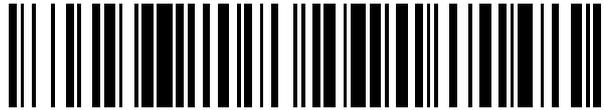


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 131**

21 Número de solicitud: 201400996

51 Int. Cl.:

**C23C 14/26** (2006.01)

**H01L 51/48** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**28.11.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**30.05.2016**

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (100.0%)**

**Avenida Blasco Ibáñez, 13**

**46010 Valencia ES**

72 Inventor/es:

**BOLINK, Hendrik;**

**LONGO, Giulia;**

**SESSOLO, Michele y**

**GIL ESCRIG, Lindon**

54 Título: **Método de obtención de capas delgadas de material fotoeléctrico con estructura de tipo perovskita y capas así obtenidas**

57 Resumen:

Método de obtención de capas delgadas de material fotovoltaico con estructura de tipo perovskita mediante la técnica de evaporación térmica de una sola fuente.

Mediante el método aquí descrito, es posible obtener capas delgadas de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas mediante la técnica de evaporación instantánea obteniendo unas capas delgadas uniformes y de elevada cristalinidad. Estas capas han sido ensayadas en dispositivos fotovoltaicos planos, mostrando una elevada eficiencia energética.

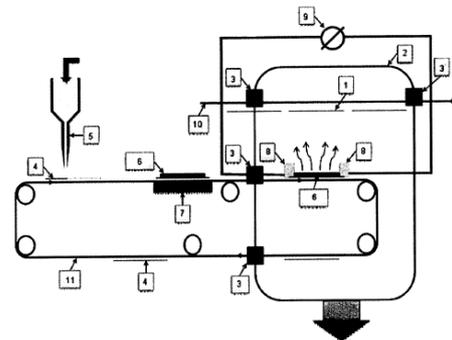


Fig. 1

## DESCRIPCIÓN

Método de obtención de capas delgadas de material fotoeléctrico con estructura de tipo perovskita y capas así obtenidas

### Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a la obtención de capas de material semiconductor híbrido orgánico-inorgánico de tipo perovskita útiles en dispositivos opto-electrónicos mediante la técnica de evaporación instantánea así como a las capas así obtenidas y a dispositivos opto-electrónicos que las contienen.

### Estado de la técnica

- 10 Los dispositivos opto-electrónicos tales como las células fotoeléctricas o células solares, entre otros, son dispositivos que transforman la energía lumínica en energía eléctrica. Su funcionamiento se basa en el efecto fotovoltaico, y uno de sus elementos constituyentes es un material capaz de absorber fotones y generar una corriente eléctrica. En los últimos años han despertado gran interés como materiales fotovoltaicos determinados materiales híbridos
- 15 orgánico-inorgánicos, y en particular los materiales con estructura de tipo "perovskita" (denominados de aquí en adelante simplemente "perovskitas") basadas en haluros organometálicos con cationes de amonio alifáticos o aromáticos y metales divalentes, a lo que se debe su elevada movilidad de cargas y su fácil deposición incluso con métodos basados en disolución. Más recientemente, las perovskitas híbridas inorgánicas-orgánicas
- 20 tridimensionales con fórmula  $RMX_3$ , donde R es el ión metilamonio ( $CH_3NH_3^+$ ) o el ión formamidinio ( $HC(NH_2)_2^+$ ), M es  $Pb^{2+}$  o  $Sn^{2+}$  y X es  $Cl^-$ ,  $Br^-$  o  $I^-$ , han sido empleadas como captadores de luz en capas delgadas en células solares, conduciendo a inesperados y notables valores en eficiencias de conversión energética (PCEs). Últimamente se ha utilizado ampliamente la perovskita de metilamonio de ioduro de plomo ( $CH_3NH_3PbI_3$ ) como
- 25 captador de luz en células solares. Para ello la perovskita se dispone en forma de capa delgada sobre una hoja metálica empleando distintas técnicas de deposición desde disolución, entre las que se encuentran la deposición en un solo paso usando una mezcla de disolventes, la deposición secuencial o la deposición asistida líquido-vapor. Se han conseguido así valores de PCE de hasta 19,3%.
- 30 Recientemente, dentro de esta perspectiva se ha propuesto el uso de la técnica de fuente dual de deposición por vapor como una alternativa en la preparación de capas delgadas de  $CH_3NH_3PbI_3$  para aplicaciones fotovoltaicas. Estas capas se han obtenido por evaporación simultánea del haluro de plomo en cuestión ( $PbI_2$  o  $PbCl_2$ ) y del yoduro de metilamonio

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I en una cámara de alto vacío. Las capas depositadas por evaporación son relativamente planas y homogéneas, y cuando éstas han sido empleadas en la estructura de las células solares, se han obtenido valores de PCE de 15,4%. La co-evaporación permite un control bastante preciso de la estequiometría y del espesor de las capas de perovskita, contando con la ventaja de la alta pureza de los materiales que se subliman. Además, esta técnica permite también la preparación de multicapas y es compatible con el procesamiento de semiconductores estándar. Sin embargo, este proceso es relativamente lento y requiere calibraciones periódicas para el control adecuado de la velocidad de deposición y la relación entre los precursores.

En el documento US 6.117.498 se describe un método alternativo para la deposición de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos como es la evaporación térmica de una sola fuente (SSTA, del inglés "Single Source Thermal Ablation"). Según este documento, el material sobre el que se va a realizar la evaporación se deposita sobre un metal y éste es llevado a vacío; a continuación se hace pasar una elevada corriente a través del metal sobre el que se encuentra el material, causando la rápida evaporación de éste, que se deposita finalmente sobre el sustrato deseado debido a que éste se encuentra a una temperatura más baja. La capa del material híbrido se forma a una temperatura suficiente como para que el compuesto inorgánico se evapore sin causar la descomposición del material orgánico. De esta manera se consigue depositar una gran variedad de semiconductores compuestos, obteniendo capas delgadas ópticamente activas y policristalinas. Este método, sin embargo, presenta el inconveniente de que las capas obtenidas son en general demasiado rugosas para su incorporación en dispositivos opto-electrónicos, los cuales pueden utilizar multicapas de grosores de hasta 800 nanómetros.

