \int g(t') f(t - t') dt'$$

es el resultado de la curva de caída real, $f(t)$, convuelto con el IRF, $g(t)$. La longitud media de difusión, L_D viene dada por

5

$$L_D = \sqrt{D\tau_e},$$

donde τ_e es el tiempo que tarda la FL en caer a 1/e de su intensidad inicial en ausencia de un agente de extinción.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo optoelectrónico que comprende una región fotoactiva, región fotoactiva que comprende:
 - 5 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 dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:
una capa de conductor de perovskita sin porosidad abierta,
en donde dicha perovskita comprende una estructura cristalina tridimensional.
- 10 2. Un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho dispositivo es un dispositivo fotovoltaico o un dispositivo emisor de luz.
- 15 3. Un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha perovskita comprende una red tridimensional de celdas unitarias de perovskita sin ninguna separación entre capas.
- 20 4. Un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la capa del semiconductor de perovskita forma una heterounión plana con la región de tipo n o la región de tipo p, opcionalmente en donde la capa del semiconductor de perovskita forma una primera heterounión plana con la región de tipo n y una segunda heterounión plana con la región de tipo p.
- 25 5. Un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el grosor de la capa del semiconductor de perovskita es de 10 nm a 100 μ m.
- 30 6. Un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la región fotoactiva comprende:
 - dicha región de tipo n;
 - dicha región de tipo p; y, dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:
 - i) una primera capa que comprende un material de andamio y un semiconductor de perovskita; y
 - ii) una capa de cobertura dispuesta sobre dicha primera capa, capa de cobertura que es dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta,
- 35 en donde el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura está en contacto con el semiconductor de perovskita en la primera capa, y
en donde el material de andamio es poroso y el semiconductor de perovskita en la primera capa se dispone en los poros del material de andamio, opcionalmente en donde:
 - 40 - el material de andamio es un material de andamio dieléctrico o un material de andamio portador de carga;
 - el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura forma una heterounión plana con la región de tipo p o la región de tipo n;
 - el grosor de la capa de cobertura es mayor que el grosor de la primera capa; y/o
 - 45 - el grosor de la capa de cobertura es de 10 nm a 100 μ m, y/o el grosor de la primera capa es de 5 nm a 1000 nm.
- 50 7. Un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la perovskita es una perovskita emisora de luz y/o el semiconductor de perovskita tiene una brecha de banda igual o inferior a 3,0 eV.
8. Un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la perovskita comprende al menos un anión seleccionado de aniones halogenuro.
- 55 9. Un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la perovskita comprende un primer catión, un segundo catión y al menos un anión.
10. Un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el segundo catión es un catión metálico seleccionado entre Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Yb^{2+} y Eu^{2+} .
- 60 11. Un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en donde el primer catión es un catión orgánico, opcionalmente en donde:
 - el catión orgánico tiene la fórmula $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$, en donde:
 - 65 R_1 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido;
 - R_2 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido;

R₃ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; y
R₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; o

el catión orgánico tiene la fórmula (R₅R₆N=CH-NR₇R₈)⁺, en donde: R₅ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; R₆ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; R₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido; y R₈ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido, o arilo no sustituido o sustituido.

12. Un dispositivo optoelectrónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la perovskita es una perovskita de halogenuro mixto, en donde dichos dos o más aniones diferentes son dos o más aniones halogenuro diferentes.

13. Un proceso para producir un dispositivo optoelectrónico que comprende una región fotoactiva, región fotoactiva que comprende:

una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n;
una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; y, dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:

una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta,
en donde dicha perovskita comprende una estructura cristalina tridimensional,

proceso que comprende:

- a) proporcionar una primera región;
- (b) disponer una segunda región en la primera región, segunda región que comprende una capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, en donde dicha perovskita comprende una estructura cristalina tridimensional; y
- c) disponer una tercera región sobre la segunda región,

en donde:

la primera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n y la tercera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p; o
la primera región es una región de tipo p que comprende al menos una capa de tipo p y la tercera región es una región de tipo n que comprende al menos una capa de tipo n.

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dicho dispositivo optoelectrónico es un dispositivo fotovoltaico o un dispositivo emisor de luz.

15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14, en donde dicha región fotoactiva comprende:

dicha región de tipo n;
dicha región de tipo p; y, dispuesta entre la región de tipo n y la región de tipo p:

- i) una primera capa que comprende un material de andamio y un semiconductor de perovskita; y
- ii) una capa de cobertura dispuesta sobre dicha primera capa, capa de cobertura que es dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta,

en donde el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura está en contacto con el semiconductor de perovskita en la primera capa,
en donde el material de andamio es poroso y el semiconductor de perovskita en la primera capa se dispone en los poros del material de andamio,
en donde el proceso comprende:

- a) proporcionar dicha primera región;
- b) disponer dicha segunda región sobre la primera región, en donde la segunda región comprende:
 - i) una primera capa que comprende un material de andamio y un semiconductor de perovskita; y
 - (ii) una capa de cobertura en dicha primera capa, capa de cobertura que es dicha capa de un semiconductor de perovskita sin porosidad abierta, en donde el semiconductor de perovskita en la capa de cobertura está en contacto con el semiconductor de perovskita en la primera capa; y
- c) disponer dicha tercera región en la segunda región.

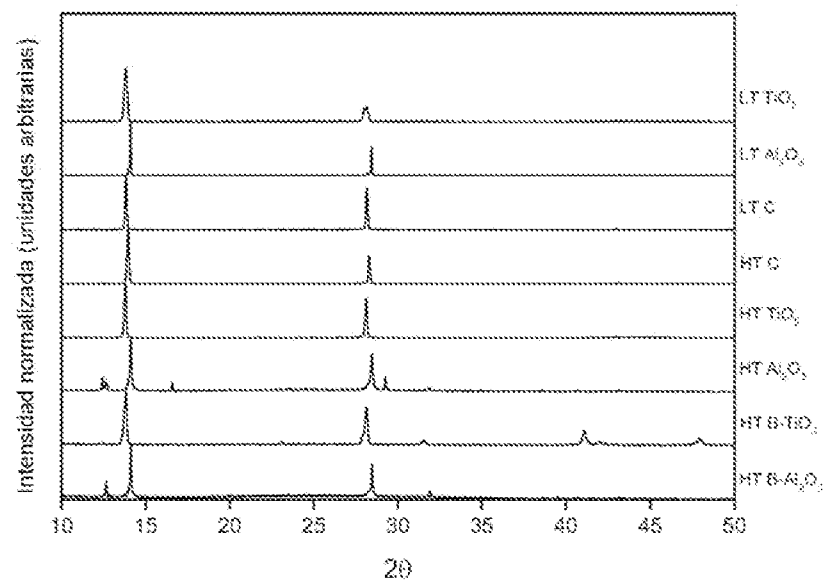
Electrodo metálico
Semiconductor tipo p
Perovskita: tipo n, intrínseca o tipo p
Semiconductor tipo n
Electrodo metálico

(a)

