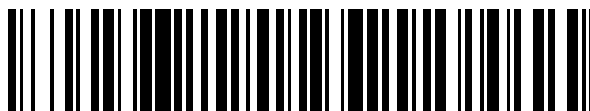


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 516**

51 Int. Cl.:

H01L 51/42 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.08.2015 PCT/GB2015/052293**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2016 WO16020699**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2015 E 15749866 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3178121**

54 Título: **Proceso para producir una capa de material orgánico de perovskita con cristalinidad mejorada**

30 Prioridad:

08.08.2014 GB 201414110

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

25.10.2019

73 Titular/es:

**OXFORD UNIVERSITY INNOVATION LIMITED
(100.0%)**

**Buxton Court, 3 West Way, Botley
Oxford OX2 0SZ, GB**

72 Inventor/es:

**SNAITH, HENRY JAMES;
ZHANG, WEI y
SALIBA, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 728 516 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).

DESCRIPCION

Proceso para producir una capa de material orgánico de perovskita con cristalinidad mejorada

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para producir un dispositivo semiconductor que comprende una capa de un material cristalino. El dispositivo semiconductor producido de este modo puede ser un dispositivo fotovoltaico.

10 **Antecedentes de la invención**

Las capas y las películas finas de materiales cristalinos son importantes en una gran cantidad de aplicaciones, entre ellas, el vidriado, la electrónica y la fotovoltaica. Con frecuencia es importante que dichas capas sean lisas y sin orificios o defectos. Además, es deseable poder producir dichas capas de forma rápida, fácil y con un gasto mínimo. Las capas y películas delgadas se producen normalmente por deposición de vapor o deposición de solución. Ambos procesos pueden tener dificultades inherentes.

El procesamiento en solución es una tecnología prometedora para la producción de capas de materiales cristalinos. En comparación con la deposición de vapor, el procesamiento en solución generalmente es aplicable a sustratos a gran escala, fácilmente transferible a la impresión de bobina a bobina y más barato que las técnicas de vacío. Las técnicas basadas en soluciones bien conocidas incluyen el recubrimiento por grabado, el recubrimiento con boquilla de ranura ancha, la impresión serigráfica, la impresión por chorro de tinta, el recubrimiento con rasqueta, el recubrimiento por pulverización y el recubrimiento por centrifugación. Sin embargo, todavía existen problemas asociados a las técnicas de recubrimiento por solución conocidas y las soluciones precursoras utilizadas en estas técnicas basadas en soluciones. En particular, las soluciones precursoras convencionales utilizadas en el procesamiento en solución de materiales cristalinos con frecuencia requieren largos tiempos de recocido para la formación de la película. Esto reduce la producción de capas de materiales cristalinos y también aumenta los costes asociados debido a los mayores requerimientos de energía. Además, las películas producidas mediante recubrimiento por solución con frecuencia tienen superficies que son demasiado ásperas para la aplicación práctica a dispositivos optoelectrónicos de película delgada.

Un área en la que la producción eficiente y eficaz de películas delgadas de materiales cristalinos es de gran importancia en la optoelectrónica y la fotovoltaica. Por ejemplo, las células solares de perovskita, que han demostrado ser muy prometedoras para la tecnología fotovoltaica con el menor coste y la mayor eficiencia, con frecuencia requieren películas de alta calidad de los materiales cristalinos de perovskita. A través del diseño racional de la arquitectura de dispositivos, la ingeniería de interfaz de materiales y la optimización de la técnica de procesamiento, se ha logrado una eficiencia registrada de aproximadamente el 18 % para las perovskitas de haluro de metal orgánico e inorgánico, mostrando un gran potencial de comercialización para competir con las células solares de silicio cristalino tradicionales. Aunque el rendimiento de dispositivos de células solares de perovskita ha mejorado a una velocidad sin precedentes en los últimos años, las propiedades básicas de las perovskitas de haluros de metal orgánico e inorgánico, por ejemplo, $\text{CCH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ donde $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (que también se denomina en el presente documento MAPbX_3), tal como el papel de catión y anión, aún no se conocen bien. La mayoría de las investigaciones se centran en ajustar la brecha de banda de la perovskita cambiando la relación de cualquiera de los aniones (Br^- a I^-) o cationes (formamidinio (FA) a metilamonio (MA)). Los métodos conocidos para producir capas de materiales de perovskita de haluro de metal orgánico-inorgánico comprenden normalmente el procesamiento en solución o al vacío de un haluro de metal y una sal de haluro del componente orgánico, por ejemplo, PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI).

Los procesos para producir capas de materiales de perovskita de haluro de metal orgánico-inorgánico se describen en: Dualeh et al, *Advanced Functional Materials*, 24, 21,3250-3258 (2014); documento WO 2014/045021 A1; y Eperon et al, *ACS Nano*, 8, 1, 591-598 (2014). Chi et al, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 5, 1376-1385 (2005) describe la producción de un precipitado de cloruro de plomo de metilamonio deuterado a partir de acetato de plomo y cloruro de metilamonio deuterado.

Se ha hecho evidente que la calidad y la forma de la película de perovskita utilizada en células solares de perovskita de haluro de metal orgánico-inorgánico son de gran importancia para la eficiencia del dispositivo. Existe la necesidad de un nuevo enfoque para formar películas delgadas de alta calidad, lisas y sustancialmente sin orificios de materiales cristalinos. También es deseable proporcionar un proceso eficiente y escalable mediante el cual producir dichas películas.

60 **Sumario de la invención**

Los inventores han desarrollado un nuevo enfoque para el procesamiento en solución de películas de un material cristalino que supera los problemas asociados al procesamiento en solución, tales como los poros, la aspereza y el tiempo de recocido. Sorprendentemente, los inventores han descubierto que, mediante la inclusión de un anión de sacrificio en la solución precursora para la producción de películas, la velocidad de formación de películas y la calidad de las películas resultantes mejoran considerablemente. En particular, se ha descubierto que el uso de un primer compuesto precursor que comprenda un catión de metal o metaloide y un primer anión de sacrificio orgánico

que comprenda al menos dos átomos permite una formación de películas inesperadamente mejorada. El anión de sacrificio normalmente no forma parte del material cristalino y actúa para conseguir una mejora sustancial en la formación de películas.

- 5 En el contexto de capas de perovskitas de haluro de metal orgánico-inorgánico, los inventores han resuelto los problemas con los métodos conocidos mediante el uso de una sal de metal tal como el acetato de plomo, donde el acetato es un anión de sacrificio, en lugar de los precursores de metal conocidos, tales como haluros de plomo. La formación de películas para materiales de perovskita puede tomar tan solo 5 minutos cuando se usa el proceso de la invención en lugar de procesos conocidos que puedan requerir varias horas de tiempo de recocido. La suavidad de la película mejora mediante el proceso de la invención e incluso supera las películas evaporadas, que anteriormente era el medio más liso para hacer películas delgadas policristalinas. La invención proporciona un nuevo método de síntesis para dispositivos semiconductores que comprendan películas muy lisas de materiales cristalinos, por ejemplo, perovskitas, que se forman en muy poco tiempo. Como tal, el rendimiento del dispositivo basado en la nueva combinación de precursores de la invención supera al de los precursores convencionales utilizados para el recubrimiento en solución e incluso es comparable al de la deposición de vapor, pero de una manera mucho más rápida y económica. La disminución del tiempo de recocido también puede disminuir los costes de producción. Este es un factor muy importante puesto que, por ejemplo, en una línea de fabricación de recubrimiento de vidrio, el tiempo que cada lámina de vidrio pasaría idealmente en cada etapa de la fabricación es de 45 a 60 segundos. Si la cristalización de la película delgada lleva 60 minutos, se necesitarían más de 60 etapas paralelas para recocer las películas con el fin de mantener la tasa rápida de rendimiento. Para una línea de procesamiento en solución, esto representaría una fracción significativa de los gastos de capital y el espacio requerido para la fabricación. Si este tiempo de recocido puede reducirse a 5 minutos, entonces solo se requerirían aproximadamente 5 etapas de recocido paralelas. Idealmente, ninguna etapa individual de la fabricación llevaría más de 45 segundos.
- 25 Por tanto, la invención proporciona un proceso para producir un dispositivo semiconductor que comprende una capa de un material cristalino, proceso que comprende producir la capa de un material cristalino mediante la disposición sobre un sustrato:

- 30 un primer compuesto precursor que comprende un primer catión y un anión de sacrificio, primer catión que es un catión de metal o metaloide y anión de sacrificio que comprende dos o más átomos; y
un segundo compuesto precursor que comprende un segundo anión y un segundo catión. Normalmente, el segundo catión puede, junto con el anión de sacrificio, formar un primer compuesto volátil, en el que:
- 35 el anión de sacrificio es un anión orgánico; y
el segundo catión es un catión orgánico o NH_4^+ .

- Los inventores han descubierto que el proceso de la invención puede mejorarse adicionalmente incorporando un compuesto precursor adicional que comprenda un segundo catión de sacrificio. Por tanto, la invención también proporciona un proceso de acuerdo con la invención, proceso que comprende disponer sobre el sustrato:
- 40 dicho primer compuesto precursor;
dicho segundo compuesto precursor; y
un tercer compuesto precursor que comprende un catión de sacrificio, catión de sacrificio que comprende dos o más átomos y tiene un peso molecular más bajo que el segundo catión. Normalmente, el catión de sacrificio puede formar, junto con el anión de sacrificio, un segundo compuesto volátil.
- 45

La invención también se refiere a un dispositivo semiconductor obtenible mediante un proceso para producir una capa de un material cristalino de acuerdo con la invención.

- 50 Además del proceso de la invención, los inventores también han desarrollado una composición que es útil en la producción de capas de materiales cristalinos. Por tanto, la invención también proporciona una composición que comprende:
- 55 (a) un disolvente;
(b) NH_4X ;
(c) AX ; y
(d) BY_2 o MY_4 ;

- en la que
- 60 cada X es independientemente I^- , Br^- , Cl^- o F^- ;
A es $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$, $(\text{NR}^2_4)^+$ o $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)^+$, en la que R^1 es un grupo alquilo C_{1-6} sin sustituir y cada R^2 es, independientemente, un grupo alquilo C_{1-6} sin sustituir;
B es Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ge^{2+} o Sn^{2+} ;
M es Sn^{4+} , Pb^{4+} , Ge^{4+} o Te^{4+} ; y
65 Y es un anión de fórmula RCOO^- , en la que R es H o alquilo C_{1-6} sin sustituir.