Por lo tanto existe todavía la necesidad de encontrar un método de preparación de capas delgadas de perovskita, en particular de metilamonio de halogenuro de plomo, y más en particular de ioduro de plomo (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) para aplicaciones opto-electrónicas mediante el cual se obtengan capas de perovskita homogéneas, con grosores entre 50 y 500 nm, con una superficie uniforme y una elevada cristalinidad. Estos grosores son necesarios cuando se usan en dispositivos fotovoltaicos de manera que tengan una elevada capacidad de absorción solar sin inhibir el transporte de cargas.

### **Descripción de la invención**

Resumen de la invención

Los problemas anteriormente indicados han podido ser resueltos al haber identificado los inventores que es posible superar los inconvenientes de los métodos de la técnica anterior utilizando un método que controle adecuadamente los parámetros que intervienen en la deposición de la capa de material híbrido orgánico-inorgánico o de su precursor, y en concreto controlando la rugosidad de la capa que va a ser sometida a evaporación instantánea, de manera que dicha rugosidad sea inferior a 2 micrómetros, preferiblemente inferior a 1 micrómetro, y lo más preferiblemente inferior a 0,5 micrómetros. Según creen los inventores, cuando dicha capa tiene una rugosidad dentro de los límites estipulados, el recubrimiento resultante tiene un espesor altamente uniforme. Ello hace que el calor de la hoja metálica se transfiera instantáneamente a todo el material, que se vaporiza en el mismo instante. El resultado es una capa altamente homogénea y cristalina de perovskita. Este método permite obtener capas con grosores superiores a 150 nm y rugosidades RMS (valor cuadrático medio) de unos 20 nm. Las capas obtenidas mediante este procedimiento han demostrado un buen funcionamiento en células solares, llegando a alcanzar un valor de PCE superior al 12%.

#### **Breve descripción de las figuras**

La Figura 1 muestra un esquema general del método de obtención de capas de material semiconductor híbrido orgánico-inorgánico de tipo perovskita utilizado. El sustrato (1) sobre el cual se va a depositar la capa de perovskita se sostiene en vilo dentro de una cámara de vacío (2), sujetado por una primera banda transportadora (10) que puede entrar y salir de la cámara de vacío (2) a través de las válvulas (3). Por otro lado, un crisol metálico (4) es recubierto con una capa de precursor de perovskita utilizando un recubridor (5), y el crisol con la capa de precursor de perovskita (6) es transportado mediante una segunda banda transportadora (11) hasta un calentador (7) donde la capa se seca y a continuación sigue hasta la cámara de vacío (2). Allí se conectan al crisol dos electrodos (8) (bloques metálicos de un metal de elevada conductividad tal como el cobre) y se aplica una corriente eléctrica (9) al circuito, que en consecuencia pasa a través del crisol metálico. Esto ocasiona un rápido calentamiento del crisol metálico y la evaporación instantánea de la película de perovskita, que se deposita sobre el sustrato (1) debido a que se encuentra a una temperatura inferior. El crisol metálico, ya limpio, se devuelve entonces al recubridor para comenzar un nuevo ciclo, lo que supone que el método aquí descrito puede trabajar en continuo. Esta técnica de evaporación-deposición se conoce de manera general como evaporación instantánea o evaporación flash, si bien también en ocasiones recibe el nombre de SSTA ("Single source thermal ablation" o "evaporación térmica de una sola fuente"), en referencia al hecho de que el material que se evapora instantáneamente procede de una

única fuente. En la presente invención no se desea que la invención se encuentre limitada a un tipo de técnica de evaporación instantánea en particular, sino que puede ser utilizada cualquiera de ellas, en tanto que sea posible conseguir el objetivo deseado en términos de las características de la capa de perovskita resultante.

5 La Figura 2 muestra un esquema del método de deposición de una capa delgada de perovskita mediante evaporación instantánea, donde la disolución precursora se ha depositado sobre el crisol mediante la técnica de recubrimiento por menisco ("meniscus coating").

10 La Figura 3(a) muestra el espectro de difracción de rayos X de una capa delgada de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  obtenida según el Ejemplo 1.

La Figura 3(b) muestra la topografía de la superficie de la capa mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM "Atomic Force Microscopy") de la capa de perovskita del Ejemplo 1.

15 La Figura 4(a) muestra un diagrama de la eficiencia cuántica externa (EQE "External Quantum Efficiency") y de la absorción óptica en la región UV-visible para una célula solar plana obtenida según el Ejemplo 2.

La Figura 4(b) muestra la curva densidad de corriente frente a voltaje para la célula solar del Ejemplo 2.

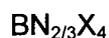
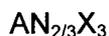
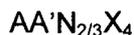
La Figura 5 es una representación esquemática de una estructura perovskita tridimensional.

### **Descripción detallada de la invención**

20 La presente invención se refiere a un método para producir capas delgadas de materiales fotoactivos para uso en células solares con estructura de tipo perovskita utilizando la técnica de evaporación instantánea como una etapa del método.

25 Los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos son muy adecuados para esta función por sus propiedades optoelectrónicas, la elevada movilidad de sus cargas y su capacidad para ser depositados en forma de capa delgada. Unos de los materiales que ha sido ampliamente utilizado para este fin son las perovskitas híbridas inorgánicas-orgánicas, en las que uno de los cationes es orgánico y el otro inorgánico. En la presente memoria descriptiva, el término "perovskita" se refiere a la estructura perovskita (véase representación esquemática de una estructura perovskita tridimensional en la Fig. 5), y no al mineral perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) como  
30 tal. Así, en esta memoria el término "perovskita" abarca cualquier material que tiene la misma estructura cristalina que el mineral de óxido de titanio y calcio denominado

“perovskita”. De manera general, las perovskitas aquí utilizadas son compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos con estructura perovskita de acuerdo con una cualquiera de las siguientes fórmulas generales:



10 donde A y A' son cationes orgánicos monovalentes que se seleccionan independientemente de compuestos orgánicos de amonio primario, secundario, terciario o cuaternario, incluyendo sistemas de anillos y heteroanillos que contienen N, teniendo A y A' de manera independiente de 1 a 60 átomos de carbono y de 1 a 20 heteroátomos;

15 B es un catión orgánico divalente seleccionado de compuestos orgánicos de amonio primario, secundario, terciario o cuaternario, que tienen de 1 a 60 átomos de carbono y de 2 a 20 heteroátomos, y tienen dos átomos de nitrógeno cargados positivamente;

M es un metal divalente seleccionado del grupo que consiste en  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ , e  $Yb^{2+}$ ;

N se selecciona del grupo de  $Bi^{3+}$  y  $Sb^{3+}$ , y

20 los tres o cuatro X se seleccionan de manera independiente de  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NCS^-$ ,  $CN^-$  y  $NCO^-$ .