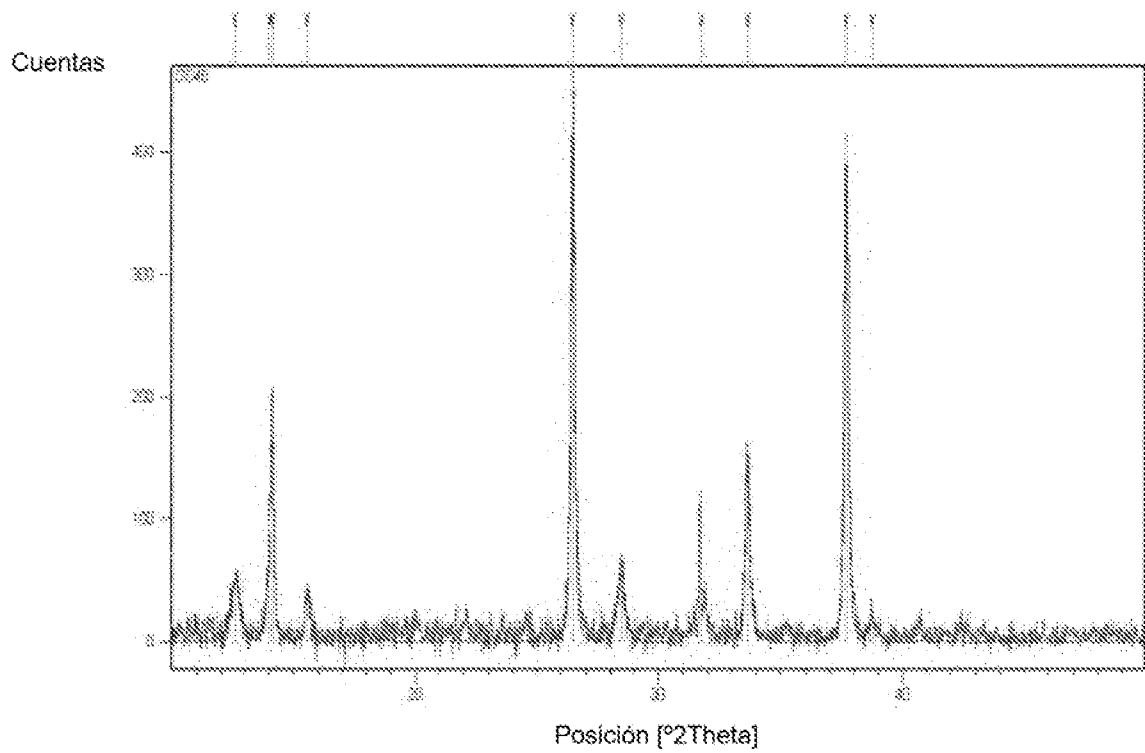
Ag
Spiro-OMeTAD
Perovskita
Perovskita soportada en Al_2O_3 poroso o TiO_2 (opcional)
Capa compacta de TiO_2
Vidrio recubierto con FTO

(b)

Fig. 1



(a)



(b)