Breve descripción de las figuras

- 5 La Figura 1 muestra los espectros de difracción de rayos X para películas de perovskita depositadas sobre un sustrato de FTO/c-TiO₂ (TiO₂ compacto) de las tres soluciones precursoras de plomo diferentes de 3 equivalentes molares de CH₃NH₃I con un equivalente molar de: yoduro de plomo (II) (PbI₂, superior), cloruro de plomo (II) (PbCl₂, medio) y acetato de plomo (II) (PbAc₂, inferior).
- 10 La Figura 2 muestra datos de DXAA in situ para los tres sistemas. Imágenes de dispersión 2D para películas hechas de (a) PbAc₂, (b) PbCl₂ y (c) PbI₂. Los 2 anillos marcados con una "x" son del sustrato de TiO₂, la línea horizontal es la junta del detector. (d) Exploraciones de líneas de azimutal para (110) pico a 10 nm⁻¹ (vector q) para el PbAc₂ (guión), PbCl₂ (sólido) y PbI₂ (punto). (e) Representaciones de $x(t)$ para las tres muestras con el PbAc₂ representado frente a la abscisa superior y PbCl₂/PbI₂ frente a la abscisa inferior, el recuadro muestra el tiempo normalizado $x(t)$ después de t_1 . ($x(t)$ y t_1 se definen en el texto). (F) Intensidad máxima absoluta para la (110) reflexión, el mismo tipo de línea y eje que (e).
- 15 La Figura 3 muestra espectros de absorción (eje izquierdo) y espectros de fotoluminiscencia (FL, eje derecho) para películas de perovskita depositadas sobre un sustrato de FTO/c-TiO₂ hecho de los tres precursores de plomo diferentes (PbI₂, PbCl₂ y PbAc₂).
- 20 La Figura 4 muestra los espectros de absorción de películas de perovskita CH₃NH₃PbI₃ fabricadas a partir de diferentes precursores de plomo medidos usando la técnica de espectroscopia de desviación fototérmica (EDF).
- 25 La Figura 5 muestra imágenes de MEB de películas de perovskita depositadas sobre un sustrato de FTO/c-TiO₂ de los tres precursores de plomo diferentes PbAc₂ (a, b, c), PbCl₂ (d, e, f) y PbI₂ (g, h, i), con la barra de escala como: 20 μm para a, d, g; 5 μm para b, e, h; y 1 μm para c, f, i.
- 30 La Figura 6 muestra imágenes de MEB de cortes transversales de dispositivos completos hechos de los precursores de plomo PbAc₂ (d), PbCl₂ (e) y PbI₂ (F).
- 35 La Figura 7 muestra imágenes de MFA de películas de perovskita depositadas sobre un sustrato de FTO/c-TiO₂ mediante recubrimiento por centrifugación de las tres soluciones de precursor de perovskita diferentes, PbCl₂ (a), PbI₂ (b), PbAc₂ (c) y película depositada por vapor a base de PbCl₂ con CH₃NH₃I (d).
- 40 La Figura 8 muestra imágenes de MFA de películas de perovskita depositadas sobre un sustrato de FTO/c-TiO₂ mediante recubrimiento por centrifugación de las tres soluciones de precursor de perovskita diferentes, 3 equivalentes molares de CH₃NH₃I con un equivalente molar de PbCl₂ (a), PbI₂ (b), PbAc₂ (c) y película depositada por vapor a base de PbCl₂ con CH₃NH₃I (d). Las barras de escala son de 4 μm. Los ejemplos de poros en películas de perovskita fabricadas a partir de PbCl₂ y PbI₂ están rodeadas con un círculo. También se muestran segmentos de línea de cada exploración (e) y la distribución de la altura (F) alrededor de la altura promedio, H_{Av} .
- 45 Figura 9 Rendimiento del dispositivo de heteroconfluencia planar en condiciones optimizadas usando diferentes soluciones de precursores de perovskita medido bajo la luz solar simulada AM1,5 de una irradiancia de 100 mW/cm² (de izquierda a derecha para cada representación: PbAc₂, PbCl₂, PbI₂).
- 50 La Figura 10 muestra el rendimiento de células solares de heteroconfluencia planar (dependencia del tiempo de recocido, mejor J-V) para un dispositivo que comprende una capa de perovskita sintetizada usando PbCl₂ (recocido a 100 °C).
- 55 La Figura 11 muestra el rendimiento de células solares de heteroconfluencia planar (dependencia del tiempo de recocido, mejor J-V) para un dispositivo que comprende una capa de perovskita sintetizada usando PbI₂ (recocido a 150 °C).
- 60 La Figura 12 muestra el rendimiento de células solares de heteroconfluencia planar (dependencia del tiempo de recocido, mejor J-V) para un dispositivo que comprende una capa de perovskita sintetizada usando PbAc₂ (recocido a 100 °C).
- 65 La Figura 13 muestra la mejor curva de J-V para un dispositivo producido usando PbAc₂. Se usó una velocidad de exposición de 0,15 V/s (PC es polarización directa, CC es cortocircuito).
- La Figura 14 muestra la densidad de fotocorriente y la eficiencia de conversión de potencia en función del tiempo para la misma célula que en la Figura 13 mantenida cerca de 0,68 V de polarización directa.
- La Figura 15 muestra la resistencia de recombinación (R_{rec}) representada en función del voltaje de circuito abierto (V_{oc}) para dispositivos que producen el uso de PbAc₂, PbCl₂ o PbI₂.

La Figura 16 muestra las curvas de análisis termogravimétrico para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Ac}$ (A, curva izquierda, acetato de metilamonio), $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (B, curva media, yoduro de metilamonio) y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (C, curva derecha, cloruro de metilamonio) en una atmósfera de nitrógeno.

5 La Figura 17 muestra el espectro de absorción UV-Vis de la perovskita MAPbI_3 formada a temperatura ambiente mediante recubrimiento por centrifugación de una composición precursora de $\text{NH}_4\text{I}:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbAc}_2$ con una relación molar de 2:1:1 $\text{NH}_4\text{I}:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbAc}_2$.

10 La Figura 18 muestra imágenes de MEB de aumento del aumento de las películas producidas mediante recubrimiento por centrifugación de una composición precursora de relación 2:1:1 de $\text{NH}_4\text{I}:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbAc}_2$ (con escala de longitud de imagen superior de 100 μm , escala de longitud de imagen media de 25 μm y escala de longitud de imagen inferior de 5 μm).

Descripción detallada de la Invención

15 Definiciones

El término "perovskita", como se usa en el presente documento, se refiere a un material con una estructura cristalina tridimensional relacionada con la de CaTiO_3 o un material que comprende una capa de material, capa que tiene una estructura relacionada con la de CaTiO_3 . La estructura de CaTiO_3 puede representarse mediante la fórmula ABX_3 , en la que A y B son cationes de diferentes tamaños y X es un anión. En la célula 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 provocar que la estructura del material de perovskita se distorsione de la estructura adoptada por CaTiO_3 a una estructura distorsionada de simetría inferior. La simetría también será inferior si el material comprende una capa que tiene una estructura relacionada con la de CaTiO_3 . Los materiales que comprenden una capa de material de perovskita son bien conocidos. Por ejemplo, la estructura de los materiales que adoptan la estructura de tipo K_2NiF_4 comprende una capa de material de perovskita. El experto apreciará que un material de perovskita puede representarse mediante la fórmula $[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3$, en 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 inferior a la de CaTiO_3 .

La expresión "perovskita de haluro de metal", como se usa en el presente documento, se refiere a una perovskita, cuya fórmula contiene al menos un catión de metal y al menos un anión haluro. La expresión "perovskitas de haluro de metal orgánico-inorgánico", como se usa en el presente documento, se refiere a una perovskita de haluro de metal, cuya fórmula contiene al menos un catión orgánico.

La expresión "hexahalometalato", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que comprende un anión de fórmula $[\text{MX}_6]^{n-}$ en la que M es un átomo de metal, cada X es independientemente un anión haluro y n es un número entero de 1 a 4.

La expresión "calcogenuro" se refiere a los aniones de los elementos del grupo 16, por ejemplo, O_2 , S^{2-} , Se^{2-} o Te^{2-} . Normalmente, los calcogenuros se toman como S_2 , Se^{2-} y Te^{2-} .

El término "monocación", como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier catión con una sola carga positiva, es decir, un catión de fórmula A^+ donde A es cualquier resto, por ejemplo, un átomo de metal o un resto orgánico. El término "dicación", como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier catión con doble carga positiva, es decir, un catión de fórmula A^{2+} donde A es cualquier resto, por ejemplo, un átomo de metal o un resto orgánico. El término "tetracación", como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier catión con una carga positiva cuádruple, es decir, un catión de fórmula A^{4+} donde A es cualquier resto, por ejemplo, un átomo de metal.

El término "alquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un radical hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada. Un grupo alquilo puede ser un grupo alquilo C_{1-20} , un grupo alquilo C_{1-14} , un grupo alquilo C_{1-10} , un grupo alquilo C_{1-6} o un grupo alquilo C_{1-4} . Son ejemplos de un grupo alquilo C_{1-10} metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo. Son ejemplos de grupos alquilo C_{1-6} metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Son ejemplos de grupos alquilo C_{1-4} metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, t-butilo, s-butilo o n-butilo. Si el término "alquilo" se usa sin un prefijo que especifique el número de carbonos en cualquier parte del presente documento, tiene de 1 a 6 átomos de carbono (y esto también se aplica a cualquier otro grupo orgánico al que se haga referencia en el presente documento).

El término "cicloalquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un radical hidrocarburo cíclico saturado

o parcialmente insaturado. Un grupo cicloalquilo puede ser un grupo cicloalquilo C₃₋₁₀, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo cicloalquilo C₃₋₆. Los ejemplos de un grupo cicloalquilo C₃₋₈ incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, ciclohex-1,3-dienilo, cicloheptilo y ciclooctilo. Los ejemplos de un grupo cicloalquilo C₃₋₆ incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

5 El término "alquenilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un radical hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que comprende uno o más enlaces dobles. Un grupo alquenilo puede ser un grupo alquenilo C₂₋₂₀, un grupo alquenilo C₂₋₁₄, un grupo alquenilo C₂₋₁₀, un grupo alquenilo C₂₋₆ o un grupo alquenilo C₂₋₄. Son ejemplos de un grupo alquenilo C₂₋₁₀ etenilo (vinilo), propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo. Son ejemplos de grupos alquenilo C₂₋₆ etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo o hexenilo. Son ejemplos de grupos alquenilo C₂₋₄ etenilo, i-propenilo, n-propenilo, s-butenilo o n-butenilo. Los grupos alquenilo comprenden normalmente uno o dos dobles enlaces.

15 El término "alquinilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un radical hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que comprende uno o más enlaces triples. Un grupo alquinilo puede ser un grupo alquinilo C₂₋₂₀, un grupo alquinilo C₂₋₁₄, un grupo alquinilo C₂₋₁₀, un grupo alquinilo C₂₋₆ o un grupo alquinilo C₂₋₄. Son ejemplos de un grupo alquinilo C₂₋₁₀ etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo o decinilo. Son ejemplos de grupos alquinilo C₁₆ etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo o hexinilo. Los grupos alquinilo normalmente comprenden uno o dos enlaces triples.

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

35 Los términos "alquileno", "cicloalquileno", "alquenileno", "alquinileno" y "arileno", como se usa en el presente documento, se refieren a grupos bivalentes obtenidos retirando un átomo de hidrógeno de un grupo alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo o arilo, respectivamente. Un grupo alquileno puede ser un grupo alquileno C₁₋₁₈, un grupo alquileno C₁₋₁₄, un grupo alquileno C₁₋₁₀, un grupo alquileno C₁₋₆ o un grupo alquileno C₁₋₄. Son ejemplos de grupos alquileno C₁₋₆ metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno y hexileno. Un grupo cicloalquileno puede ser un grupo cicloalquileno C₃₋₁₀, un grupo cicloalquileno C₃₋₈ o un grupo cicloalquileno C₃₋₆. Los ejemplos de grupos cicloalquileno C₃₋₆ incluyen ciclopentileno y ciclohexileno. Un grupo alquenileno puede ser un grupo alquenileno C₂₋₁₈, un grupo alquenileno C₂₋₁₄, un grupo alquenileno C₂₋₁₀, un grupo alquenileno C₂₋₆ o un grupo alquenileno C₂₋₄. Los ejemplos de un grupo alquenileno C₂₋₄ incluyen etenileno (vinileno), propenileno y butenileno. Un grupo alquinileno puede ser un grupo alquinileno C₂₋₁₈, un grupo alquinileno C₂₋₁₄, un grupo alquinileno C₂₋₁₀, un grupo alquinileno C₂₋₆ o un grupo alquinileno C₂₋₄. Los ejemplos de un grupo alquinileno C₂₋₄ incluyen etinileno y propinileno. Los ejemplos de grupos arileno incluyen fenileno y un dirradical derivado de tiofeno. Para alquileno, cicloalquileno, alquenileno, alquinileno y arileno, estos grupos pueden unirse a otros grupos en cualquiera de las dos posiciones en el grupo. Por tanto, propileno incluye -CH₂CH₂CH₂- y -CH₂CH(3)-, y fenileno incluye orto, meta y parafenileno.

50 El término "sustituido", como se usa en el presente documento en el contexto de grupos orgánicos sustituidos, se refiere a un grupo orgánico que tiene uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo C₁₋₁₀, arilo (como se define en el presente documento), ciano, amino, nitro, alquilamino C₁₋₁₀, di-alquilamino (C₁₋₁₀), arilamino, diarilamino, aril-alquilamino (C₁₋₁₀), amido, acilamido, hidroxilo, oxo, halo, carboxilo, éster, acilo, aciloxi, alcoxi C₁₋₁₀, ariloxi, haloalquilo (C₁₋₁₀), ácido sulfónico, tiol, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio, sulfonilo, ácido fosfórico, éster de fosfato, ácido fosfónico y éster de fosfonato. Los ejemplos de grupos alquilo sustituidos incluyen grupos haloalquilo, perhaloalquilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, alcoxialquilo y alcarilo. Cuando un grupo está sustituido, puede llevar 1, 2 o 3 sustituyentes. Por ejemplo, un grupo sustituido puede tener 1 o 2 sustituyentes.