La estructura de perovskita típica es una estructura tridimensional (3D) tal como la mostrada en la Figura 5, de fórmula general  $AMX_3$ , que consiste en una red tridimensional de octaedros de fórmula  $MX_6$  que comparten las esquinas, en los que el átomo M es típicamente un catión metálico y X es un anión, con el balance de cargas apropiado para equilibrar los cationes A y B. Sin embargo, además de las perovskitas 3D, también se pueden formar perovskitas en capas, denominadas perovskitas bidimensionales o 2D, que se configuran a base de extraer una capa de grosor n de la estructura 3D de la perovskita a lo largo de un dirección cristalográfica determinada, y alternar esas capas con alguna otra capa de modulación. Entre los posibles planos de terminación, los planos  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$  son los más comunes. Las perovskitas orientadas según el plano  $\langle 110 \rangle$  adoptan

25

30

5 generalmente la fórmula general  $A_nM_nX_{3n+2}$ , mientras que las orientadas según el plano  $\langle 100 \rangle$  adoptan diversos tipos de fórmulas generales, entre las cuales podemos encontrar las fórmulas  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$  y  $(Bi_2O_2)A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ , entre otras. En realizaciones más preferidas, las perovskitas aquí descritas son compuestos tridimensionales de fórmula general  $AMX_3$ , en los que A es el catión metilamonio  $CH_3NH_3^+$  o el catión formamidinio  $HC(NH_2)^{2+}$ , M es  $Pb^{2+}$  o  $Sn^{2+}$  y X es  $I^-$ ,  $Br^-$  or  $Cl^-$ .

En la presente memoria el término PCE se refiere a la Eficiencia de Conversión Energética (PCE "Power Conversion Efficiencies") y que se define como el rendimiento de la célula solar.

10 Es conocido en la técnica que las características de la capa de perovskita tienen un papel fundamental en la consecución de una elevada PCE en la célula solar resultante. Por ello, el conseguir una capa de perovskita homogénea, con una superficie uniforme y con una elevada cristalinidad es clave para la obtención de un alto rendimiento en las células solares.

15 Muchas estrategias han sido propuestas para la obtención de capas de perovskita desde disolución, por ejemplo: deposición en un sólo paso, mezcla de disolventes, deposición secuencial o deposición asistida líquido-vapor, con tratamientos adicionales tales como tratamientos térmicos o de disolvente y disolvente de goteo.

20 Uno de los métodos físicos posibles para la deposición de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos es la evaporación instantánea o evaporación flash. El objetivo de esta técnica es conseguir la evaporación o sublimación de la parte orgánica e inorgánica a la vez sin que se degrade ninguna de ellas. Por ejemplo, cuando la deposición se hace con técnicas de disolución, la diferente solubilidad de los componentes orgánicos e inorgánicos hace difícil encontrar un disolvente común. En el caso de las técnicas de evaporación, los distintos puntos de evaporación provocan la descomposición de la parte orgánica cuando se ha alcanzado la temperatura suficiente para conseguir la evaporación de la parte inorgánica.

25 Una variante de la evaporación instantánea es la denominada "ablación térmica de una sola fuente" o SSTA (del inglés "Single Source Thermal Ablation") cuando el material que es sometido a ablación o vaporización procede de una única fuente. Según esta técnica, la perovskita o sus precursores se depositan primero sobre un material conductor, ya sea en forma sólida, o en forma líquida depositando gotas de una solución de la perovskita sobre un crisol metálico. Se puede partir de la perovskita ya formada, o bien de precursores de la misma (por ejemplo, haluro de plomo ( $PbI_2$  o  $PbCl_2$ ) y yoduro de metilamonio  $CH_3NH_3I$ ).

30 Dado que dicho crisol se somete a un calentamiento muy rápido, todo el material depositado

sobre el crisol se evapora instantáneamente y se deposita sobre cualquier superficie fría de la cámara de vacío, y en consecuencia también sobre el sustrato, que habitualmente está colocado encima del crisol. Esta técnica permite que la parte orgánica de la perovskita se vaporice sin descomponerse. Además, todo el proceso se lleva a cabo a vacío, de manera que se consigue una elevada pureza de la perovskita depositada sobre el sustrato objetivo. Un esquema general del procedimiento completo que incluye esta etapa puede observarse en la Fig. 1 adjunta.

Según observaron los inventores, para pequeñas cantidades de material depositadas sobre el crisol, este método de la técnica anterior conduce a películas bastante lisas y delgadas, en general con un espesor inferior a los 50 nm. Cuando se aplica una cantidad mayor de material al crisol, la película depositada sobre el sustrato resulta ser muy rugosa (rms superior a 100 nm) y no adecuada para su aplicación en células solares u otros dispositivos opto-electrónicos tipo sándwich (OLEDs).

Los inventores de la presente invención han resuelto este problema al identificar que, cuando la película que va a ser sometida a vaporización tiene una rugosidad inferior a 2  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente inferior a 1  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente inferior a 0,5  $\mu\text{m}$ , es posible obtener capas de perovskita más gruesas que las de la técnica anterior (espesor superior a 50 nm y hasta 800 nm, más preferiblemente entre 150 y 500 nm) y excepcionalmente lisas (rugosidad < 40 nm y típicamente entre 10 y 20 nm). Este resultado fue bastante inesperado, ya que lo que sería de esperar es que los únicos parámetros que afectarían a las propiedades del film vaporizado fueran la cantidad de material y la velocidad de evaporación, pero no la forma en la que dicho material se encontraba presente en el crisol, y en concreto la homogeneidad de la capa de recubrimiento. Como se ha indicado, los inventores son de la opinión de que, cuando dicha capa tiene un espesor uniforme y una rugosidad baja, el calor de la hoja metálica se transfiere instantáneamente a todo el material, que se vaporiza en el mismo instante. El resultado es una capa homogénea y altamente cristalina de perovskita, lo que permite obtener dichas capas con un grosor superior a 150 nm y con una rugosidad (RMS) de unos 20 nm.