Fig. 2

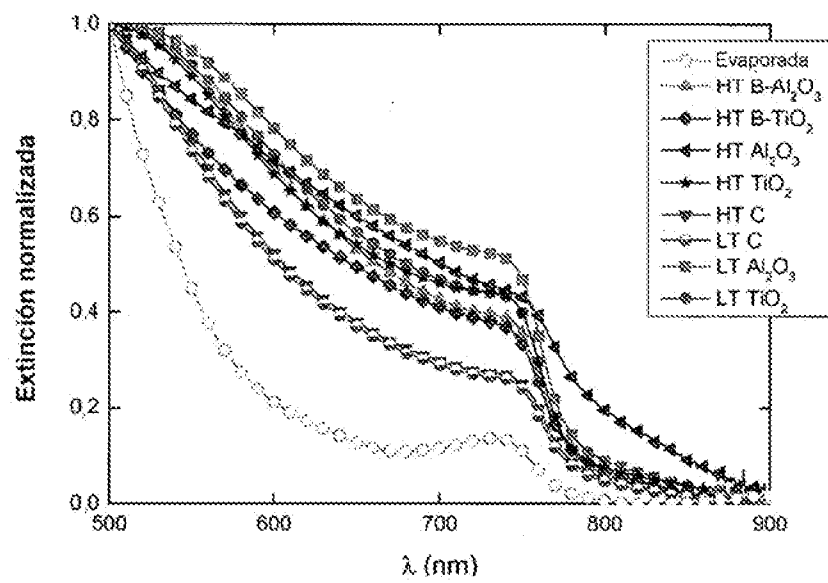


Fig. 3

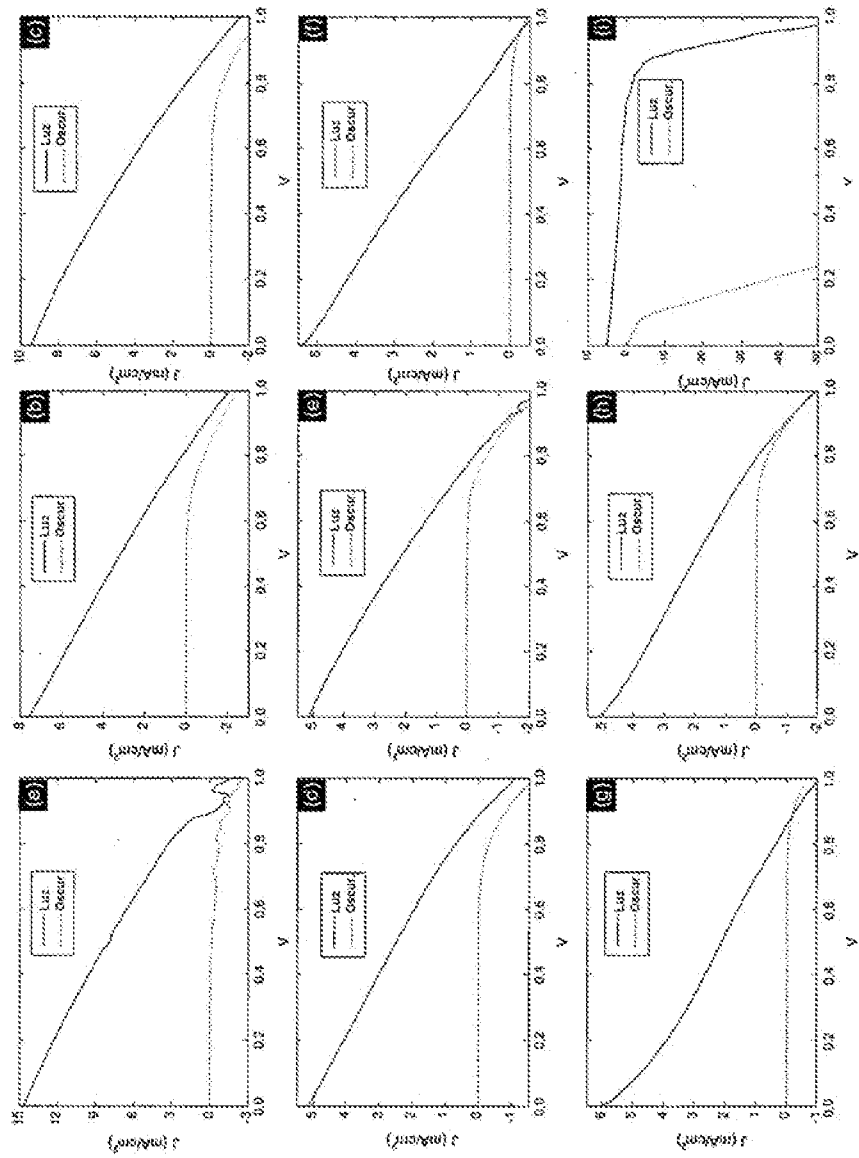


Fig. 4

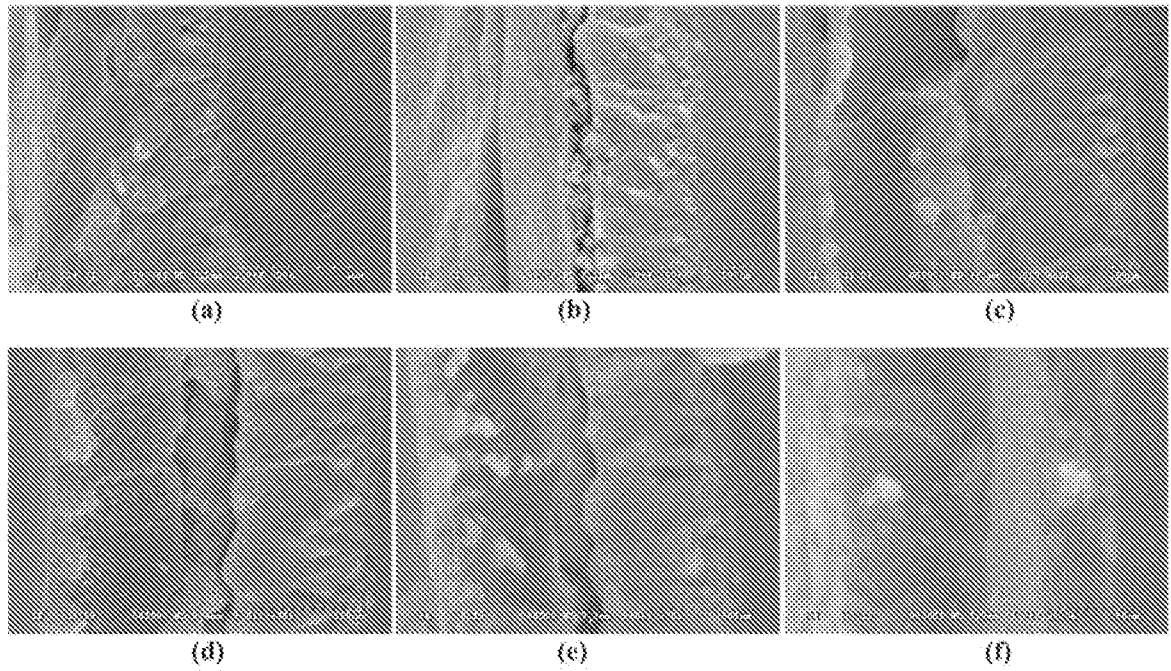


Fig. 5

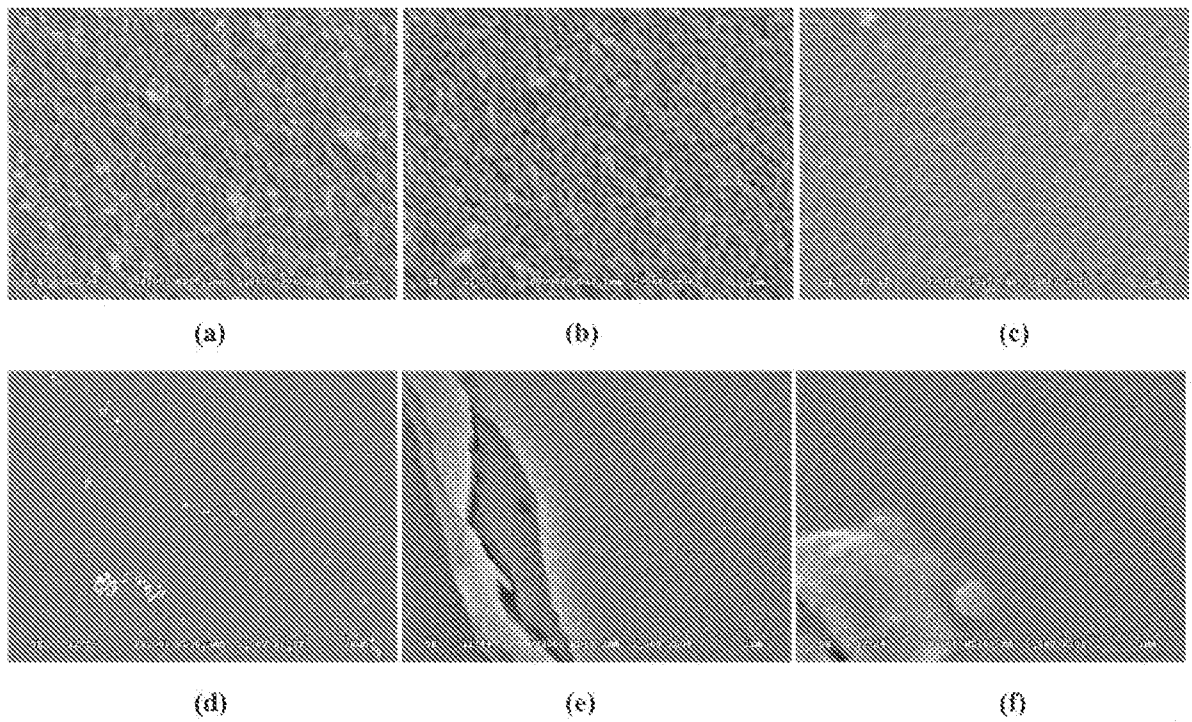
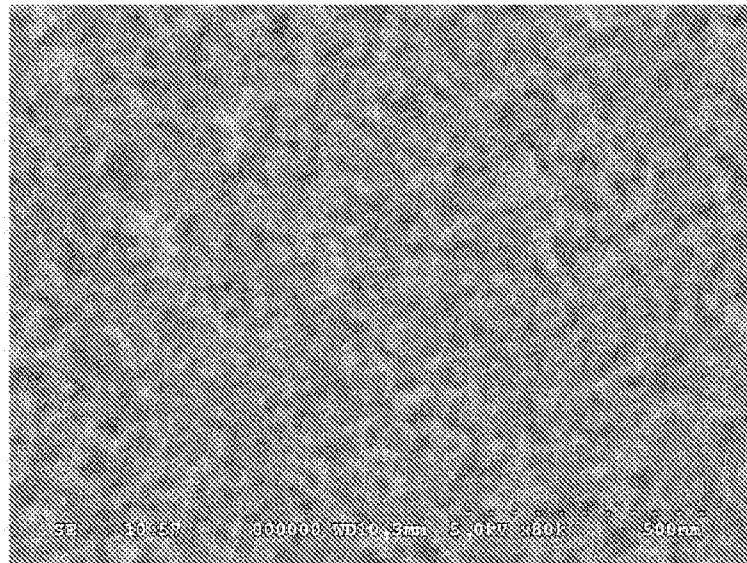
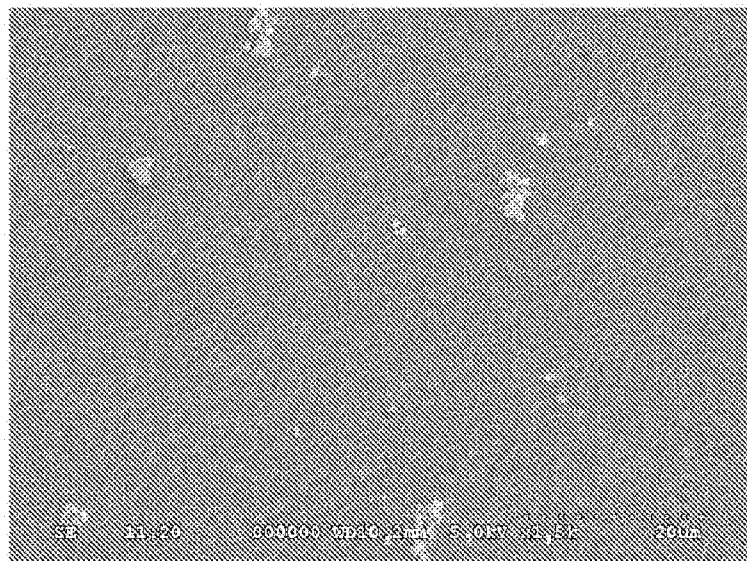


Fig. 6



(a)



(b)