55 El término "poroso", como se usa en el presente documento, se refiere a un material dentro del cual se disponen poros. Por tanto, por ejemplo, en un material de armazón poroso los poros son volúmenes dentro del armazón donde no hay material de armazón. Los poros individuales pueden ser del mismo tamaño o 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 sólidos porosos, es el de su dimensión más pequeña que, en ausencia de cualquier otra precisión, se denomina 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 cuando se comparan los poros cilíndricos y con forma de hendidura, debe usarse el diámetro de un poro cilíndrico (en lugar de su longitud) como su "ancho de poro" (J. Rouquerol et al., "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 66, N.º 8, páginas 1739-1758, 1994). Las siguientes distinciones y definiciones se adoptaron en documentos anteriores de la IUPAC (K.S.W. Sing, et al, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 57, n.º 4, páginas 603-919,

1985; y "*Manual on Catalyst Characterization*" de la IUPAC, J. Haber, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 63, páginas 1227-1246, 1991): los microporos tienen anchos (es decir, tamaños de poro) inferiores a 2 nm; los mesoporos tienen anchos (es decir, tamaños de poro) de 2 nm a 50 nm; y los macroporos tienen anchos (es decir, tamaños de poro) de más de 50 nm. Además, puede considerarse que los nanoporos tienen anchos (es decir, tamaños de poro) de menos de 1 nm.

Los poros en un material pueden incluir poros "cerrados" así como poros abiertos. Un poro cerrado es un poro en un material que es una cavidad no conectada, es decir, un poro que está aislado dentro del material y no está conectado a ningún otro poro y, por tanto, un fluido (por ejemplo, un líquido, tal como una solución) al que se expone el material no puede acceder al mismo. Por otro lado, dicho fluido podría acceder a un "poro abierto". Los conceptos de porosidad abierta y cerrada se analizan en detalle en J. Rouquerol et al., "*Recommendations for the Characterization of Porous Solids*", *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 66, N.º 8, páginas 1739-1758, 1994.

Porosidad abierta, por tanto, se refiere a la fracción del volumen total del material poroso en el que el flujo de fluido podría tener lugar eficazmente. Por tanto, excluye los poros cerrados. La expresión "porosidad abierta" es intercambiable con las expresiones "porosidad conectada" y "porosidad eficaz" y en la técnica habitualmente se reduce simplemente a "porosidad".

La expresión "sin porosidad abierta", como se usa en el presente documento, por tanto, se refiere a un material sin una porosidad abierta eficaz. Por tanto, un material sin porosidad abierta normalmente no tiene macroporos ni mesoporos. Un material sin porosidad abierta puede comprender microporos y nanoporos, sin embargo. Dichos microporos y nanoporos son normalmente demasiado pequeños para tener un efecto negativo sobre un material para el que se desea una baja porosidad.

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

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

La expresión "que consiste esencialmente en" se refiere a una composición que comprende los componentes en los que consiste esencialmente así como otros componentes, a condición de que los otros componentes no afecten materialmente a las características esenciales de la composición. Normalmente, una composición que consiste esencialmente en determinados componentes comprenderá una cantidad mayor o igual al 95 % en peso de esos componentes o mayor o igual al 99 % en peso de esos componentes.

La expresión "compuesto volátil", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que se retira fácilmente por evaporación o descomposición. Por ejemplo, un compuesto que se retira fácilmente por evaporación o descomposición a una temperatura inferior o igual a 150 °C o, por ejemplo, a una temperatura inferior o igual a 100 °C, sería un compuesto volátil. El "compuesto volátil" también incluye compuestos que se retiran fácilmente por evaporación a través de productos de descomposición. Por tanto, un compuesto volátil X puede evaporarse fácilmente a través de la evaporación completa de las moléculas de X, o un compuesto volátil X puede evaporarse fácilmente mediante descomposición para formar dos compuestos Y y Z que se evaporan fácilmente. Por ejemplo, las sales de amonio pueden ser compuestos volátiles y pueden evaporarse como moléculas de la sal de amonio o como productos de descomposición, por ejemplo, amonio y un compuesto de hidrógeno (por ejemplo, un haluro de hidrógeno). Por tanto, un compuesto volátil X puede tener una presión de vapor relativamente alta (por ejemplo, superior o igual a 500 Pa) o puede tener una presión de descomposición relativamente alta (por ejemplo, superior o igual a 500 Pa para uno o más de los productos de descomposición), que también puede denominarse presión de disociación.

Proceso para producir un dispositivo semiconductor

La invención proporciona un proceso para producir un dispositivo semiconductor que comprende una capa de un material cristalino, proceso que comprende producir la capa de un material cristalino mediante la disposición sobre un sustrato: un primer compuesto precursor que comprende un primer catión y un anión de sacrificio, primer catión que es un catión de metal o metaloide y anión de sacrificio que comprende dos o más átomos; y un segundo compuesto precursor que comprende un segundo anión y un segundo catión, el segundo catión puede, junto con el anión de sacrificio, formar un primer compuesto volátil, en el que el anión de sacrificio es un anión orgánico; y el

segundo catión es un catión orgánico o NH_4^+ .

El anión de sacrificio y el segundo catión forman un primer compuesto volátil. Por tanto, el compuesto A_aY_y , donde A es el segundo catión, Y es el anión de sacrificio y a e y son números enteros, es un compuesto volátil. Como se analiza en el presente documento, los compuestos volátiles son aquellos compuestos que se retiran fácilmente por evaporación, ya sea por evaporación del propio compuesto o por evaporación de los productos de descomposición del compuesto.

Normalmente, el segundo catión y el anión de sacrificio forman juntos un primer compuesto volátil. Por tanto, el proceso puede comprender adicionalmente permitir que el segundo catión y el anión de sacrificio formen un primer compuesto volátil y permitir que el primer compuesto volátil se retire de la composición dispuesta sobre el sustrato. Se puede permitir que el primer compuesto volátil se retire de la composición dispuesta sobre el sustrato permitiendo que el primer compuesto volátil se evapore, se descomponga o se evapore y se descomponga. Por tanto, permitir que se retire el primer compuesto volátil puede comprender calentar el sustrato o exponer la composición dispuesta sobre el sustrato. Con frecuencia, el sustrato y/o la composición se calienta para retirar el primer compuesto volátil.

Normalmente, el primer compuesto volátil es más volátil que un compuesto que consiste en el segundo catión y el segundo anión. Si un compuesto es más volátil que otro se mide fácilmente. Por ejemplo, puede realizarse un análisis termogravimétrico y el compuesto que pierde determinada masa (por ejemplo, una masa del 5 %) a la temperatura más baja es el más volátil. Con frecuencia, la temperatura a la que el primer compuesto volátil (que comprende el segundo catión y el anión de sacrificio) ha perdido una masa del 5 % (después del calentamiento a partir de la temperatura ambiente, por ejemplo, 20 °C) es más de 25 °C inferior a la temperatura a la que un compuesto que consiste en el segundo catión y el segundo anión ha perdido una masa del 5 % (después del calentamiento a partir de la temperatura ambiente, por ejemplo, 20 °C). Por ejemplo, si un compuesto que consiste en el segundo catión y el segundo anión (por ejemplo, yoduro de metilamonio) ha perdido una masa del 5 % a una temperatura de 200 °C, el primer compuesto volátil (por ejemplo, acetato de metilamonio) normalmente ha perdido una masa del 5 % a una temperatura de 175 °C o inferior.

Primer compuesto precursor

El primer compuesto precursor comprende el primer catión y el anión de sacrificio. El primer compuesto precursor puede comprender otros cationes o aniones. El primer compuesto precursor puede consistir en uno o más de los primeros cationes y uno o más de los aniones de sacrificio.

El anión de sacrificio comprende dos o más átomos. El anión de sacrificio suele ser un monoanión (es decir, una única carga negativa). Los dos o más átomos pueden ser los mismos átomos o átomos diferentes. La carga negativa puede estar localizada en un átomo dentro del anión de sacrificio o puede extenderse sobre dos o más átomos en una disposición deslocalizada. Los dos o más átomos están normalmente unidos por enlaces covalentes. El anión de sacrificio es normalmente un anión derivado de una molécula (por ejemplo, por desprotonación). Normalmente, los dos o más átomos son átomos diferentes. Normalmente, uno de los dos o más átomos es un átomo de carbono. Como alternativa, uno de los dos o más átomos puede seleccionarse entre un átomo de azufre, un átomo de fósforo o un átomo de nitrógeno. Con frecuencia, uno de los uno o más átomos es un átomo de oxígeno. El anión de sacrificio con frecuencia comprende uno o más átomos de carbono, uno o más átomos de hidrógeno y uno o más átomos de oxígeno. Si hay presente un átomo de oxígeno, la carga negativa con frecuencia se localiza al menos parcialmente sobre este átomo de oxígeno. Por ejemplo, el anión de sacrificio puede comprender uno o más átomos de carbono y uno o más átomos de oxígeno. El anión de sacrificio es un anión orgánico. Los aniones orgánicos incluyen aquellos derivados de cualquier compuesto orgánico, donde los compuestos orgánicos normalmente comprenden al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono. Sin embargo, en algunos casos, los aniones orgánicos pueden incluir aquellos que comprenden un átomo de carbono y ningún átomo de hidrógeno, por ejemplo, carbonato (CO_3^{2-}) o CCl_3^- .

El anión de sacrificio es un anión orgánico. Los aniones orgánicos son aquellos que se obtienen a partir de compuestos orgánicos, por ejemplo, por desprotonación. El anión de sacrificio es preferentemente un anión orgánico que tiene un peso molecular inferior o igual a 500 g mol^{-1} . Por ejemplo, el anión de sacrificio puede ser un catión orgánico que tenga un peso molecular inferior o igual a 250 g mol^{-1} o inferior o igual a 150 g mol^{-1} . Los ejemplos de aniones orgánicos incluyen carboxilatos, alquilcarbonatos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, alcóxidos y tiolatos.

Normalmente, el anión de sacrificio es un anión orgánico de fórmula RCOO^- , ROCOO^- , RSO_3^- , ROP(O)(OH)O^- o RO^- en las que R es H, alquilo C_{1-10} sustituido o sin sustituir, alquenoilo C_{2-10} sustituido o sin sustituir, alquinoilo C_{2-10} sustituido o sin sustituir, cicloalquilo C_{3-10} sustituido o sin sustituir, heterociclilo C_{3-10} sustituido o sin sustituir o arilo sustituido o sin sustituir.

Por ejemplo, R puede ser H, alquilo C_{1-10} sustituido o sin sustituir, cicloalquilo C_{3-10} sustituido o sin sustituir o arilo sustituido o sin sustituir. Normalmente, R es alquilo C_{1-6} sustituido o sin sustituir o arilo sustituido o sin sustituir. Por ejemplo, R puede ser H, alquilo C_{1-6} sin sustituir o arilo sin sustituir. Por tanto, R puede seleccionarse entre H, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo.

Con frecuencia, el anión de sacrificio es un compuesto de fórmula RCOO^- , en la que R es H, alquilo C_{1-10} sustituido o sin sustituir, alqueno C_{2-10} sustituido o sin sustituir, alquino C_{2-10} sustituido o sin sustituir, cicloalquilo C_{3-10} sustituido o sin sustituir, heterocíclico C_{3-10} sustituido o sin sustituir o arilo sustituido o sin sustituir. Por ejemplo, R puede ser H, alquilo C_{1-6} sin sustituir o arilo sin sustituir.

5

Normalmente, el anión de sacrificio es formiato, acetato, propanoato, butanoato, pentanoato o benzoato.

Preferentemente, el anión de sacrificio es formiato, acetato, propanoato o benzoato. Más preferentemente, el anión de sacrificio es formiato o acetato. Más preferentemente, el anión de sacrificio es acetato.

10

En una realización, el proceso puede comprender disponer sobre un sustrato: un primer compuesto precursor que comprende un primer catión y un anión de sacrificio, primer catión que es un metal o un catión de metaloide y anión de sacrificio que es un anión orgánico que comprende un grupo carboxilato (por ejemplo, de fórmula RCOO^-); y un segundo compuesto precursor que comprende un segundo anión y un segundo catión, segundo catión que puede, junto con el anión de sacrificio, formar un primer compuesto volátil.

15

El primer compuesto precursor comprende un primer catión que es un catión de metal o metaloide. El catión de metal o metaloide puede ser un catión derivado de cualquier metal de los grupos 1 a 16 de la tabla periódica de los elementos. El catión de metal o metaloide puede ser cualquier catión de metal o metaloide adecuado. El catión de metal o metaloide puede ser un monocatión, un dicatión, un tricatión o un tetracatión. El catión de metal o metaloide es normalmente un dicatión o un tetracatión.

20

Se toman por metaloides, por lo general, los siguientes elementos: B, Si, Ge, As, Sb, Te y Po. El primer catión es con frecuencia un dicatión, tricatión o tetracatión de metal. Preferentemente, el primer catión es un dicatión de metal o metaloide, por ejemplo, en el dicatión de metal.