Por tanto, en un primer aspecto la invención se dirige a un método para formar una película de un material híbrido orgánico-inorgánico sobre la superficie de un sustrato (1) que comprende las siguientes etapas:

- a) colocar dicho sustrato (1) en una cámara (2);

b) depositar una cantidad seleccionada de una disolución de dicho material híbrido orgánico-inorgánico o de un precursor del mismo sobre una hoja metálica (4), que a continuación se seca formando una capa de recubrimiento sobre dicha hoja metálica (4);

5 c) introducir la hoja metálica (4) con la capa de recubrimiento de material híbrido orgánico-inorgánico o su precursor en la cámara (2), haciendo el vacío en la misma, y

10 d) hacer pasar a través de la hoja metálica (4) una corriente eléctrica de una intensidad suficiente para causar la vaporización total del material híbrido orgánico-inorgánico que recubre dicha hoja en un tiempo inferior a 5 segundos y preferiblemente inferior a 1 segundo y la subsiguiente deposición de una cantidad de material híbrido orgánico-inorgánico sobre una superficie del sustrato (1),

15 en el que la capa de recubrimiento de material híbrido orgánico-inorgánico o un precursor del mismo sobre la hoja (4) que es sometida a vaporización tiene una rugosidad inferior a 2  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 1  $\mu\text{m}$  y aún más preferiblemente inferior a 0,5  $\mu\text{m}$ .

En un segundo aspecto, la invención se dirige a las películas de material híbrido orgánico-inorgánico así obtenidas, así como a dispositivos opto-electrónicos que las comprenden.

20 Para llevar a cabo el recubrimiento del precursor de perovskita sobre la hoja metálica es posible utilizar diferentes técnicas, tales como el recubrimiento por menisco ("meniscus coating") o la deposición en vacío secuencial en dos etapas, entre otras. El primer caso se ejemplifica en los Ejemplos descritos más adelante en la presente memoria descriptiva. En el segundo caso, el recubrimiento se lleva a cabo colocando, en una primera etapa, varias gotas de solución de precursor de perovskita sobre una primera hoja metálica, para a

25 continuación realizar en una segunda etapa la evaporación instantánea sobre una segunda hoja metálica. Si bien los inventores prefieren la primera de ambas técnicas (el recubrimiento por menisco) por razones prácticas, sin embargo lo importante es que la técnica utilizada sea capaz de proporcionar capas delgadas con una elevada homogeneidad, que en la presente memoria se determina por una rugosidad inferior a 2  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente inferior a 1  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente inferior a 0,5  $\mu\text{m}$ . Por ello, los

30 inventores consideran que serían igualmente aplicables otras técnicas de recubrimiento tales como spin-coating u otras técnicas de impresión, en tanto que se pueda conseguir con ellos capas de recubrimiento de la rugosidad y homogeneidad deseadas.

En lo que se refiere al sustrato donde se deposita la capa de perovskita después de que dicha perovskita o su precursor hayan sido sometidos a evaporación instantánea o SSTA, en general dicho sustrato se trata de un sustrato conductor, y preferiblemente un sustrato conductor semitransparente, que puede haber sido recubierto previamente con otros materiales semiconductores, ya sean orgánicos o inorgánicos, y que está destinado a ser utilizado como un electrodo de un dispositivo opto-electrónico.

El material depositado de acuerdo con el método de la invención ha sido caracterizado utilizando tanto métodos ópticos como morfológicos, revelando un elevado grado de homogeneidad así como una baja rugosidad. Las propiedades fotovoltaicas de la capa delgada de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  han sido evaluadas en células solares de tipo heterounión plana empleando capas orgánicas transportadoras de carga, obteniéndose eficiencias por encima del 12%.

### Ejemplos experimentales

#### Ejemplo 1

Preparación una capa de perovskita de metilamonio de ioduro de plomo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ).

La sal de amonio empleada fue el yoduro de metilamonio o MAI (de su nombre en inglés, "MethylAmmonium Iodide") que se sintetizó de acuerdo con el método ya publicado en L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, Journal of the American Chemical Society, 2012, 134, 17396-17399. Después la sal de amonio se secó a  $60^\circ\text{C}$  en vacío durante 24h. Entonces se preparó una disolución al 50% en peso de precursor de perovskita disolviendo  $\text{PbI}_2$  (Sigma Aldrich) y MAI en DMF, con una relación molar  $\text{PbI}_2:\text{MAI}$  de 1:3. La disolución se depositó posteriormente sobre una hoja metálica, que en el presente ejemplo fue una hoja de tántalo de  $70 \times 15 \times 0,05$  mm, mediante la técnica de "meniscus coating" (Fig. 2(a)). La capa de recubrimiento se creó poniendo 80  $\mu\text{l}$  de la disolución precursora bajo una lámina metálica de 1,2 mm de grosor y se extendió sobre la hoja de tántalo a una velocidad de 80 mm/s. Durante la deposición, la hoja metálica se calentó a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  y una vez se formó la capa de perovskita (cuando pasa de color amarillo a color marrón oscuro, Fig. 2(b)), se calentó a una temperatura de  $125^\circ\text{C}$  durante 5 minutos para eliminar el exceso de disolvente. El resultado fue una capa de perovskita de yoduro de metilamonio con una homogeneidad muy elevada, que se manifiesta por una rugosidad de 20 nm. A continuación, la hoja de tántalo se transfirió a la cámara de alto vacío y se sujetó entre dos electrodos conectados a una fuente de alta tensión (Fig. 2(c)). Por otro lado, los sustratos sobre los que se va a depositar el material se