Fig. 7

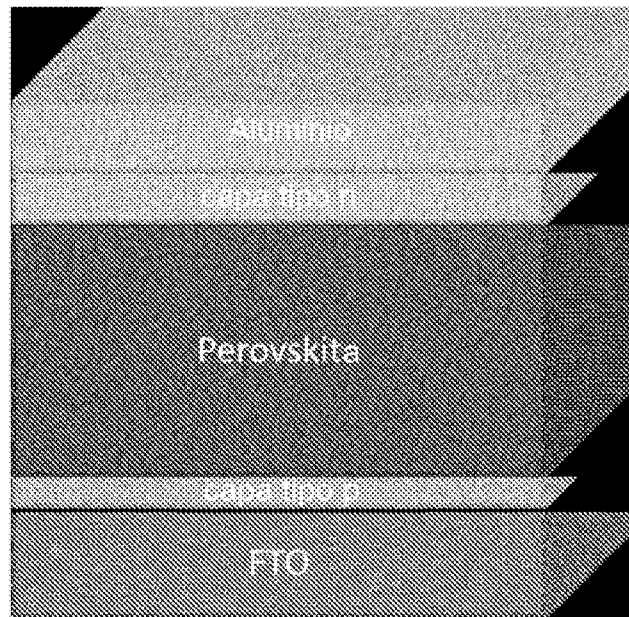


Fig. 8

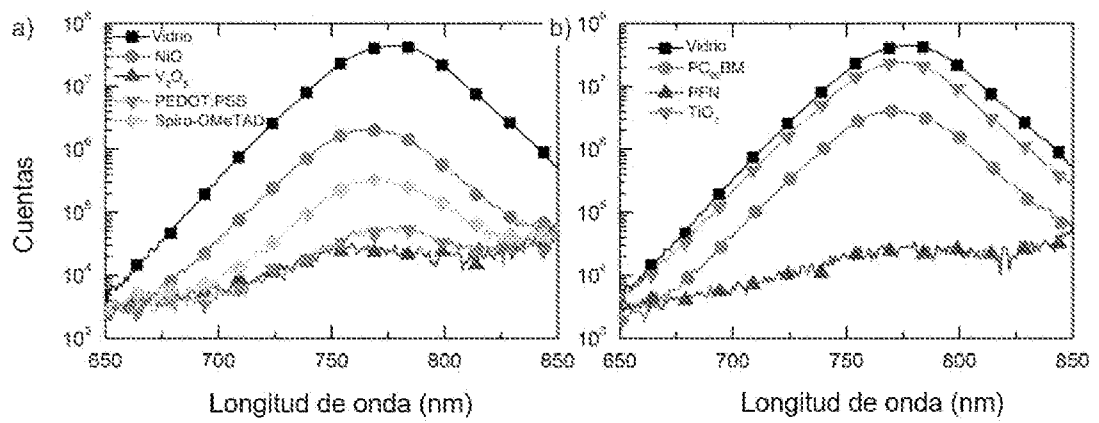


Fig. 9

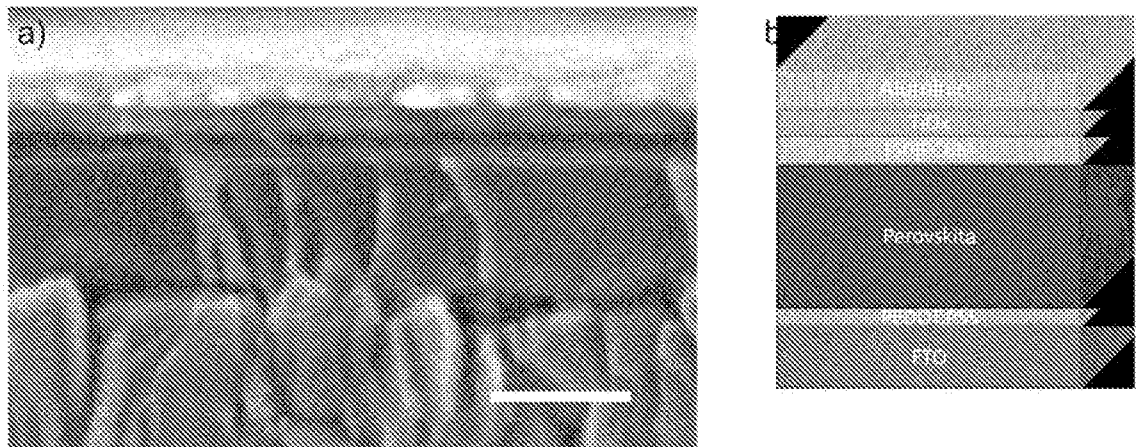


Fig. 10

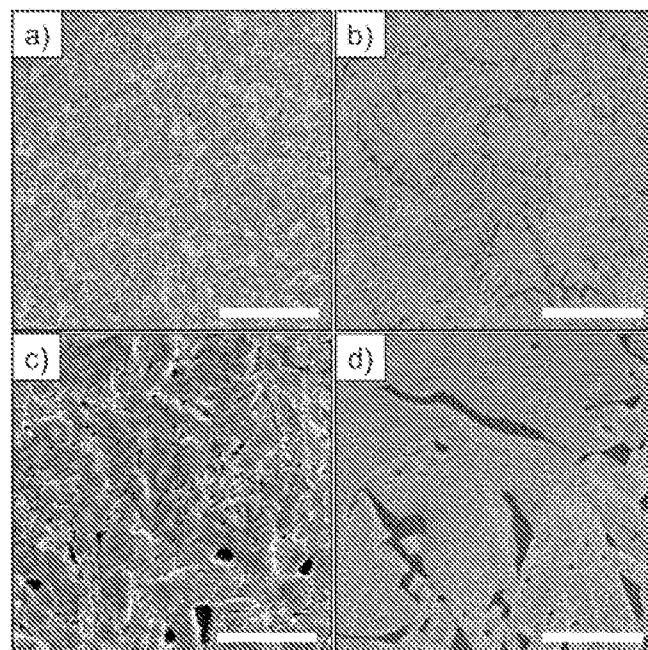


Fig. 11

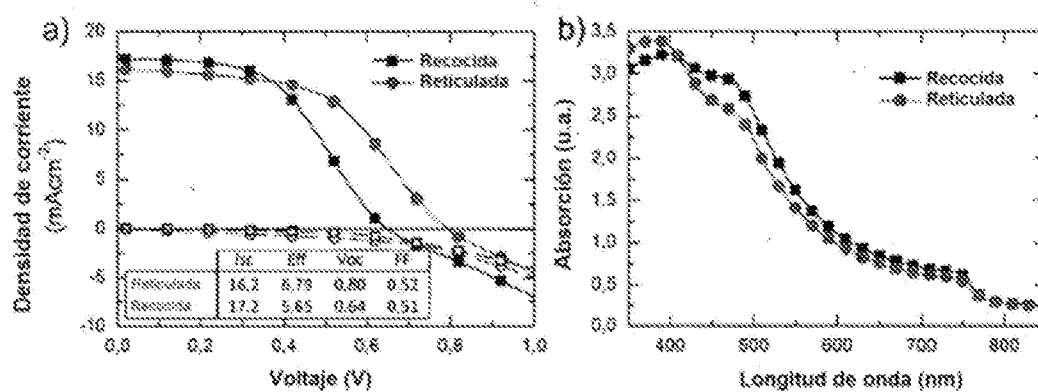


Fig. 12

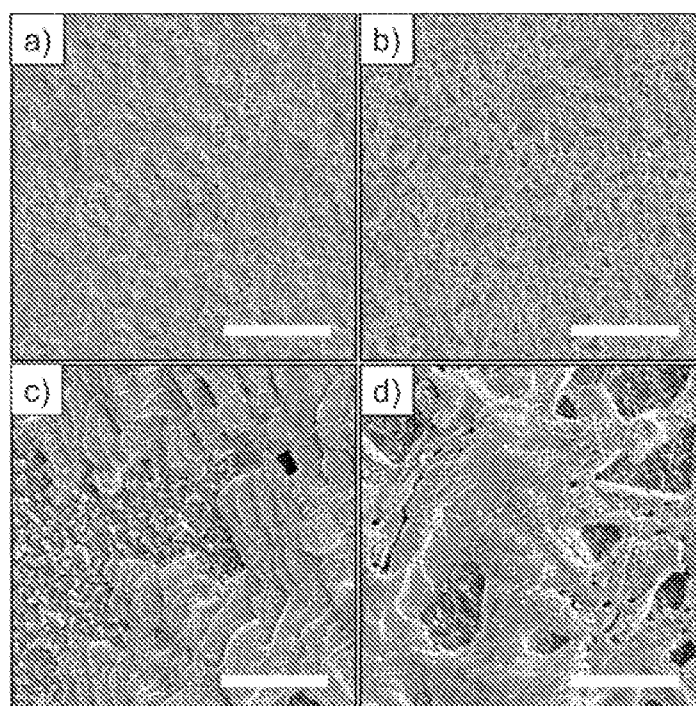