25

Normalmente, el catión de metal o metaloide es 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+} , Eu^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Pd^{4+} , W^{4+} , Re^{4+} , Os^{4+} , Ir^{4+} , Pt^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} , Ge^{4+} o Te^{4+} . Preferentemente, el catión de metal o metaloide es Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ge^{2+} o Sn^{2+} . Con frecuencia, el primer catión es un catión de metal o metaloide que es Pb^{2+} o Sn^{2+} .

30

Con frecuencia, el primer compuesto precursor consiste en el primer catión y el anión de sacrificio. En consecuencia, el primer compuesto precursor puede ser un compuesto de fórmula $\text{B}_b \text{Y}_y$ en la que B es un primer catión como se describe en el presente documento, Y es un anión de sacrificio como se describe en el presente documento, y b e y son cada uno números enteros de 1 a 5.

35

Normalmente, el primer compuesto precursor es un compuesto de fórmula BY_2 o MY_4 , en la que B es dicho primer catión que es un dicatión de metal o metaloide, M es dicho primer catión que es un tetracatión de metal o metaloide e Y es dicho anión de sacrificio.

40

Con frecuencia, el primer compuesto precursor es una sal de plomo o una sal de estaño. Por tanto, el primer compuesto precursor puede ser un compuesto de fórmula PbY_2 , PbY_4 , SnY_2 o SnY_4 en las que Y es un anión de sacrificio como se describe en el presente documento. Con frecuencia, el primer compuesto precursor es una sal de carboxilato de un metal, por ejemplo, plomo o estaño. El primer compuesto precursor puede ser un compuesto de fórmula $\text{Pb}(\text{RCOO})_2$ o $\text{Sn}(\text{RCOO})_2$ donde R se ha descrito anteriormente.

45

Normalmente, el primer compuesto precursor es acetato de plomo (II), formiato de plomo (II), propanoato de plomo (II), formiato de estaño (II), acetato de estaño (II) o propanoato de estaño (II).

50

Segundo compuesto precursor

El segundo compuesto precursor comprende un segundo anión y un segundo catión. El segundo anión y el segundo catión pueden ser cualesquiera iones adecuados. El segundo catión es un catión orgánico o NH_4^+ . El segundo catión es con frecuencia un monocatión, por ejemplo, un monocatión orgánico.

55

El segundo catión es normalmente un catión orgánico. El segundo catión puede ser cualquier catión orgánico adecuado. El catión orgánico puede ser un catión derivado de un compuesto orgánico, por ejemplo, por protonación. El segundo catión puede ser un monocatión orgánico o un dicatión orgánico. El segundo catión es normalmente un monocatión orgánico. El segundo catión tiene normalmente un peso molecular inferior o igual a 500 g mol^{-1} . Preferentemente, el segundo catión tiene un peso molecular inferior o igual a 250 g mol^{-1} o inferior o igual a 150 g mol^{-1} . Con frecuencia, el segundo catión es un catión orgánico que comprende un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo. Por ejemplo, el catión orgánico puede comprender un átomo de nitrógeno cuaternario.

60

Normalmente, el segundo catión es $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$, $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4)^+$, $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{R}^5)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ or $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{NR}^5\text{R}^6)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ y cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 es independientemente H, un grupo alquilo C_{1-20} sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir. R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son normalmente independientemente

65

H, un grupo alquilo C₁₋₆ sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir. Preferentemente R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son independientemente H o un grupo alquilo C₁₋₆ sin sustituir. Por ejemplo, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ pueden ser independientemente H, metilo, etilo o propilo.

- 5 Preferentemente, el segundo catión se selecciona entre (R¹NH₃)⁺, (NR²)₄⁺ y (H₂N-C(R¹)=NH₂)⁺, en los que R¹ es H, un grupo alquilo C₁₋₂₀ sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir y cada R² es independientemente H o un grupo alquilo C₁₋₁₀ sustituido o sin sustituir. Con frecuencia, R¹ es H o un grupo alquilo C₁₋₆ sin sustituir y cada R² es un grupo alquilo C₁₋₆ sin sustituir. Por ejemplo, R¹ puede ser H, metilo, etilo o propilo y cada R² puede ser metilo, etilo y propilo. Todos los R² pueden ser iguales y pueden ser metilo, etilo y propilo. Por ejemplo, el segundo catión puede seleccionarse entre (CH₃NH₃)⁺, (CH₃CH₂NH₃)⁺, (CH₃CH₂CH₂NH₃)⁺, (N(CH₃)₄)⁺, (N(CH₂CH₃)₄)⁺, (N(CH₂CH₂CH₃)₄)⁺, (H₂N-C(H)=NH₂)⁺ y (H₂N-C(CH₃)=NH₂)⁺.

Con frecuencia, el segundo catión es (CH₃NH₃)⁺, (CH₃CH₂NH₃)⁺ o (CH₃CH₂CH₂NH₃)⁺. Por ejemplo, el segundo catión puede ser (CH₃NH₃)⁺.

- 15 Normalmente, el segundo anión es un anión haluro o un anión calcogenuro. El segundo anión puede ser un anión haluro, es decir, F, Cl⁻, Br o I⁻. Con frecuencia, el segundo anión es Cl⁻, Br o I⁻. El segundo anión puede ser un anión calcogenuro, por ejemplo, O²⁻, S²⁻, Se²⁻ o Te²⁻. Los aniones calcogenuro se seleccionan normalmente entre S²⁻, Se²⁻ o Te²⁻. Por ejemplo, el segundo anión puede ser Cl⁻, Br, I, S²⁻, Se²⁻ o Te²⁻.

- 20 El segundo compuesto precursor es normalmente, un compuesto de fórmula AX, en la que A es dicho segundo catión y X es dicho segundo anión, segundo anión que es un anión haluro. El segundo catión puede ser como se define en el presente documento. El segundo anión puede ser como se define en el presente documento.

- 25 El segundo compuesto precursor puede, por ejemplo, seleccionarse entre (H₃NR¹)X, (NR¹R²R³R⁴)X, (R¹R²N=CR³R⁴)X, (R¹R²N-C(R⁵)=NR³R⁴)X y (R¹R²N-C(NR⁵R⁶)=NR³R⁴)X, en las que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ es independientemente H, un grupo alquilo C₁₋₂₀ sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir y X es F⁻, Cl⁻, Br o I⁻. Preferentemente, el segundo compuesto precursor es (H₃NR¹)X, en el que R¹ es un grupo alquilo C₁₋₆ sin sustituir y X es Cl⁻, Br o I⁻.

- 30 El uno o más segundos compuestos precursores pueden seleccionarse, por ejemplo, entre (CH₃NH₃)F, (CH₃NH₃)Cl, (CH₃NH₃)Br, (CH₃NH₃)I, (CH₃CH₂NH₃)F, (CH₃CH₂NH₃)Cl, (CH₃CH₂NH₃)Br, (CH₃CH₂NH₃)I, (N(CH₃)₄)F, (N(CH₃)₄)Cl, (N(CH₃)₄)Br, (N(CH₃)₄)I, (H₂N-C(H)=NH₂)F, (H₂N-C(H)=NH₂)Cl, (H₂N-C(H)=NH₂)Br y (H₂N-C(H)=NH₂)I. Normalmente, los segundos compuestos precursores se seleccionan entre (CH₃NH₃)Cl, (CH₃NH₃)Br, (CH₃NH₃)I, (CH₃CH₂NH₃)Cl, (CH₃CH₂NH₃)Br, (CH₃CH₂NH₃)I, (N(CH₃)₄)Cl, (N(CH₃)₄)Br, (N(CH₃)₄)I, (H₂N-C(H)=NH₂)Cl, (H₂N-C(H)=NH₂)Br y (H₂N-C(H)=NH₂)I.

- 35 Con frecuencia, el segundo compuesto precursor es (CH₃NH₃)F, (CH₃NH₃)Cl, (CH₃NH₃)Br, (CH₃NH₃)I, (CH₃CH₂NH₃)F, (CH₃CH₂NH₃)Cl, (CH₃CH₂NH₃)Br, (CH₃CH₂NH₃)I, (N(CH₃)₄)F, (N(CH₃)₄)Cl, (N(CH₃)₄)Br, (N(CH₃)₄)I, (H₂N-C(H)=NH₂)Cl, (H₂N-C(H)=NH₂)Br y (H₂N-C(H)=NH₂)I. Preferentemente, el segundo compuesto precursor es (CH₃NH₃)Cl, (CH₃NH₃)Br, (CH₃NH₃)I, (CH₃CH₂NH₃)Cl, (CH₃CH₂NH₃)Br o (CH₃CH₂NH₃)I.

Material cristalino

- 45 El proceso de la invención puede usarse para producir un dispositivo semiconductor que comprenda una capa de muchos tipos diferentes de materiales cristalinos. El material cristalino puede comprender uno o más cationes y uno o más aniones. La capa del material cristalino puede consistir esencialmente en el material cristalino.

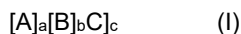
- 50 El anión de sacrificio está presente para impulsar la formación de la película y mejorar la película resultante. El anión de sacrificio normalmente forma parte de un primer compuesto volátil que preferentemente se evapora durante la formación de la película. El anión de sacrificio no suele formar parte del material cristalino. Por ejemplo, la fórmula para el material cristalino no comprende normalmente el anión de sacrificio. Por tanto, la capa del material cristalino formado mediante un proceso de la invención no comprende por lo general una gran cantidad del anión de sacrificio. Por ejemplo, la capa del material cristalino normalmente comprende una cantidad inferior o igual al 15 % en peso del anión de sacrificio. El porcentaje en peso se toma tomando el peso de la capa formada como un todo y calculando el porcentaje de esa masa que se debe a los aniones de sacrificio en la capa.

- 60 Normalmente, la capa del material cristalino comprende una cantidad inferior o igual al 5 % en peso del anión de sacrificio. Con frecuencia, la capa del material cristalino comprende una cantidad inferior o igual al 2 % en peso del anión de sacrificio, por ejemplo, inferior o igual al 1 % en peso o al 0,1 % en peso del anión de sacrificio.

- 65 El material cristalino comprende normalmente un compuesto que comprende: dicho primer catión, que es un catión de metal o metaloide; dicho segundo catión, segundo catión que es un catión orgánico; y el segundo anión, que es un anión haluro o un anión calcogenuro. Con frecuencia, el material cristalino comprende un compuesto que consiste en: dicho primer catión, que es un catión de metal o metaloide; dicho segundo catión, segundo catión que es un catión orgánico; y el segundo anión, que es un anión haluro o un anión calcogenuro. El material cristalino comprende

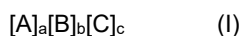
normalmente una cantidad mayor o igual al 90 % en peso de un compuesto que comprende dicho primer catión, que es un catión de metal o metaloide; dicho segundo catión, segundo catión que es un catión orgánico; y el segundo anión, que es un anión haluro o un anión calcogenuro. Por ejemplo, el material cristalino puede consistir esencialmente en un compuesto que se describe a continuación, por ejemplo, una perovskita o un hexahalometalato.

5 Con frecuencia el material cristalino comprende un compuesto ternario. Por tanto, el material cristalino puede comprender un compuesto que tiene una fórmula (I)



10 en la que [A] es uno o más de dichos segundos cationes, [B] es uno o más de dichos primeros cationes, [C] es uno o más de dichos segundos aniones, a es un número entero de 1 a 6, b es un número entero de 1 a 6 y c es un número entero de 1 a 18. a es con frecuencia un número entero de 1 a 3, b es con frecuencia un número entero de 1 a 3 y c es con frecuencia un número entero de 1 a 8.

15 El compuesto cristalino puede, por tanto, comprender un compuesto de fórmula (I)



20 en la que:

[A] es uno o más segundos cationes, tales como los que se describen en el presente documento, por ejemplo, uno o más monocationes orgánicos;

25 [B] es uno o más primeros cationes que son cationes metálicos o metaloides seleccionados entre Pd^{4+} , W^{4+} , Re^{4+} , OS^{4+} , Ir^{4+} , Pt^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} , Ge^{4+} , Te^{4+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ge^{2+} y Ni^{2+} ;

[C] es uno o más segundos aniones seleccionados entre Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} y Te^{2-} ;

a es un número entero de 1 a 3;

b es un número entero de 1 a 3; y

c es un número entero de 1 a 8.

30 Si [A] es un catión (A), [B] es dos cationes (B^1 y B^2), y [C] es un anión (C), el material cristalino puede comprender un compuesto de fórmula $A_a(B^1, B^2)_b C_c$. [A] puede representar uno, dos o más iones A. Si [A], [B] o [C] es más de un ion, esos iones pueden estar presentes en cualquier proporción. Por ejemplo, $A_a(B^1, B^2)_b C_c$ incluye todos los compuestos de fórmula $A_a B^1_b B^2_{b(1-y)} C_c$ en la que y está entre 0 y 1, por ejemplo, de 0,05 a 0,95. Dichos materiales pueden denominarse materiales de iones mixtos.