colocaron en un portamuestras que se encontraba a una distancia vertical de 10 cm sobre la fuente de evaporación. Después de establecer un vacío estacionario de 0.1 mbar, se hizo pasar una corriente elevada (aproximadamente 30A) a través de la hoja de tántalo, causando la completa evaporación del  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  en aproximadamente 5 segundos, aunque normalmente ocurría en 1 segundo o menos. El espesor de la capa resultante se controló por la cantidad de perovskita depositada sobre la hoja de metal. En la Fig 3(a) se muestra la difracción de rayos X (GIXRD) de una muestra de 200 nm depositada mediante evaporación. El espectro sugiere un alto grado de cristalinidad, con los picos a  $14,1^\circ$ ,  $28,4^\circ$  y  $31,8^\circ$  confirmando la formación de la estructura tetragonal de la perovskita  $\text{MAPbI}_3$ . La topografía de la superficie de la capa también se investigó mediante microscopio de fuerza atómica (AFM, Fig. 3(b)). La capa muestra una agregación homogénea y relativamente plana, con una rugosidad (RMS) media, calculada sobre un área de  $25 \mu\text{m}^2$ , de 17,6 nm.

#### Ejemplo 2

Preparación de células solares que integran una capa de perovskita fabricada según el Ejemplo 1.

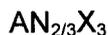
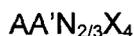
Se prepararon células solares de una sola unión integrando una capa de perovskita fabricada según el Ejemplo 1 en una estructura multicapa de semiconductores orgánicos transportadores de carga. Para ello se utilizó un cristal recubierto de óxido de indio y estaño (ITO) como electrodo transparente en la parte inferior del dispositivo. Se depositaron unos 80 nm de poli(3,4-etilendioxitiofeno) dopado con poli(estirensulfonato) (PEDOT:PSS, Heraeus Clevios™ P VP Al 4083) sobre el ITO utilizando la técnica de spin-coating, y se utilizó como capa inyectora de huecos (HIL, del inglés "hole injection layer"). Después de calentar a  $150^\circ\text{C}$  durante 15 minutos, se depositó por spin-coating una capa de 20 nm de poli(N, N'-bis (4-butilfenil)-N,N'-bis (fenil) benzidina) (poliTPD, HTL, 1% en peso en clorobenceno) sobre la capa de PEDOT:PSS y luego se calentó a  $180^\circ\text{C}$  durante 30 s. El sustrato con las dos capas ya depositadas se transfirió a la cámara de alto vacío y finalmente se depositó mediante SSTA una capa de 200 nm de perovskita  $\text{MAPbI}_3$  sobre el sustrato donde previamente se había colocado el PEDOT y poliTPD. El dispositivo se completó depositando por spin-coating 80 nm de éster metílico del ácido (6,6)-fenil  $\text{C}_{61}$ -butírico (PCBM) y depositando en alto vacío la bi-capa que va a actuar como cátodo, compuesta de Ba y Ag (10 y 100 nm respectivamente). La caracterización del dispositivo se realizó en una caja de nitrógeno, utilizando un mini simulador solar calibrado mediante una muestra de referencia de silicio. En la Fig. 4(a) se muestra el EQE del dispositivo así como el espectro de UV-visible de la capa de perovskita. La absorción óptica muestra el típico

perfil de la perovskita de  $\text{MAPbI}_3$ , con una amplia absorción a través de todo el espectro del visible hasta los 800 nm, correspondiente al ancho de banda óptico de 1.55 eV. El EQE aumenta en la misma longitud de onda, alcanzando el máximo valor en 73% en el verde (570 nm) y en el azul (420-450 nm), como se puede observar en el espectro. La curva de densidad de corriente-voltaje (J-V) característica de las células solares se muestra en la Fig. 4(b). El dispositivo muestra sólo una pequeña histéresis dependiendo en la dirección en la cual se aplica el voltaje, al contrario de lo que se observa en los dispositivos basados en deposición mediante disolución. La densidad de corriente de circuito cerrado (JSC), el voltaje de circuito abierto (VOC) y el factor de relleno (FF) para un dispositivo típico son 18.0 mA/cm<sup>2</sup>, 1.07 V y 68 %, respectivamente, alcanzando una eficiencia de conversión energética del 12,2 %.

En consecuencia, los ensayos anteriores demuestran que, controlando la rugosidad de la capa de perovskita o de un precursor de la misma que va a ser sometida a evaporación instantánea para que esté dentro de un intervalo determinado tal como se ha definido con anterioridad en la presente memoria descriptiva, el recubrimiento resultante es una capa altamente homogénea y cristalina de perovskita con un espesor muy uniforme, lo que permite obtener dichas capas con grosores superiores a 50 nm y hasta 800 nm, preferiblemente entre 150 y 500 nm, y rugosidades (RMS) inferiores a 40 nm pero que típicamente se encuentran entre 10 y 20 nm . Estas capas han sido ensayadas en dispositivos fotovoltaicos planos, mostrando una elevada eficiencia energética.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para formar una película de un material híbrido orgánico-inorgánico con estructura de tipo perovskita sobre la superficie de un sustrato (1) que comprende las siguientes etapas:
  - 5           a) colocar dicho sustrato (1) en una cámara (2);
  - b) depositar una cantidad seleccionada de una disolución de dicho material híbrido orgánico-inorgánico con estructura de tipo perovskita o de un precursor del mismo sobre una hoja metálica (4), que a continuación se seca formando una capa de recubrimiento sobre la hoja metálica (4);
  - 10           c) introducir la hoja metálica (4) con la capa de recubrimiento de material híbrido orgánico-inorgánico con estructura de tipo perovskita o su precursor en la cámara (2), haciendo el vacío en la misma, y
  - d) hacer pasar a través de la hoja metálica (4) una corriente eléctrica de una intensidad suficiente para causar la vaporización total del material híbrido orgánico-inorgánico con estructura de tipo perovskita que recubre dicha hoja en un tiempo inferior a 5 segundos y la subsiguiente deposición de una cantidad de material híbrido orgánico-inorgánico con estructura de tipo perovskita sobre una superficie del sustrato (1),
  - 15           caracterizado porque la capa de recubrimiento de material híbrido orgánico-inorgánico con estructura de tipo perovskita o un precursor del mismo depositada sobre la hoja (4) que es sometida a vaporización tiene una rugosidad inferior a 2 µm.
  - 20           2. El método de la reivindicación 1, en el que la rugosidad de la capa de recubrimiento de material híbrido orgánico-inorgánico con estructura de tipo perovskita o un precursor del mismo depositada sobre la hoja (4) es inferior a 1 µm.
  - 25           3. El método de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la rugosidad de la capa de recubrimiento de material híbrido orgánico-inorgánico con estructura de tipo perovskita o un precursor del mismo depositada sobre la hoja (4) es inferior a 0,5 µm.
  - 30           4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el material híbrido orgánico-inorgánico con estructura de tipo perovskita es un compuesto bi o tridimensional con estructura perovskita de acuerdo con una cualquiera de las siguientes fórmulas generales:



10 donde A y A' son cationes orgánicos monovalentes que se seleccionan independientemente de compuestos orgánicos de amonio primario, secundario, terciario o cuaternario, incluyendo sistemas de anillos y heteroanillos que contienen N, teniendo A y A' de manera independiente de 1 a 60 átomos de carbono y de 1 a 20 heteroátomos;

15 B es un catión orgánico divalente seleccionado de compuestos orgánicos de amonio primario, secundario, terciario o cuaternario, que tienen de 1 a 60 átomos de carbono y de 2 a 20 heteroátomos, y tienen dos átomos de nitrógeno cargados positivamente;

M es un metal divalente seleccionado del grupo que consiste en  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ , e  $Yb^{2+}$ ;

N se selecciona del grupo de  $Bi^{3+}$  y  $Sb^{3+}$ , y

20 los tres o cuatro X se seleccionan de manera independiente de  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NCS^-$ ,  $CN^-$  y  $NCO^-$ .

5. El método de la reivindicación 4, en el que el material híbrido orgánico-inorgánico es un compuesto tridimensional con estructura perovskita de fórmula general  $AMX_3$ , donde A es el ión metilamonio ( $CH_3NH_3^+$ ) o el ión formamidinio ( $HC(NH_2)_2^+$ ), M es  $Pb^{2+}$  o  $Sn^{2+}$  y X es  $Cl^-$ ,  $Br^-$  o  $I^-$ .
- 25 6. El método de la reivindicación 5, en el que el material híbrido orgánico-inorgánico es el metilamonio de ioduro de plomo ( $CH_3NH_3PbI_3$ ) con estructura perovskita tridimensional.

7. El método de la reivindicación 6, en el que el precursor del material híbrido orgánico-inorgánico es una disolución de  $PbI_2$  y yoduro de metilamonio en una relación molar 1:3 en DMF.
- 5 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la deposición del material híbrido orgánico-inorgánico o de un precursor del mismo sobre la hoja metálica (4) se realiza mediante una técnica seleccionada del grupo que consiste en recubrimiento por menisco, deposición en vacío secuencial en dos etapas, deposición asistida líquido-vapor, o spin-coating.
- 10 9. El método de la reivindicación 8, en el que la deposición del material híbrido orgánico-inorgánico o de un precursor del mismo sobre la hoja metálica (4) se realiza mediante la técnica de recubrimiento por menisco a una velocidad de 80 mm/s.
- 15 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la hoja metálica (4) es una hoja de metal con alta resistencia térmica tal como tántalo o molibdeno.
- 20 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la corriente eléctrica que se hace pasar a través de la hoja metálica (4) tiene una intensidad de 30 A.
- 25 12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que es un método continuo.
- 30 13. Película de material híbrido orgánico-inorgánico obtenida según el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 anteriores, que tiene un grosor de entre 150 y 500 nm y una rugosidad RMS inferior a 40 nm.
14. Dispositivo opto-electrónico que comprende al menos una película de material híbrido orgánico-inorgánico de acuerdo con la reivindicación 13.
15. Dispositivo opto-electrónico de acuerdo con la reivindicación 14 que es una célula solar de una sola unión.
16. Dispositivo opto-electrónico de acuerdo con la reivindicación 15 que es una célula solar de una sola unión que comprende además un electrodo de óxido de indio y estaño (ITO) recubierto con PEDOT:PSS como capa inyectora de huecos.