Fig. 13

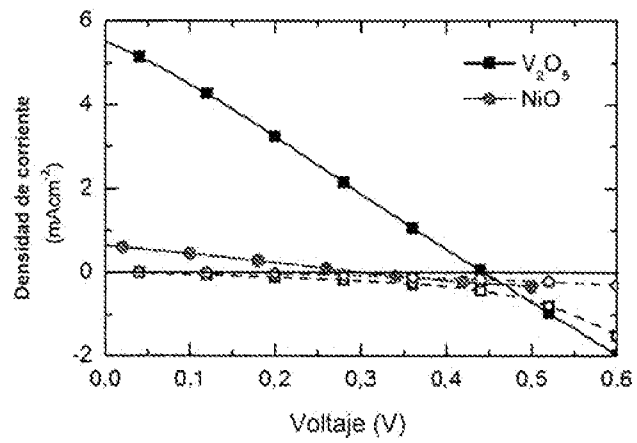


Fig. 14

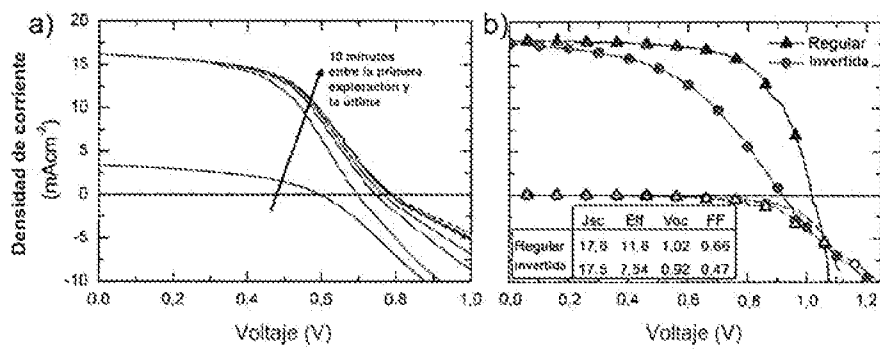


Fig. 15

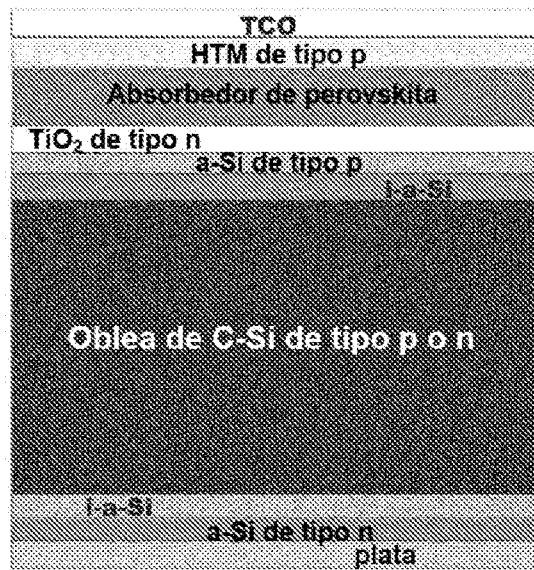


Fig. 16

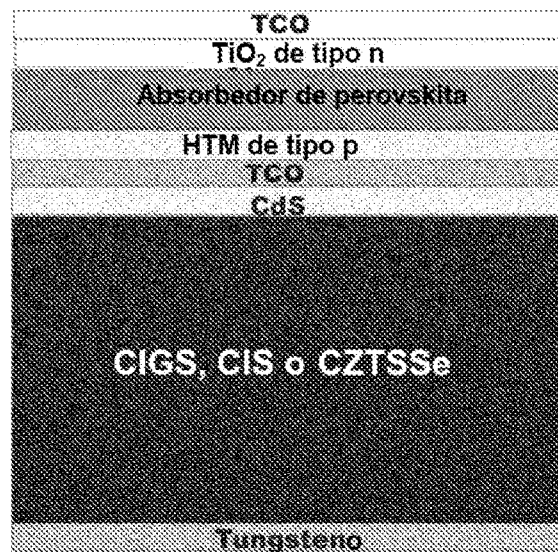


Fig. 17

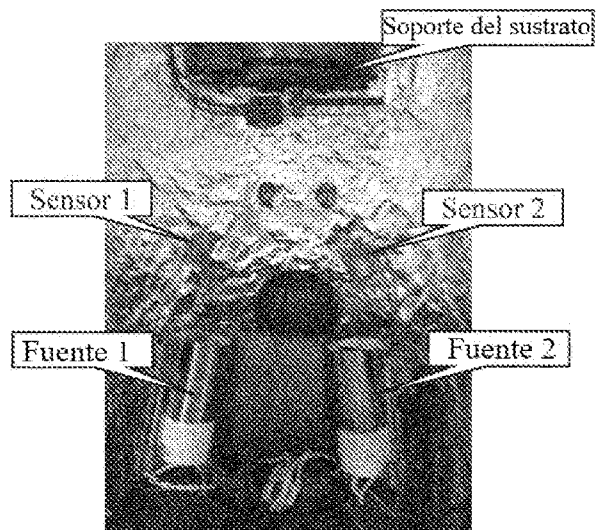


Fig. 18

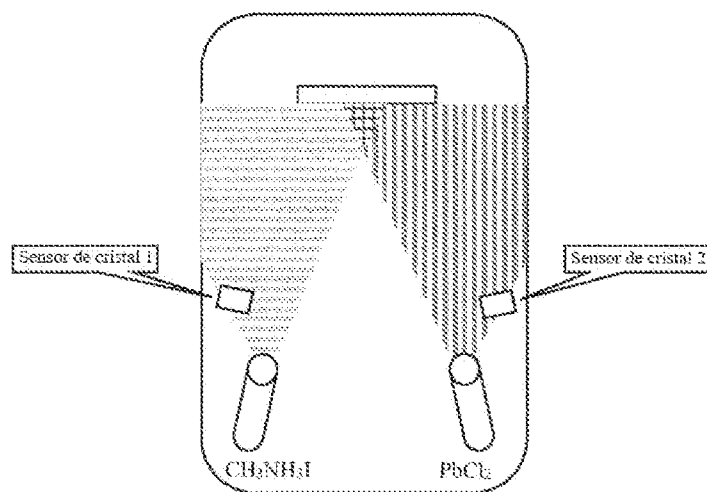


Fig. 19