Normalmente, el material cristalino comprende una perovskita o un hexahalometalato. Preferentemente, el material cristalino comprende una perovskita. El material cristalino con frecuencia comprende una perovskita de haluro de metal. El material cristalino con frecuencia comprende una perovskita de haluro de organometal.

40 El material cristalino normalmente comprende:

una perovskita de fórmula (II):



en la que: [A] es al menos un monocatión; [B] es al menos un dicatión de metal o metaloide; y [X] es al menos un anión haluro;

50 o un hexahalometalato de fórmula (III):



55 en la que: [A] es al menos un monocatión; [M] es al menos un tetracatión de metal o metaloide; y [X] es al menos un anión haluro.

[A] comprende dicho segundo catión. [B] y/o [M] comprenden dicho primer catión. [X] comprende dicho segundo anión.

60 El material cristalino puede comprender una perovskita de fórmula (II):



65 en la que:

[A] es al menos un segundo catión como se define en el presente documento;

[B] es al menos un catión de metal, en el que [B] comprende al menos uno de 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+} ; y

[X] es al menos un anión haluro.

5

[A] puede ser al menos un catión orgánico como se describe en el presente documento para el segundo catión. Por ejemplo, [A] puede ser uno o más cationes orgánicos seleccionados entre $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$, $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4)^+$, $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{R}^5)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ y $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{NR}^5\text{R}^6)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$, en las que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 es independientemente H, un grupo alquilo C_{1-20} sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir. R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 pueden ser independientemente H o un grupo alquilo C_{1-6} sin sustituir. [A] puede ser uno o más cationes orgánicos seleccionados entre $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$, $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$, $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ y $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$. [A] puede ser un único catión seleccionado entre $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$, $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$, $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ y $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$. A es con frecuencia $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ o $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$.

10

15

[A] puede ser al menos un catión de metal o metaloide como se describe en el presente documento para el segundo catión. Por ejemplo, [A] puede ser uno o más cationes orgánicos seleccionados entre Cs^+ , Rb^+ , Cu^+ , Pd^+ , Pt^+ , Ag^+ , Au^+ , Rh^+ y Ru^+ . [A] con frecuencia se selecciona entre Cs^+ y Rb^+ y es más preferentemente Cs^+ .

20

El material cristalino puede comprender una perovskita de fórmula (II):



en la que: [A] es al menos un catión orgánico; [B] es al menos un dicatión de metal o metaloide; y [X] es al menos un anión haluro. [A] puede ser al menos un catión orgánico como se describe en el presente documento para el segundo catión.

25

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



en la que: A es un monocatión; B es un catión de metal; y [X] es dos o más aniones haluro diferentes. Preferentemente, [X] es dos o tres aniones haluro diferentes. Más preferentemente, [X] son dos aniones haluro diferentes. El monocatión y el catión de metal pueden ser como se ha definido anteriormente para el segundo catión y el primer catión, respectivamente. Por ejemplo, A puede ser un catión orgánico.

35

El material cristalino puede comprender, por ejemplo, un compuesto de perovskita de fórmula (IIC):



40

en la que: A es un monocatión; B es un catión de metal; X es un primer anión haluro; X' es un segundo anión haluro que es diferente del primer anión haluro; y x es de 0 a 3. Por lo general, x es de 0,05 a 0,95. Por ejemplo, x puede ser de 0,5 a 2,5 o de 0,75 a 2,25. Normalmente, x es de 1 a 2. A puede ser un catión orgánico.

45

De nuevo, en la fórmula (IIC), el monocatión A y el catión B del metal pueden definirse más detalladamente antes para los cationes primero y segundo respectivamente. Por tanto, las monocaciones A pueden seleccionarse entre cualquier monocatión de metal, metaloide u orgánico que descrito anteriormente. Los cationes metálicos B pueden seleccionarse entre cationes metálicos divalentes. Por ejemplo, los cationes metálicos B pueden seleccionarse 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+} .

50

El catión de metal B puede seleccionarse entre Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ge^{2+} y Ni^{2+} . Preferentemente, el catión de metal B es Sn^{2+} , Pb^{2+} o Cu^{2+} .

55

El material cristalino puede comprender o consistir esencialmente en, un compuesto de perovskita seleccionado entre APbI_3 , APbBr_3 , APbCl_3 , APbF_3 , $\text{APbBr}_x\text{I}_{3-x}$, $\text{APbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$, $\text{APbI}_x\text{Br}_{3-x}$, $\text{APbI}_x\text{Cl}_{3-x}$, $\text{APbCl}_x\text{Br}_{3-x}$, APbI_xCl_x , ASnI_3 , ASnBr_3 , ASnCl_3 , ASnF_3 , ASnBrI_2 , $\text{ASnBr}_x\text{I}_{3-x}$, $\text{ASnBr}_x\text{Cl}_{3-x}$, $\text{ASnF}_{3-x}\text{Br}_x$, $\text{ASnI}_x\text{Br}_{3-x}$, $\text{ASnI}_x\text{Cl}_{3-x}$, $\text{ASnF}_{3-x}\text{I}_x$, $\text{ASnCl}_x\text{Br}_{3-x}$, $\text{ASnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y $\text{ASnF}_{3-x}\text{Cl}_x$, ACuI_3 , ACuBr_3 , ACuCl_3 , ACuF_3 , ACuBrI_2 , $\text{ACuBr}_x\text{I}_{3-x}$, $\text{ACuBr}_x\text{Cl}_{3-x}$, $\text{ACuF}_{3-x}\text{Br}_x$, $\text{ACuI}_x\text{Br}_{3-x}$, $\text{ACuCl}_x\text{I}_{3-x}$, $\text{ACuCl}_x\text{Br}_{3-x}$, $\text{ACuI}_{3-x}\text{Cl}_x$, y $\text{ACuF}_{3-x}\text{Cl}_x$ donde x es de 0 a 3 y en el que A es un monocatión como se describe en el presente documento o un catión de amonio. x puede ser de 0,05 a 2,96. Por ejemplo, x puede ser de 0,1 a 2,9 o de 0,5 a 2,5. En algunos casos, x es de 0,75 a 2,25 o de 1 a 2. A puede ser un catión orgánico.

60

El material cristalino puede comprender o consistir esencialmente en, un compuesto de perovskita seleccionado entre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbF}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{I}_{3-x}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_{3-x}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{I}_{3-x}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{Cl}_{3-x}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{Br}_x$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_x\text{Br}_{3-x}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_x\text{Cl}_{3-x}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{I}_x$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_x\text{Br}_{3-x}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{Cl}_x$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_3$,

65

CH₃NH₃CuCl₃, CH₃NH₃CuF₃, CH₃NH₃CuBrI₂, CH₃NH₃CuBr_xCl_{3-x}, CH₃NH₃CuBr_xCl_{3-x}, CH₃NH₃CuF_{3-x}Br_x, CH₃NH₃CuI_xBr_{3-x}, CH₃NH₃CuI_xCl_{3-x}, CH₃NH₃CuF_{3-x}I_x, CH₃NH₃CuCl_xBr_{3-x}, CH₃NH₃CuI_{3-x}Cl_x, y CH₃NH₃CuF_{3-x}Cl_x donde x es de 0 a 3. x puede ser de 0,05 a 2,95. Por ejemplo, x puede ser de 0,1 a 2,9 o de 0,5 a 2,5. En algunos casos, x es de 0,75 a 2,25 o de 1 a 2. Por ejemplo, si el primer catión es Pb²⁺ el segundo catión es CH₃NH₃⁺ y el segundo anión es I⁻, entonces el material cristalino puede comprender o consistir esencialmente en CH₃NH₃PbI₃.

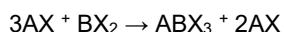
El material cristalino puede comprender o consistir esencialmente en, un compuesto de perovskita seleccionado entre CH₃NH₃PbI₃, CH₃NH₃PbBr₃, CH₃NH₃PbCl₃, CH₃NH₃PbF₃, CH₃NH₃PbBrI₂, CH₃NH₃PbBrCl₂, CH₃NH₃PbI₂Br₂, CH₃NH₃PbI₂Cl₂, CH₃NH₃PbCl₂Br₂, CH₃NH₃PbI₂Cl, CH₃NH₃SnI₃, CH₃NH₃SnBr₃, CH₃NH₃SnCl₃, CH₃NH₃SnF₃, CH₃NH₃SnBrI₂, CH₃NH₃SnBrCl₂, CH₃NH₃SnF₂Br, CH₃NH₃SnI₂Br₂, CH₃NH₃SnI₂Cl₂, CH₃NH₃SnF₂I₂, CH₃NH₃SnCl₂Br₂, CH₃NH₃SnI₂Cl y CH₃NH₃SnF₂Cl.

El material cristalino puede comprender o consistir esencialmente en, un compuesto de perovskita seleccionado entre CH₃NH₃PbBr_xI_{3-x}, CH₃NH₃PbBr_xCl_{3-x}, CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x, CH₃NH₃PbI_xCb_{3-x}, CH₃NH₃PbCl_xBr_{3-x}, CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x, CH₃NH₃SnBr_xI_{3-x}, CH₃NH₃SnBr_xCl_{3-x}, CH₃NH₃SnF_{3-x}Br_x, CH₃NH₃SnI_xBr_{3-x}, CH₃NH₃SnI_{3-x}Cl_x, CH₃NH₃SnF_{3-x}I_x, CH₃NH₃SnCl_xBr_{3-x}, CH₃NH₃SnI_{3-x}Cl_x y CH₃NH₃SnF_{3-x}Cl_x, donde x es de 0,05 a 2,95. Por ejemplo, x puede ser de 0,5 a 2,5, de 0,75 a 2,25, o de 1 a 2.

El compuesto de perovskita puede seleccionarse entre CH₃NH₃PbBrI₂, CH₃NH₃PbBrCl₂, CH₃NH₃PbI₂Br₂, CH₃NH₃PbI₂Cl₂, CH₃NH₃SnF₂Br, and CH₃NH₃SnF₂I₂. La perovskita puede ser CH₃NH₃PbCl₂.

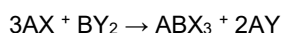
Preferentemente, el material cristalino comprende o consiste esencialmente en, un compuesto de perovskita seleccionado entre CH₃NH₃PbI₃, CH₃NH₃PbBr₃, CH₃NH₃PbCl₃, CH₃NH₃SnI₃, CH₃NH₃SnBr₃, CH₃NH₃SnCl₃, CH₃NH₃CuI₃, CH₃NH₃CuBr₃, CH₃NH₃CuCl₃, NH₄CuI₃, NH₄CuBr₃, NH₄CuCl₃, NH₄CuI₂Br, NH₄CuI₂Cl, NH₄CuBr₂Cl, NH₄CuCl₂Br, CH₃NH₃CuI₂Br, CH₃NH₃CuI₂Cl, CH₃NH₃CuBr₂Cl y CH₃NH₃CuCl₂Br. Más preferentemente, el material cristalino comprende o consiste esencialmente en, un compuesto de perovskita seleccionado entre CH₃NH₃PbI₃, CH₃NH₃SnI₃, NH₄CuI₂Br, CH₃NH₃CuCl₃ y CH₃NH₃CuCl₂Br.

en el caso de que el material cristalino comprenda una perovskita, el proceso de la invención puede explicarse como se indica a continuación. Los procesos para producir un compuesto de perovskita pueden comprender hacer reaccionar un haluro de metal monovalente o un haluro orgánico (por ejemplo, yoduro de metilamonio) con un haluro de metal divalente (por ejemplo, yoduro de plomo). Con frecuencia se requiere un exceso del haluro de metal monovalente/haluro orgánico, por ejemplo, 3 equivalentes de haluro de metal monovalente/haluro orgánico con respecto a 1 haluro de metal equivalente. Puede aplicarse el siguiente esquema de reacción.



En este caso, A es un monocatión, B es un catión de metal divalente y X es un anión haluro. Se cree que el exceso de anión haluro se pierde como AX (por ejemplo, por evaporación). En este proceso, A puede ser un catión orgánico, de manera que AX es un haluro orgánico.

Los inventores han descubierto sorprendentemente que el compuesto de metal divalente puede optimizarse mediante la inclusión de un anión de sacrificio que aumenta la volatilidad del producto secundario que comprende el monocatión en exceso. Por tanto, un ejemplo de esquema de reacción para el proceso de la invención cuando se aplica a la producción de capas de perovskita puede ser como se indica a continuación.