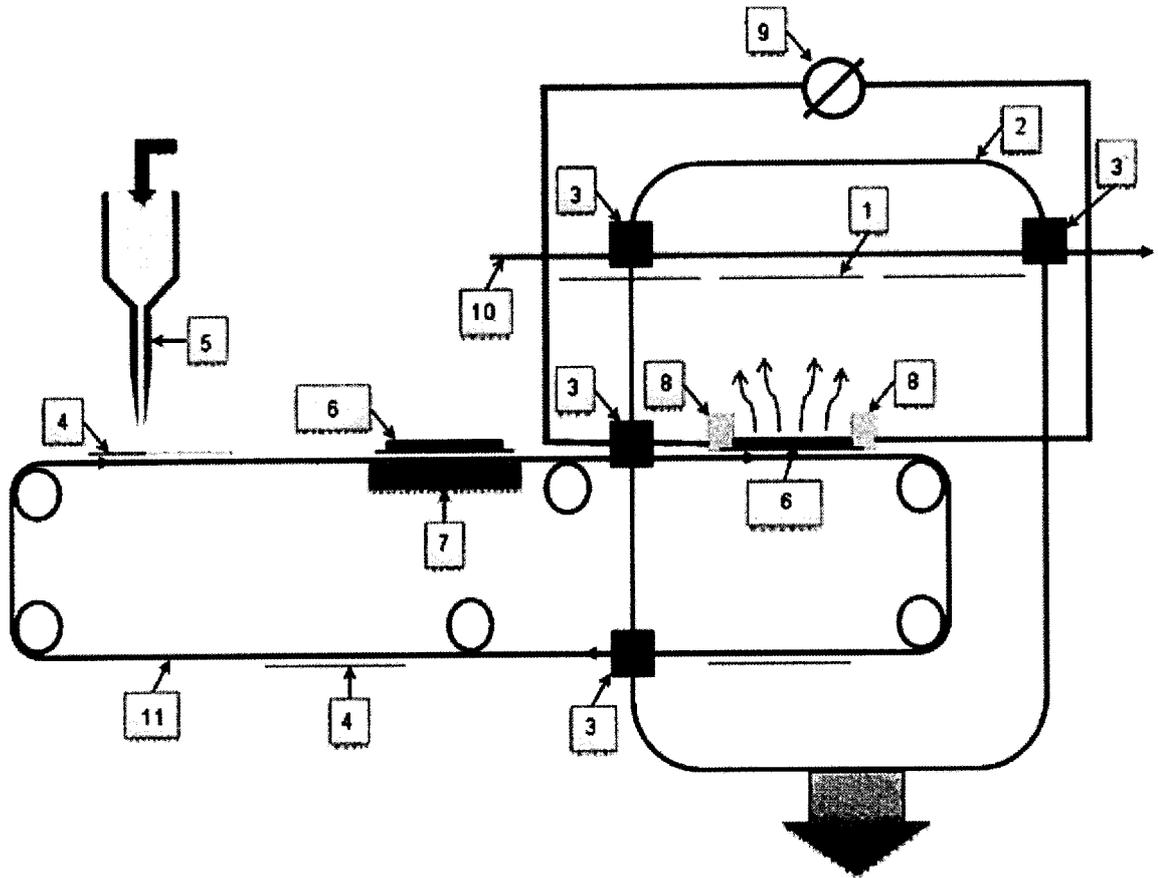


Fig. 1

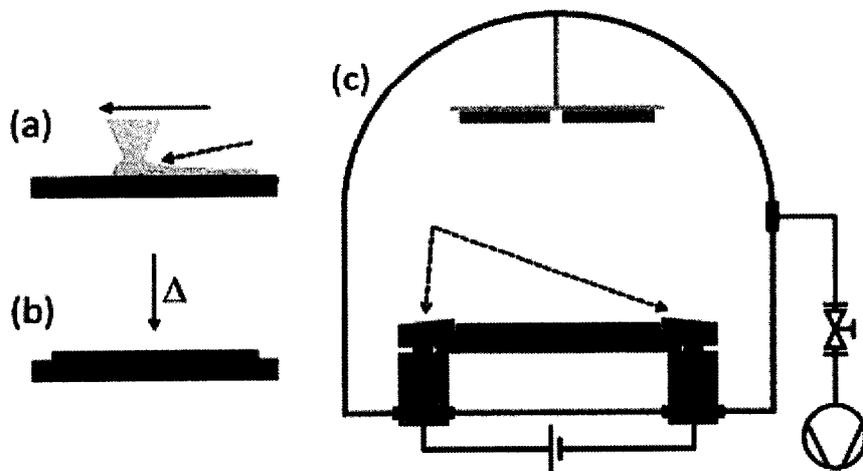


Fig. 2

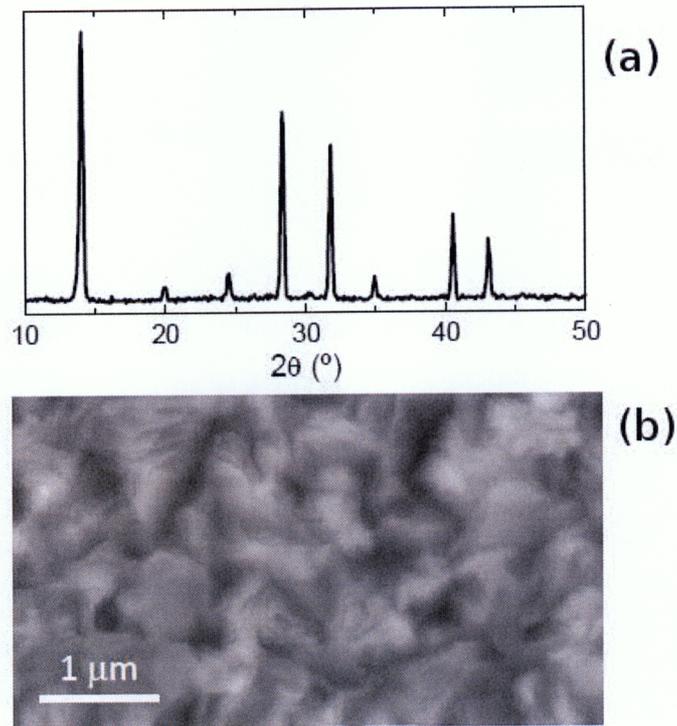


Fig. 3

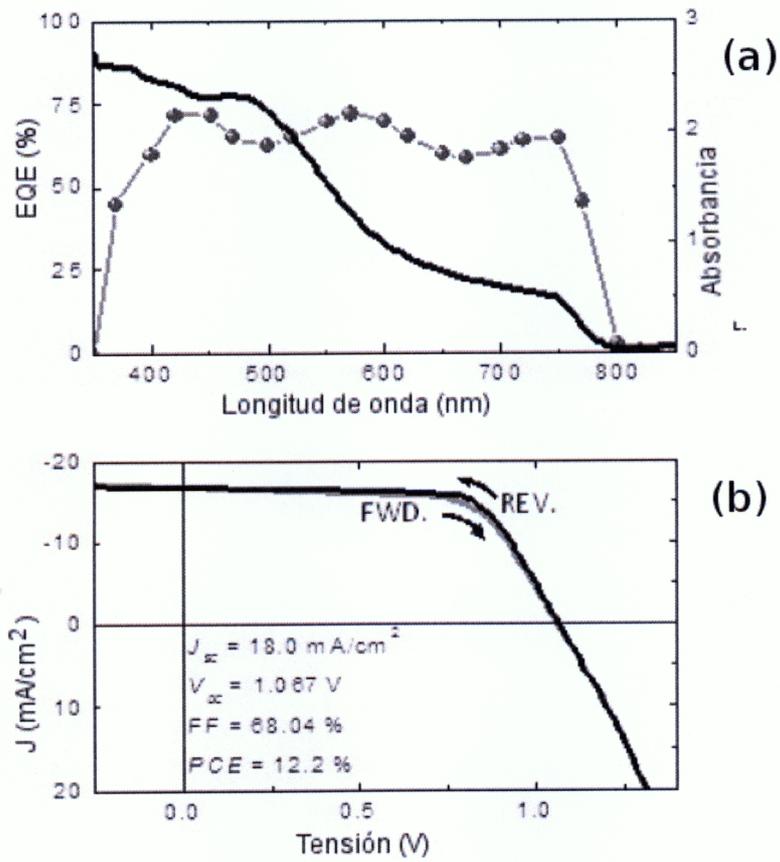


Fig. 4

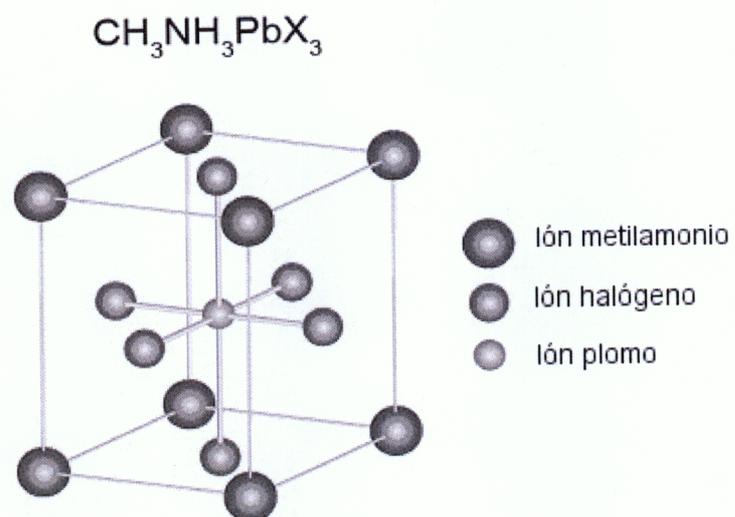


Fig. 5



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

- ②① N.º solicitud: 201400996  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.11.2014  
③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C23C14/26** (2006.01)  
**H01L51/48** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MALINKIEWICZ, O., et al., Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers, Nature Photonics, febrero 2014, Vol. 8, pp. 128-132. PP. 128, 129; Figs. 1 y 2.	13-16
X	MITZI, D.B., et al., Thin film deposition of organic-inorganic hybrid materials using a single source thermal ablation technique, Chemistry of Materials, 1999, Vol. 11, pp. 542-544.	13
A	CHIARELLA, F., et al., Preparation and transport properties of hybrid organic-inorganic CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> SnBr <sub>3</sub> films, Applied Physics A, 2007, Volume 86, pp. 89-93.	1-16
A	YOON, W., et al., Vapor deposition of organic-inorganic hybrid perovskite thin-films for photovoltaic applications, 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference, junio 2014, pp. 1577-1580.	1-16

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe  
30.11.2015

Examinador  
M. M. García Poza

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01L, C23C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT, INSPEC, BIOSIS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.11.2015

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-12	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 13-16	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-12	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 13-16	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**Consideraciones:**

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	MALINKIEWICZ, O., et al., Perovskite solar cells employing organic chare-transport layers, Nature Photonics, febrero 2014, Vol. 8, pp. 128-132. PP. 128, 129; Figs.1 y 2.	
D02	MITZI, D.B., et al., Thin film deposition of organic-inorganic hybrid materials using a single source thermal ablation technique, Chemistry of Materials, 1999, Vol. 11, pp. 542-544.	
D03	CHIARELLA, F., et al., Preparation and transport properties of hybrid organic-inorganic CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> SnBr <sub>3</sub> films, Applied Physics A, 2007, Volume 86, pp. 89-93.	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un método para formar una película de un material híbrido orgánico-inorgánico con estructura de tipo perovskita, la película así obtenida y un dispositivo opto-electrónico que la incorpora.