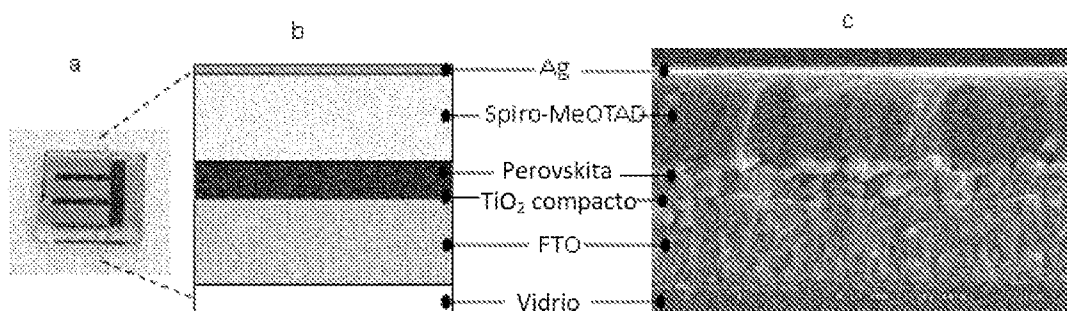


Fig. 20

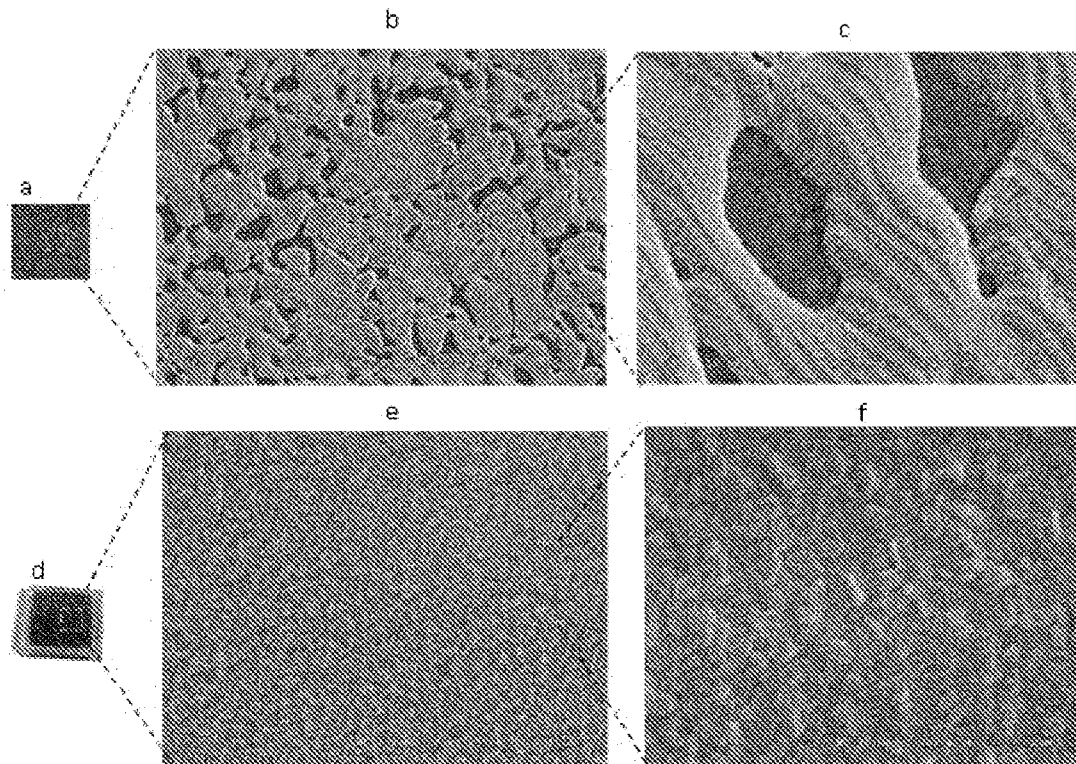


Fig. 21

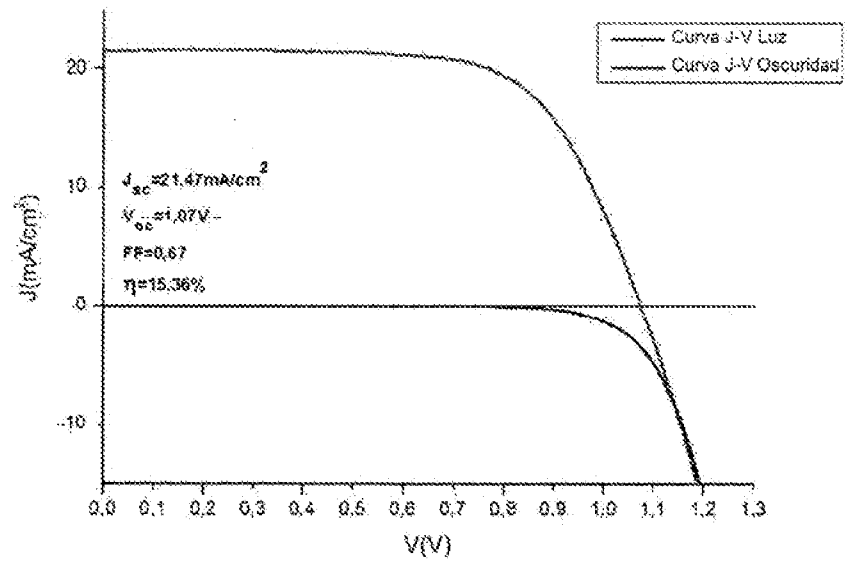


Fig. 22

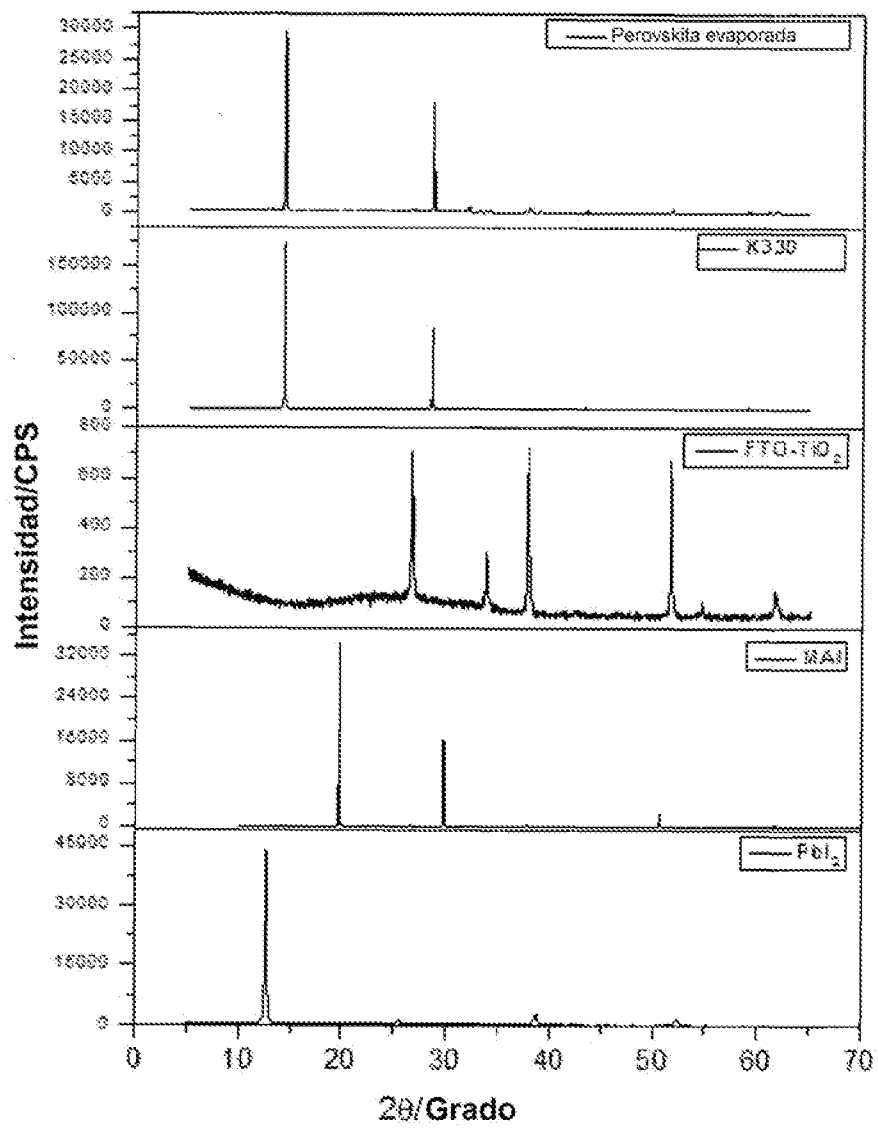


Fig. 23

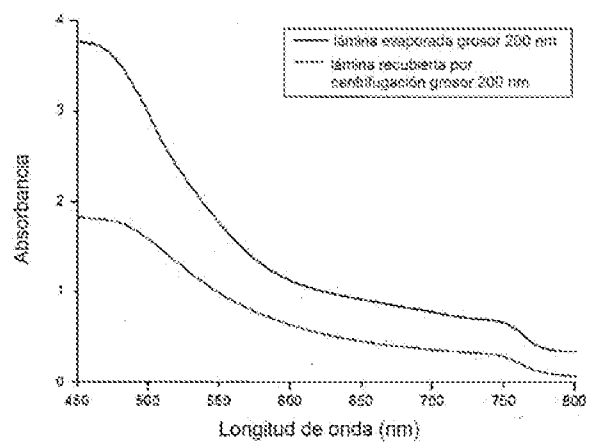


Fig. 24

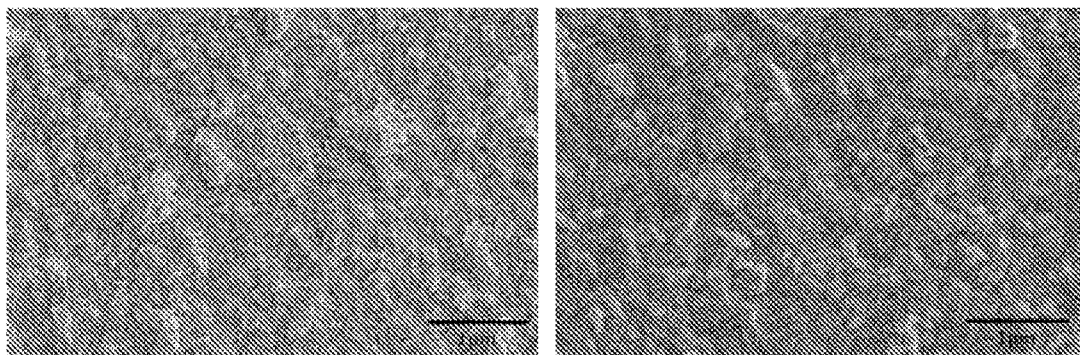


Fig. 25