En este caso, A es un monocatión, B es un catión de metal divalente, X es un anión haluro e Y es un anión de sacrificio. BY₂ es el primer compuesto precursor. AX es el segundo compuesto precursor. El primer compuesto volátil producido, AY, es un compuesto volátil que, por tanto, puede evaporarse o descomponerse fácilmente en productos que se evaporan. AY es normalmente más volátil que AX. En este proceso, A es un catión orgánico, de manera que AX es un haluro orgánico.

El material cristalino puede comprender un hexahalometalato de fórmula (III):



en la que:

[A] es al menos un monocatión;
[M] es al menos un tetracatión de metal o metaloide; y
[X] es al menos un anión haluro.

[A] es al menos un monocatión; [M] es al menos un tetracatión de metal o metaloide; y X es al menos un anión haluro. En un hexahalometalato monocatión mixto, [A] es al menos dos monocaciones; [M] es al menos un

tetracación de metal o metaloide (y normalmente [M] es un único metal o tetracación de metaloide); y [X] es al menos un anión haluro (y normalmente [X] es un anión haluro simple). En un hexahalometalato de metal mixto, [A] es al menos un monocación (y normalmente [A] es un único monocación); [M] es al menos dos tetracaciones de metal o metaloide (por ejemplo, Ge^{4+} y Sn^{4+}); y [X] es al menos un anión haluro (y normalmente [X] es un anión haluro simple). En un hexahalometalato de haluro mixto, [A] es al menos un monocación (y normalmente [A] es un único monocación); [M] es al menos un tetracación de metal o metaloide (y normalmente [M] es un único tetracación de metal); y [X] es al menos dos aniones haluro, por ejemplo, Br y Cl.

[A] puede ser al menos un monocación seleccionado entre cualesquier monocaciones adecuados, tales como los descritos anteriormente para una perovskita. [A] es normalmente al menos un monocación seleccionado entre Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ y cationes orgánicos monovalentes. Los cationes orgánicos monovalentes son cationes orgánicos cargados positivamente individualmente, que pueden, por ejemplo, tener un peso molecular no superior a 500 g/mol. Por ejemplo, [A] puede ser un único catión seleccionado entre Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ y cationes orgánicos monovalentes. [A] es preferentemente al menos un monocación seleccionado entre Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ y cationes orgánicos monovalentes. Por ejemplo, [A] puede ser un único monocación seleccionado entre Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ y cationes orgánicos monovalentes. En una realización, [A] puede ser al menos un monocación inorgánico seleccionado entre Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ y NH_4^+ . Por ejemplo, [A] puede ser un único monocación inorgánico seleccionado entre Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ y NH_4^+ . En otra realización, [A] puede ser al menos un catión orgánico monovalente. Por ejemplo, [A] puede ser un único catión orgánico monovalente. [A] puede comprender uno o más cationes como se han descrito para el segundo catión.

Preferentemente, [A] es un tipo único de catión, es decir, el hexahalometalato es un compuesto de fórmula $\text{A}_2[\text{M}][\text{X}]_6$. [A] puede ser un único monocación seleccionado entre K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$, $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$, $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)^+$, $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)^+$, $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ y $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$. Preferentemente, [A] es un único monocación seleccionado entre Cs^+ , NH_4^+ , $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$, $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$, $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)^+$, $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ y $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$. En una realización, [A] es $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$. En otra realización, [A] es $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$.

[M] puede comprender uno o más tetracaciones de metal o metaloides adecuados. Los metales incluyen elementos de los grupos 3 a 12 de la Tabla Periódica de los Elementos y Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi y Po. Los metaloides incluyen Si, Ge, As, Sb y Te. Por ejemplo, [M] puede ser al menos un tetracación de metal o metaloide seleccionado entre Ti^{4+} , V^{4+} , Mn^{4+} , Fe^{4+} , Co^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{4+} , Mo^{4+} , Ru^{4+} , Rh^{4+} , Pd^{4+} , Hf^{4+} , Ta^{4+} , W^{4+} , Re^{4+} , Os^{4+} , Ir^{4+} , Pt^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} , Po^{4+} , Si^{4+} , Ge^{4+} y Te^{4+} . Normalmente, [M] es al menos un tetracación de metal o metaloide seleccionado entre Pd^{4+} , W^{4+} , Re^{4+} , Os^{4+} , Ir^{4+} , Pt^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} , Ge^{4+} y Te^{4+} . Por ejemplo, [M] puede ser un único tetracación de metal o metaloide seleccionado entre Pd^{4+} , W^{4+} , Re^{4+} , Os^{4+} , Ir^{4+} , Pt^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} , Ge^{4+} y Te^{4+} .

Normalmente, [M] es al menos un tetracación de metal o metaloide seleccionado entre Sn^{4+} , Te^{4+} , Ge^{4+} y Re^{4+} . En una realización, [M] es al menos un tetracación de metal o metaloide seleccionado entre Pb^{4+} , Sn^{4+} , Te^{4+} , Ge^{4+} y Re^{4+} . Por ejemplo, [M] puede ser al menos un tetracación de metal o metaloide seleccionado entre Pb^{4+} , Sn^{4+} , Te^{4+} y Ge^{4+} . Preferentemente, [M] es al menos un tetracación de metal o metaloide seleccionado entre Sn^{4+} , Te^{4+} y Ge^{4+} . Como se ha analizado anteriormente, el compuesto de hexahalometalato puede ser un hexahalometalato de metal mixto o de un único metal. Preferentemente, el compuesto de hexahalometalato es un compuesto de hexahalometalato de un único metal. Más preferentemente, [M] es un único tetracación de metal o metaloide seleccionado entre Sn^{4+} , Te^{4+} y Ge^{4+} . Por ejemplo, [M] puede ser un único tetracación de metal o metaloide que es Te^{4+} . Por ejemplo, [M] puede ser un único tetracación de metal o metaloide que es Ge^{4+} . Más preferentemente, [M] es un único tetracación de metal o metaloide que es Sn^{4+} .

[X] puede ser al menos un anión haluro. [X] es, por tanto, al menos un anión haluro seleccionado entre F, Cl, Br e I. Normalmente, [X] es al menos un anión haluro seleccionado entre Cl, Br e I. El compuesto de hexahalometalato puede ser un hexahalometalato de haluro mixto o un único hexahalometalato de haluro. Si el hexahalometalato es mixto, [X] es dos, tres o cuatro aniones haluro seleccionados entre F, Cl, Br e I. Normalmente, en un compuesto de haluro mixto, [X] es dos aniones haluro seleccionados entre F, Cl, Br e I.

Normalmente, [A] es un único monocación y [M] es un único tetracación de metal o metaloide. Por tanto, el material cristalino puede, por ejemplo, comprender un compuesto de hexahalometalato de fórmula (IIIA)



en la que: A es un monocación; M es un tetracación de metal o metaloide; y [X] es al menos un anión haluro. [X] puede ser uno, dos o tres aniones haluro seleccionados entre F, Cl, Br e I y preferentemente seleccionado entre Cl, Br e I. En la fórmula (IIIA), [X] es preferentemente uno o dos aniones haluro seleccionados entre Cl, Br e I.

El material cristalino puede comprender, por ejemplo, comprender o consistir esencialmente en un compuesto de hexahalometalato de fórmula (IIIB)



en la que: A es un monocatión (es decir, el segundo catión); M es un tetracación de metal o metaloide (es decir, el primer catión); X y X' son cada uno independientemente un anión haluro (diferente) (es decir, dos segundos aniones); e y es de 0 a 6. Cuando y es 0 o 6, el compuesto de hexahalometalato es un único compuesto de haluro simple. Cuando y es de 0,01 a 5,99, el compuesto es un compuesto de hexahalometalato de haluro mixto. Cuando el

5 compuesto es un compuesto de haluro mixto, y puede ser de 0,05 a 5,95. Por ejemplo, y puede ser de 1,00 a 5,00.

El compuesto de hexahalometalato puede ser, por ejemplo, ser $A_2SnF_{6-y}Cl_y$, $A_2SnF_{6-y}Br_y$, $A_2SnF_{6-y}I_y$, $A_2SnCl_{6-y}Br_y$, $A_2SnCl_{6-y}I_y$, $A_2SnBr_{6-y}I_y$, $A_2TeF_{6-y}Cl_y$, $A_2TeF_{6-y}Br_y$, $A_2TeF_{6-y}I_y$, $A_2TeCl_{6-y}I_y$, $A_2TeBr_{6-y}I_y$, $A_2GeF_{6-y}Cl_y$, $A_2GeF_{6-y}Br_y$, $A_2GeF_{6-y}I_y$, $A_2GeCl_{6-y}Br_y$, $A_2GeCl_{6-y}I_y$, $A_2GeBr_{6-y}I_y$, $A_2ReF_{6-y}Cl_y$, $A_2ReF_{6-y}Br_y$, $A_2ReF_{6-y}I_y$, $A_2ReCl_{6-y}Br_y$, $A_2ReCl_{6-y}I_y$ o $A_2ReBr_{6-y}I_y$, en los que: A es K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $(R^1NH_3)^+$, $(NR^2_4)^+$ o $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$, en los que R^1 es H, un grupo alquilo C_{1-20} sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir y R^2 es un grupo alquilo C_{1-10} sustituido y sin sustituir; e y es de 0 a 6. Opcionalmente, y es de 0,01 a 5,99. Si el compuesto de hexahalometalato es un compuesto de haluro mixto, y es normalmente de 1,00 a 5,00. A puede ser como se ha definido anteriormente. Por

10 ejemplo, A puede ser Cs^+ , NH_4^+ , $(CH_3NH_3)^+$, $(CH_3CH_2NH_3)^+$, $(N(CH_3)_4)^+$, $(N(CH_2CH_3)_4)^+$, $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$ o $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$, por ejemplo, Cs^+ , NH_4^+ o $(CH_3NH_3)^+$.

El compuesto de hexahalometalato puede ser normalmente $A_2SnF_{6-y}Cl_y$, $A_2SnF_{6-y}Br_y$, $A_2SnF_{6-y}I_y$, $A_2SnCl_{6-y}Br_y$, $A_2SnCl_{6-y}I_y$ o $A_2SnBr_{6-y}I_y$, en la que: A es K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $(R^1NH_3)^+$, $(NR^2_4)^+$ o $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$, o A es como se define en el presente documento, en los que R^1 es H, un grupo alquilo C_{1-20} sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o R^1 es como se define en el presente documento y R^2 es un grupo alquilo C_{1-10} sustituido o sin sustituir o R^2 es como se define en el presente documento; e y es de 0 a 6 o y es como se define en el presente documento.

20

En otra realización, el compuesto de hexahalometalato es $A_2GeF_{6-y}Cl_y$, $A_2GeF_{6-y}Br_y$, $A_2GeF_{6-y}I_y$, $A_2GeCl_{6-y}Br_y$, $A_2GeCl_{6-y}I_y$ o $A_2GeBr_{6-y}I_y$, en los que: A es K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $(R^1NH_3)^+$, $(NR^2_4)^+$ o $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$, o A es como se define en el presente documento, en los que R^1 es H, un grupo alquilo C_{1-20} sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o R^1 es como se define en el presente documento y R^2 es un grupo alquilo C_{1-10} sustituido o sin sustituir o R^2 es como se define en el presente documento; e y es de 0 a 6 o y es como se define en el presente documento.

25

El compuesto de hexahalometalato puede ser, por ejemplo, $A_2TeF_{6-y}Cl_y$, $A_2TeF_{6-y}Br_y$, $A_2TeF_{6-y}I_y$, $A_2TeCl_{6-y}Br_y$, $A_2TeCl_{6-y}I_y$ o $A_2TeBr_{6-y}I_y$, en los que: A es K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $(R^1NH_3)^+$, $(NR^2_4)^+$ o $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$, o A es como se define en el presente documento, en los que R^1 es H, un grupo alquilo C_{1-20} sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o R^1 es como se define en el presente documento y R^2 es un grupo alquilo C_{1-10} sustituido o sin sustituir o R^2 es como se define en el presente documento; e y es de 0 a 6 o y es como se define en el presente documento.

30

Con frecuencia, será de 1,50 a 2,50. Por ejemplo, y puede ser de 1,80 a 2,20. Esto puede ocurrir si el compuesto se produce usando dos equivalentes de AX' y un equivalente de MX_4 , como se analiza a continuación.

40 En algunas ocasiones, todos los iones son aniones únicos. Por tanto, el material cristalino puede comprender o consistir esencialmente en, un compuesto de hexahalometalato de fórmula (IV)



45 en la que: A es un monocatión; M es un tetracación de metal o metaloide; y X es un anión haluro. A, M y X pueden ser como se definen en el presente documento.