**- Novedad (Art. 6.1 LP):**

El documento D01 divulga una película de material híbrido orgánico-inorgánico (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, con estructura perovskita) que tiene un grosor de 285 nm y una rugosidad RMS inferior a 40 nm (5 nm).

Este documento también divulga una célula solar de una sola unión, que comprende esta película y además un electrodo de óxido de indio estaño (ITO) recubierto con PEDOT:PSS como capa inyectora de huecos (págs.128 y 129; figs. 1 y 2).

El documento D02 divulga una película de material híbrido orgánico-inorgánico ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, con estructura perovskita) que tiene un grosor menor de 200 nm y una rugosidad RMS inferior a 40 nm (1,6 nm).

La película de material híbrido recogida en la reivindicación 13 está definida, en parte, en términos de su procedimiento de preparación. Esta reivindicación únicamente sería admisible si el producto, como tal, cumple los requisitos de patentabilidad, esto es, es nuevo y tiene actividad inventiva.

Sin embargo, tales requisitos no se cumplen a la vista de la información divulgada en los documentos D01 y D02. En consecuencia, el objeto de la reivindicación recogida en la reivindicación 13 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Del mismo modo, el dispositivo opto-electrónico recogido en las reivindicaciones 14 a 16, también carece de novedad y de actividad inventiva a la vista de la información divulgada en D01 (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Con respecto al método de preparación de la lámina híbrida, recogido en la reivindicación 1, no se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica. Por lo tanto, se considera que dicha reivindicación, así como las reivindicaciones 2 a 12 dependientes, presentan novedad (Art. 6.1 LP).

**- Actividad inventiva (Art. 8.1 LP):**

Los documentos D02 y D03 divulgan un método para formar una película de un material híbrido orgánico-inorgánico con estructura de tipo perovskita, sobre la superficie de un sustrato que comprende las siguientes etapas: - colocar dicho sustrato en una cámara; colocar una solución de dicho material sobre una hoja de tántalo (que se evapora posteriormente) o polvo; e introducir la hoja en una cámara y hacer vacío; hacer pasar a través de la hoja de tántalo una corriente eléctrica de decenas de amperios, durante unos segundos.

La diferencia entre el método de la invención y el método divulgado en estos documentos es que en el primer caso el recubrimiento de la hoja de tántalo presenta una rugosidad inferior a 2 micrómetros. El efecto técnico asociado es que dicho recubrimiento presenta un espesor uniforme y se logra su vaporización completa en el mismo instante, por lo que se obtiene una película de perovskita homogénea y cristalina.

Por lo tanto, a la vista de los documentos citados, se considera que el método de la invención, recogido en las reivindicaciones 1 a 12 presenta actividad inventiva (Art. 8.1 LP).