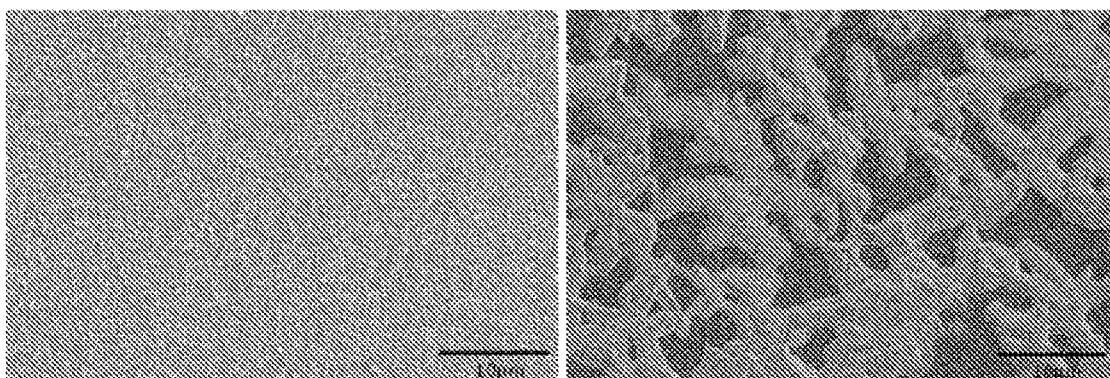


Fig. 26

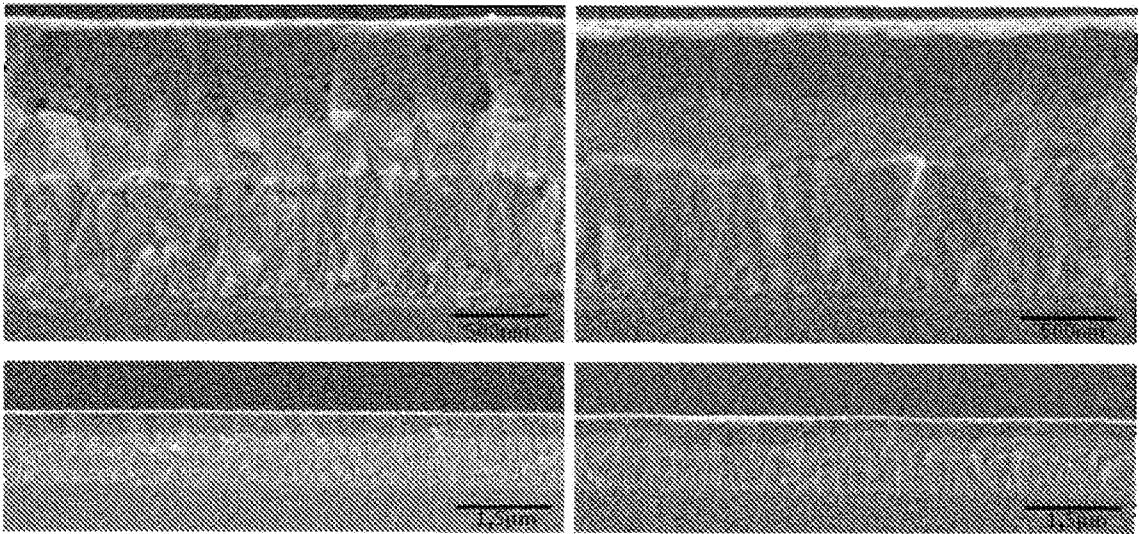


Fig. 27

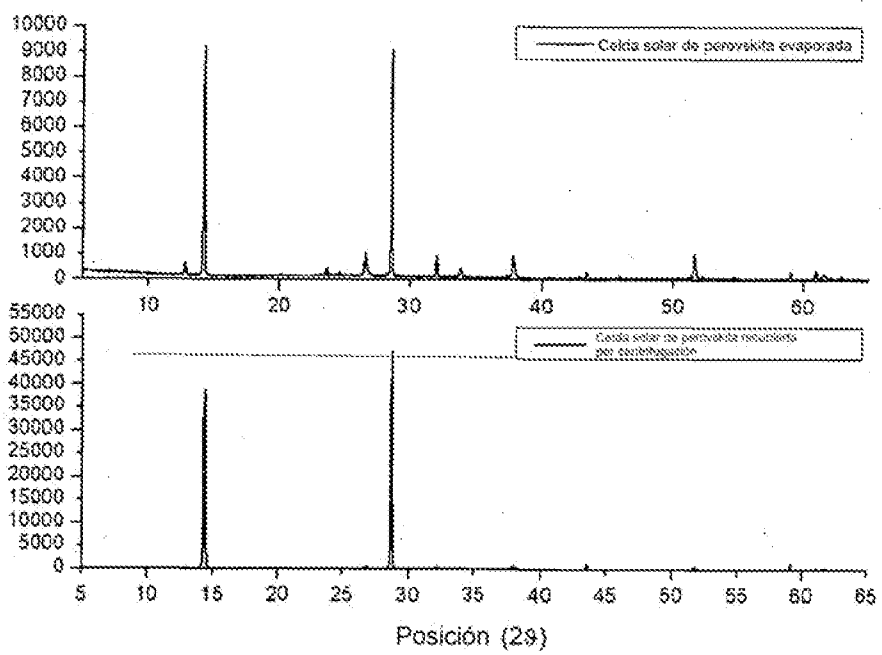


Fig. 28

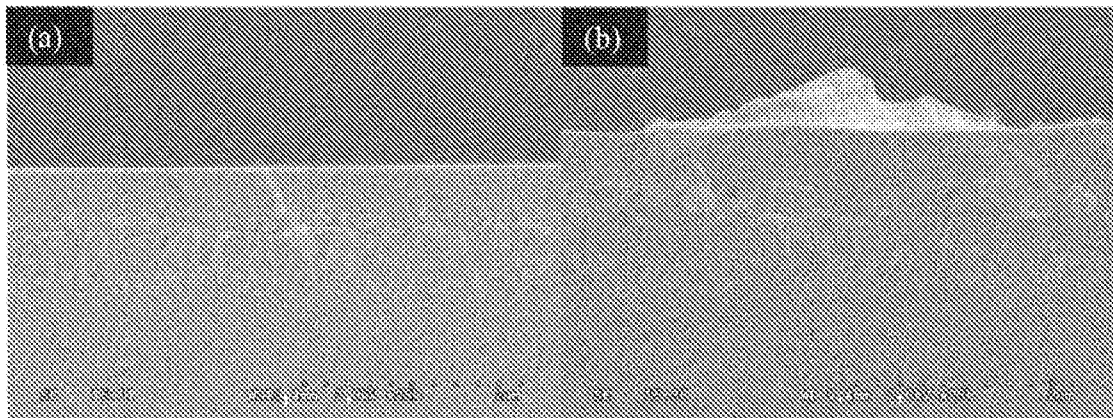


Fig. 29

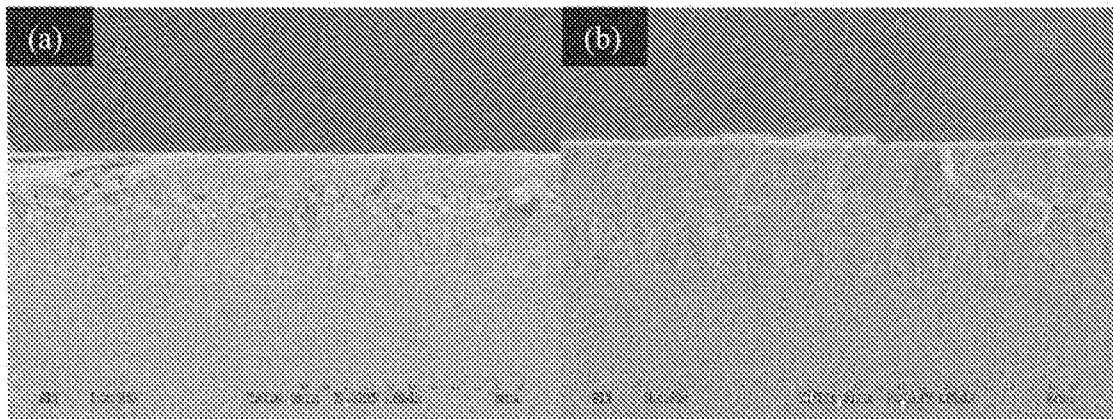


Fig. 30

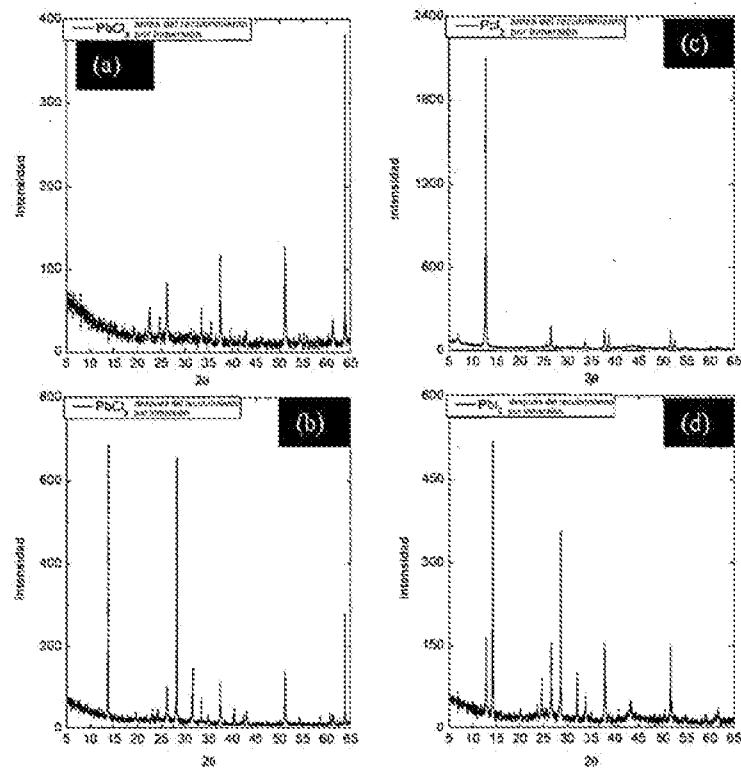


Fig. 31