El compuesto de hexahalometalato puede ser A_2SnF_6 , A_2SnCl_6 , A_2SnBr_6 , A_2SnI_6 , A_2TeF_6 , A_2TeCl_6 , A_2TeBr_6 , A_2TeI_6 , A_2GeF_6 , A_2GeCl_6 , A_2GeBr_6 , A_2GeI_6 , A_2ReF_6 , A_2ReCl_6 , A_2ReBr_6 o A_2ReI_6 , en los que: A es K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $(R^1NH_3)^+$, $(NR^2_4)^+$ o $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$, en los que R^1 es H, un grupo alquilo C_{1-20} sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir y R^2 es un grupo alquilo C_{1-10} sustituido o sin sustituir. A puede ser como se define en el presente documento.

50

Preferentemente, el compuesto de hexahalometalato es Cs_2SnI_6 , Cs_2SnBr_6 , $Cs_2SnBr_{6-y}I_y$, $Cs_2SnCl_{6-y}I_y$, $Cs_2SnCl_{6-y}Br_y$, $(CH_3NH_3)_2SnI_6$, $(CH_3NH_3)_2SnBr_6$, $(CH_3NH_3)_2SnBr_{6-y}I_y$, $(CH_3NH_3)_2SnCl_{6-y}I_y$, $(CH_3NH_3)_2SnCl_{6-y}Br_y$, $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnI_6$, $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnBr_6$, $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnBr_{6-y}I_y$, $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnCl_{6-y}I_y$ o $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnCl_{6-y}Br_y$ en los que y es de 0,01 a 5,99, y puede ser como se define en el presente documento. Por ejemplo, el compuesto de hexahalometalato puede ser $(CH_3NH_3)_2SnI_6$, $(CH_3NH_3)_2SnBr_6$, $(CH_3NH_3)_2SnCl_6$, $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnI_6$, $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnBr_6$ o $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnCl_6$. El compuesto de hexahalometalato puede ser Cs_2SnI_6 , Cs_2SnBr_6 , $Cs_2SnCl_{6-y}Br_y$, $(CH_3NH_3)_2SnI_6$, $(CH_3NH_3)_2SnBr_6$, o $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnI_6$.

55

En una realización, el material cristalino comprende un compuesto de fórmula (V), que puede ser, por ejemplo, una perovskita en capas:

65



en la que:

[A] es al menos un monocatión, que es normalmente un catión orgánico;

[B] es al menos un catión de metal o metaloide, que es normalmente un dicatión de metal o metaloide; y

[X] es al menos un anión haluro.

[A], en el compuesto de fórmula (V), que normalmente es al menos un catión orgánico, puede ser como se define adicionalmente en el presente documento para la perovskita de fórmula (II).

[B] en el compuesto de fórmula (V), que es normalmente al menos un dicatión de metal o metaloide, puede ser como se define adicionalmente en el presente documento para la perovskita de fórmula (II).

[X] en el compuesto de fórmula (V), que es al menos un anión haluro, puede ser como se define adicionalmente en el presente documento para la perovskita de fórmula (II).

Primer compuesto volátil

El primer compuesto volátil puede evaporarse o descomponerse y conducir a la formación de la capa del material cristalino.

El primer compuesto volátil con frecuencia tiene una presión de vapor superior o igual a 500 Pa a 20 °C o una presión de disociación superior o igual a 500 Pa a 20 °C. El primer compuesto volátil puede tener, por ejemplo, una presión de vapor superior o igual a 1000 Pa a 20 °C. Por ejemplo, NH₄Ac (acetato de amonio) tiene una presión de vapor de 1850 Pa a 20 °C. Las presiones de vapor para los compuestos pueden encontrarse en las tablas de datos.

La presión de disociación se define como la presión de vapor de uno o más de los productos de descomposición formados por descomposición (disociación) del primer compuesto volátil. Por ejemplo, para un compuesto de amonio tal como el acetato de amonio que puede descomponerse para formar amoníaco y ácido acético, la presión de disociación puede medirse como la presión de vapor del amoníaco producido.

Normalmente, el primer compuesto volátil es más volátil que el yoduro de metilamonio. Por tanto, el primer compuesto volátil con frecuencia se evapora o se descompone a una temperatura más baja que el yoduro de metilamonio. La evaporación o descomposición puede medirse mediante análisis termogravimétrico, por ejemplo, midiendo la temperatura a la cual se ha perdido una masa del 5 %.

Normalmente, el primer compuesto volátil tiene una temperatura de descomposición térmica inicial donde se pierde un 5 % en peso inferior o igual a 250 °C. Por ejemplo, el primer compuesto volátil puede tener una temperatura de descomposición térmica inicial (donde se pierde un 5 % en peso) inferior o igual a 200 °C o inferior a igual a 180 °C.

Normalmente, el primer compuesto volátil es un compuesto de fórmula AY, en la que A es dicho segundo catión, segundo catión que es (NR¹R²R³R⁴)⁺, (R¹R²N=CR³R⁴)⁺, (R¹R²N-C(R⁵)=NR³R⁴)⁺ or (R¹R²N-C(NR⁵R⁶)=NR³R⁴)⁺ y cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ es independientemente H, un grupo alquilo C₁₋₂₀ sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir, e Y es dicho anión de sacrificio, anión de sacrificio que es un anión de fórmula RCOO⁻, RO₃⁻, RSO₃⁻, ROP(O)(OH)O⁻ or RO⁻ y R es H, alquilo C₁₋₁₀ sustituido o sin sustituir, alqueno C₂₋₁₀ sustituido o sin sustituir, alquino C₂₋₁₀ sustituido o sin sustituir, cicloalquilo C₃₋₁₀ sustituido o sin sustituir, heterociclo C₃₋₁₀ sustituido o sin sustituir o arilo sustituido o sin sustituir.

Por ejemplo, el primer compuesto volátil puede ser un compuesto de fórmula AY, en la que A es dicho segundo catión, segundo catión que es (R¹NH₃)⁺, (NR₄)⁺ o (H₂N-C(R¹)=NH₂)⁺, en los que R¹ es H o un grupo alquilo C₁₋₆ sin sustituir y cada R² es independientemente un grupo alquilo C₁₋₆ sin sustituir e Y es dicho anión de sacrificio, anión de sacrificio que es un anión de fórmula RCOO⁻, en la que R es H o alquilo C₁₋₆ sin sustituir.

Por ejemplo, el primer compuesto volátil puede ser formiato de amonio, acetato de amonio, propanoato de amonio, butanoato de amonio, pentanoato de amonio, hexanoato de amonio, benzoato de amonio, formiato de metilamonio, acetato de metilamonio, propanoato de metilamonio, butanoato de metilamonio, pentanoato de metilamonio, hexanoato de metilamonio, benzoato de metilamonio, formiato de etilamonio, acetato de etilamonio, propanoato de etilamonio, butanoato de etilamonio, pentanoato de etilamonio, hexanoato de etilamonio o benzoato de etilamonio.

Sustrato

El sustrato puede ser cualquier sustrato adecuado. Por ejemplo, el sustrato puede ser un sustrato adecuado para un dispositivo semiconductor.

El sustrato comprende normalmente una capa de un primer material de electrodo. Por tanto, el sustrato comprende normalmente uno o más primeros electrodos. El primer material de electrodo puede ser cualquier material eléctricamente conductor adecuado. Los materiales conductores adecuados incluyen metales, óxidos conductores transparentes, grafito y polímeros conductores. Los ejemplos de metales que pueden formar el primer material de

electrodo incluyen plata, oro, cobre, aluminio, platino, paladio o wolframio. El primer material de electrodo normalmente comprende o consiste esencialmente en, un óxido conductor transparente. El óxido conductor transparente puede seleccionarse entre óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de estaño e indio (ITO) u óxido de aluminio y cinc (AZO) y preferentemente FTO. El primer material de electrodo puede formar una sola capa o puede estar impreso.

El sustrato comprende normalmente una capa de un semiconductor de tipo n o una capa de un semiconductor de tipo p. Preferentemente, la capa de un semiconductor de tipo n o la capa de un semiconductor de tipo p es una capa compacta. Las capas compactas son normalmente capas sin porosidad abierta. El espesor de la capa de un semiconductor de tipo n o de la capa de un semiconductor de tipo p es normalmente de 10 nm a 500 nm. Por ejemplo, el espesor puede ser de 50 nm a 200 nm.

El semiconductor de tipo n puede comprender un semiconductor inorgánico u orgánico de tipo n. Un semiconductor inorgánico de tipo n adecuado puede seleccionarse entre un óxido metálico, un sulfuro de metal, un selenuro de metal, un telurio 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 del grupo II-V, cualquiera de los cuales puede estar dopado o sin dopar. Normalmente, el semiconductor de tipo n se selecciona entre un óxido de metal, un sulfuro de metal, un selenuro de metal y un telurio de metal. Por tanto, el semiconductor de tipo n puede ser un material inorgánico seleccionado entre óxido de titanio, estaño, cinc, niobio, tantalio, wolframio, indio, galio, neodimio, paladio o cadmio o un óxido de una mezcla de dos o más de dichos metales. Por ejemplo, el semiconductor 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 . Preferentemente, el semiconductor de tipo n comprende o consiste esencialmente en, TiO_2 . El sustrato puede comprender una capa compacta de dióxido de titanio.

El semiconductor de tipo p puede comprender un semiconductor de tipo p inorgánico u orgánico. Normalmente, el semiconductor de tipo p comprende un semiconductor de tipo p orgánico. Los semiconductores adecuados de tipo p pueden seleccionarse entre transportadores de orificios moleculares o polímeros. El semiconductor de tipo p puede comprender espiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetraquis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno), P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), PCPDTBT (poli[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil[4,4-bis(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4-']ditiófeno-2,6-diílo]]) o PVK (poli(N-vinilcarbazol)). El semiconductor de tipo p puede comprender nanotubos de carbono. Por lo general, el semiconductor de tipo p se selecciona entre espiro-OMeTAD, P3HT, PCPDTBT y PVK. Preferentemente, el semiconductor de tipo p es espiro-OMeTAD.

El sustrato puede, por ejemplo, comprender una capa de un primer material de electrodo y una capa de un semiconductor de tipo n. Con frecuencia, el sustrato comprende una capa de un óxido conductor transparente, por ejemplo, FTO y una capa compacta de un semiconductor de tipo n, por ejemplo, TiO_2 .

En algunas ocasiones, el sustrato comprende una capa de un material de armazón poroso.

La capa de un armazón poroso generalmente está en contacto con una capa de un material semiconductor de tipo n o de tipo p, por ejemplo, una capa compacta de un semiconductor de tipo n o una capa compacta de un semiconductor de tipo p. El material del armazón es normalmente mesoporoso o macroporoso. El material de armazón puede ayudar al transporte de carga desde el material cristalino a una región adyacente. El material de armazón también puede ayudar a la formación de la capa del material cristalino durante la deposición. El material de armazón poroso se infiltra normalmente por el material cristalino después de la deposición.

Normalmente, el material de armazón poroso comprende un material dieléctrico o un material de transporte de carga. El material de armazón puede ser un material de armazón dieléctrico. El material de armazón puede ser un material de armazón que transporta cargas. El material de armazón poroso puede ser un material de transporte de electrones o un material de armazón de transporte de orificios. Los semiconductores de tipo n son ejemplos de materiales que transportan electrones. Los semiconductores de tipo p son ejemplos de materiales de armazón de transporte de orificios. Preferentemente, el material de armazón poroso es un material de armazón dieléctrico o un material de armazón de transporte eléctrico (por ejemplo, un material de armazón de tipo n).

El material de armazón poroso puede ser un material de armazón de transporte de carga (por ejemplo, un material de transporte de electrones tal como titania o, como alternativa, un material de transporte de orificios) o un material dieléctrico, tal como la alúmina. La expresión "material dieléctrico", como se usa en el presente documento, se refiere a un material que es un aislante eléctrico o un conductor de corriente eléctrica muy malo. El término dieléctrico, por tanto, excluye materiales semiconductores tales como titania. El término dieléctrico, como se usa en el presente documento, normalmente se refiere a materiales que tienen un intervalo de banda igual o superior a 4,0 eV. (El intervalo de banda de titania es de aproximadamente 3,2 eV). Por supuesto, el experto en la materia puede medir fácilmente el intervalo de banda de un material usando procedimientos bien conocidos que no requieren experimentación indebida. Por ejemplo, el intervalo de banda de un material puede estimarse construyendo un diodo fotovoltaico o una célula solar a partir del material y determinando el espectro de acción fotovoltaica. La energía fotónica monocromática a la que comienza a generarse la fotocorriente por el diodo puede tomarse como el intervalo

de banda del material; un método de este tipo fue utilizado por Barkhouse et al., *Prog. Photovolt: Res. Apl.* 2012; 20:6-11. Las referencias en el presente documento al intervalo de banda de un material significan el intervalo de banda medido mediante este método, es decir, el intervalo de banda determinado mediante el registro del espectro de acción fotovoltaica de un diodo fotovoltaico o célula solar construidos a partir del material y observando la energía fotónica monocromática a la que se comienza a generar fotocorriente significativa.