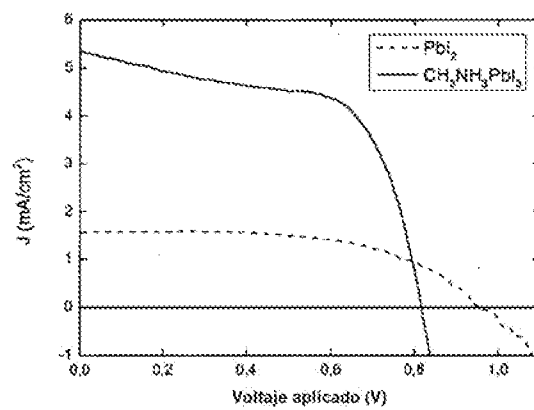


Fig. 32

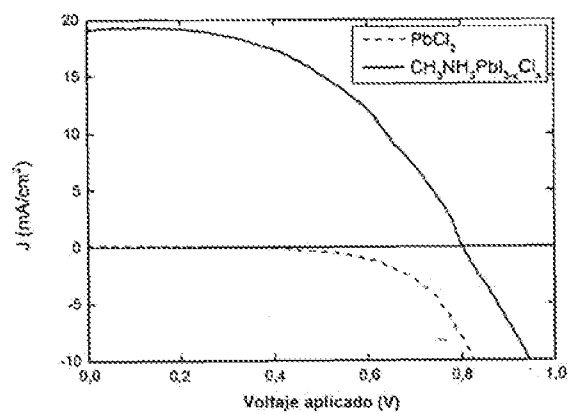


Fig. 33

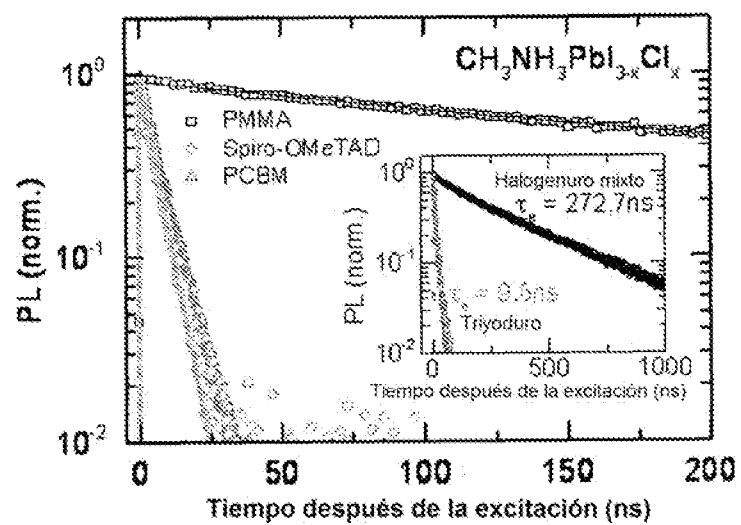


Fig. 34

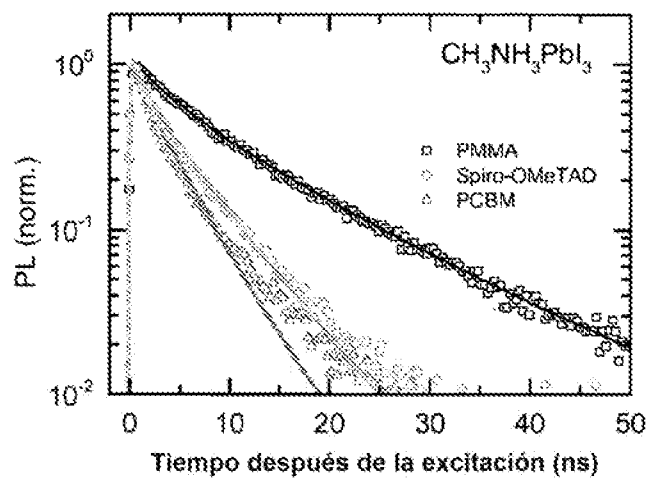


Fig. 35

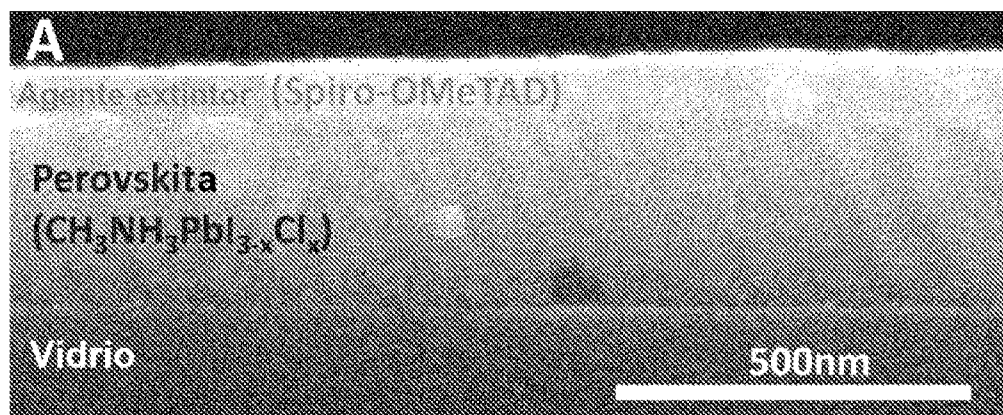


Fig. 36

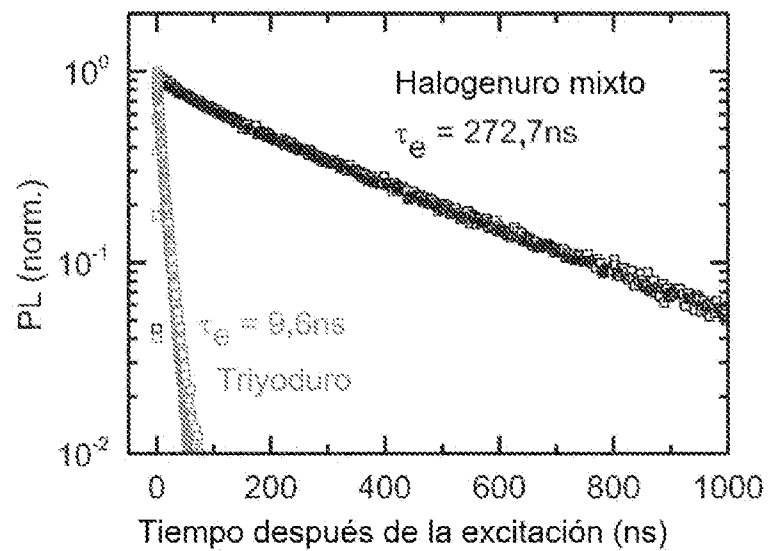


Fig. 37