El espesor de la capa del armazón poroso es normalmente de 5 nm a 400 nm. Por ejemplo, el espesor de la capa del armazón poroso puede ser de 10 nm a 50 nm.

El sustrato puede, por ejemplo, comprender una capa de un primer material de electrodo, una capa de un semiconductor de tipo n y una capa de un material de armazón dieléctrico. Por tanto, el sustrato puede comprender una capa de un óxido conductor transparente, una capa compacta de TiO₂ y una capa porosa de Al₂O₃.

Condiciones del proceso

La relación en cantidad (primer compuesto precursor):(segundo compuesto precursor) es normalmente de 1:0,9 a 1:6. Por tanto, si 1 mol del primer compuesto precursor (por ejemplo, acetato de plomo) se coloca sobre el sustrato, se dispone de 0,9 mol a 6 mol del segundo compuesto precursor (por ejemplo, yoduro de metilamonio) normalmente sobre el sustrato. Con frecuencia, la relación en cantidad (primer compuesto precursor):(segundo compuesto precursor) es normalmente de 1:2 a 1:4. Si el material cristalino es una perovskita, la relación en cantidad (primer compuesto precursor):(segundo compuesto precursor) es normalmente de aproximadamente 1:3, por ejemplo, de 1:2,5 a 1:3,5. Por ejemplo, por cada equivalente de un primer compuesto precursor BY₂ (por ejemplo, como se ha definido anteriormente), podría haber de 2,5 a 3,5 equivalentes de un segundo compuesto precursor AX (por ejemplo, como se ha definido anteriormente).

Normalmente, los compuestos precursores primero y segundo se disponen por procesamiento en solución. Por tanto, normalmente, disponer los compuestos precursores primero y segundo sobre el sustrato comprende disponer una composición sobre el sustrato, composición que comprende los compuestos precursores primero y segundo y un disolvente.

El disolvente puede ser cualquier disolvente adecuado. El disolvente puede ser un disolvente polar o un disolvente apolar. Normalmente, el disolvente es un disolvente polar. Los ejemplos de disolventes polares incluyen agua, disolventes de alcohol (tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol y n-butanol), disolventes de éter (tales como dimetiléter, dietiléter y tetrahidrofurano), disolventes de éster (tales como acetato de etilo), disolventes de ácido carboxílico (tales como ácido fórmico y ácido etanoico), disolventes de cetona (tales como acetona), disolventes de amida (tales como dimetilformamida y dietilformamida), disolventes de amina (tales como trietilamina), disolventes de nitrilo (tales como acetonitrilo), disolventes de sulfóxido (dimetilsulfóxido) y disolventes halogenados (tales como diclorometano, cloroformo y clorobenceno). El disolvente puede seleccionarse entre disolventes próticos polares. Los ejemplos de disolventes polares próticos incluyen agua, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, ácido fórmico, ácido etanoico. Los ejemplos de disolventes apolares incluyen alcanos (tales como pentano y hexano), cicloalcanos (tales como ciclopentano y ciclohexano) y arenos (tales como benceno, tolueno y xileno). Preferentemente, el disolvente es un disolvente polar. Más preferentemente, el disolvente es un disolvente aprótico polar. Los ejemplos de disolventes polares apróticos incluyen disolventes de cetona (tales como acetona), disolventes de amida (tales como dimetilformamida y dietilformamida), disolventes de nitrilo (tales como acetonitrilo), disolventes de sulfóxido (dimetilsulfóxido) y disolventes halogenados (tales como diclorometano, cloroformo y clorobenceno). Por ejemplo, el disolvente puede ser uno o más de entre dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) y gamma-butirolactona (GBL). Preferentemente, el disolvente es un disolvente de amida, por ejemplo, dimetilformamida (DMF).

La relación de la concentración del primer y segundo compuestos precursores es normalmente como la relación de cantidades descrita anteriormente. Por ejemplo, la relación en concentración en la composición que comprende el primer compuesto precursor (por ejemplo, BY₂), segundo compuesto precursor (por ejemplo, AX) y disolvente es, para (primer compuesto precursor):(segundo compuesto precursor), normalmente de 1:0,9 a 1:6. Con frecuencia, la relación en concentración (primer compuesto precursor):(segundo compuesto precursor) es de 1:2 a 1:4, por ejemplo, de 1:2,5 a 1:3,5.

La concentración final de los compuestos precursores en la composición que comprende los compuestos precursores y el disolvente es normalmente del 10 al 60 % en peso. La concentración puede ser del 30 al 50 % en peso, por ejemplo, aproximadamente el 40 % en peso.

La composición que comprende los compuestos precursores primero y segundo y un disolvente puede disponerse sobre el sustrato mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, deposición en fase de solución. La composición puede disponerse sobre el sustrato, mediante recubrimiento por grabado, el recubrimiento con boquilla de ranura ancha, la impresión serigráfica, la impresión por chorro de tinta, el recubrimiento con rasqueta, recubrimiento por pulverización o recubrimiento por centrifugación. Con frecuencia, la composición se dispone mediante recubrimiento por centrifugación.

Como alternativa, la deposición de los compuestos precursores primero y segundo podría ser por deposición de vapor, por ejemplo, deposición en vacío. Los compuestos precursores primero y segundo pueden disponerse sobre el sustrato por evaporación de una fuente única o de dos fuentes separadas (simultánea o secuencialmente).

5 En algunas ocasiones, los compuestos empleados en el proceso de la invención (es decir, el primer compuesto precursor, el segundo compuesto precursor, opcionalmente, un tercer compuesto precursor como se define en el presente documento y opcionalmente, un compuesto de metal auxiliar como se define en el presente documento), se disponen sobre el sustrato por separado o secuencialmente. Se puede emplear cualquier orden de disposición por separado o secuencial. Además, cada compuesto particular (del primer compuesto precursor, el segundo compuesto precursor, opcionalmente, el tercer compuesto precursor y, opcionalmente, el compuesto de metal auxiliar) puede disponerse sobre el sustrato mediante el mismo método o mediante diferentes métodos. Los métodos pueden seleccionarse, independientemente de la disposición de cada compuesto, entre deposición en fase de solución, por ejemplo, recubrimiento por grabado, el recubrimiento con boquilla de ranura ancha, la impresión serigráfica, la impresión por chorro de tinta, el recubrimiento con rasqueta, recubrimiento por pulverización o recubrimiento por centrifugación; y deposición en fase de vapor, por ejemplo, deposición en vacío. En consecuencia, en una realización del proceso de la invención, dicha disposición comprende disponer sobre el sustrato: el primer compuesto precursor; el segundo compuesto precursor; opcionalmente, un tercer compuesto precursor como se define en el presente documento; y, opcionalmente, un compuesto de metal auxiliar como se define en el presente documento, simultáneamente, por separado o secuencialmente en cualquier orden. Cada uno de dichos compuestos puede disponerse sobre el sustrato mediante un método de deposición que es igual o diferente para cada compuesto y que puede seleccionarse independientemente entre: deposición en fase de solución, por ejemplo, recubrimiento por grabado, el recubrimiento con boquilla de ranura ancha, la impresión serigráfica, la impresión por chorro de tinta, el recubrimiento con rasqueta, recubrimiento por pulverización o recubrimiento por centrifugación; y deposición en fase de vapor, por ejemplo, deposición en vacío. En una realización, uno de los compuestos precursores primero y segundo se dispone sobre el sustrato por deposición en fase de solución, por ejemplo, mediante recubrimiento por grabado, el recubrimiento con boquilla de ranura ancha, la impresión serigráfica, la impresión por chorro de tinta, el recubrimiento con rasqueta, recubrimiento por pulverización o recubrimiento por centrifugación; y el otro de los compuestos precursores primero y segundo se dispone sobre el sustrato por deposición en fase de vapor, por ejemplo, por deposición en vacío. En otra realización, los compuestos precursores tanto primero como segundo se disponen sobre el sustrato mediante deposición en fase de solución, por ejemplo, mediante recubrimiento por grabado, el recubrimiento con boquilla de ranura ancha, la impresión serigráfica, la impresión por chorro de tinta, el recubrimiento con rasqueta, recubrimiento por pulverización o recubrimiento por centrifugación. En otra realización, los compuestos precursores tanto primero como segundo se disponen sobre el sustrato mediante deposición en fase de solución con vapor, por ejemplo, deposición en vacío.

35 El proceso de la invención normalmente comprende adicionalmente calentar los compuestos precursores primero y segundo dispuestos a una temperatura de 50 °C a 200 °C. Por ejemplo, los compuestos precursores primero y segundo dispuestos pueden calentarse a una temperatura de 60 °C a 150 °C o de 90 °C a 110 °C. Los compuestos precursores se calientan normalmente durante 45 segundos a 2 horas. Con frecuencia, los compuestos precursores dispuestos se calientan durante 2 minutos a 20 minutos.

La capa del material cristalino producida mediante el proceso de la invención puede ser extremadamente lisa. Por ejemplo, la capa del material cristalino puede tener una media cuadrática de rugosidad de la superficie inferior o igual a 50 nm en el intervalo de 15 µm x 15 µm. Con frecuencia, la media cuadrática de rugosidad de la superficie puede ser inferior o igual a 25 nm o inferior a igual a 15 nm, en el intervalo de 15 µm x 15 µm. La rugosidad de la superficie puede medirse por microscopía de fuerza atómica.

El espesor de la capa de material cristalino producida mediante el método puede ser cualquier valor adecuado, que puede estar normalmente en el intervalo de 1 nm a 1 mm. Por ejemplo, la capa del material cristalino puede tener un espesor superior o igual a 50 nm. Preferentemente, la capa del material cristalino tiene un espesor superior o igual a 100 nm, por ejemplo, de 100 nm a 700 nm.

En una realización preferida, el proceso comprende:

55 (a) disponer sobre un sustrato una composición que comprende un disolvente, dicho primer compuesto precursor y dicho segundo compuesto precursor; y
(b) retirar el disolvente;

en el que

60 el disolvente es un disolvente aprótico polar,
el primer compuesto precursor es acetato de plomo (II), formiato de plomo (II), propanoato de plomo (II), formiato de estaño (II), acetato de estaño (II) o propanoato de estaño (II), preferentemente acetato de plomo (II) y el segundo compuesto precursor es (CH₃NH₃)F, (CH₃NH₃)Cl, (CH₃NH₃)Br, (CH₃NH₃)I, (CH₃CH₂NH₃)F, (CH₃CH₂NH₃)Cl, (CH₃CH₂NH₃)Br, (CH₃CH₂NH₃)I, (N(CH₃)₄)F, (N(CH₃)₄)Cl, (N(CH₃)₄)Br, (N(CH₃)₄)I, (H₂N-C(H)=NH₂)F, (H₂N-C(H)=NH₂)Cl, (H₂N-C(H)=NH₂)Br o (H₂N-C(H)=NH₂)I, preferentemente (CH₃NH₃)I.

La retirada del disolvente se realiza normalmente calentando la composición dispuesta, por ejemplo, a una temperatura de 50 °C a 150 °C.

Catión de sacrificio

5 Los inventores han descubierto sorprendentemente que el proceso de la invención puede mejorarse adicionalmente mediante la adición de un catión de sacrificio (además del anión de sacrificio).

Por tanto, en una realización, el proceso comprende disponer sobre el sustrato:

10 dicho primer compuesto precursor;
dicho segundo compuesto precursor; y
un tercer compuesto precursor que comprende un catión de sacrificio, catión de sacrificio que comprende dos o más átomos y tiene un peso molecular más bajo que el segundo catión. El catión de sacrificio puede, junto con el
15 anión de sacrificio, formar un segundo compuesto volátil. El catión de sacrificio puede denominarse Z.

El primer compuesto precursor, el segundo compuesto precursor, el material cristalino, el sustrato y todas las demás características del proceso usando un tercer compuesto precursor pueden ser como se han definido anteriormente para el proceso usando solamente los compuestos precursores primero y segundo.

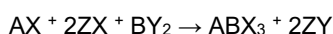
20 El anión de sacrificio y el catión de sacrificio pueden formar juntos un segundo compuesto volátil. Por tanto, el compuesto Z_zY_y , donde Z es el catión de sacrificio, Y es el anión de sacrificio y z e y son números enteros es un compuesto volátil. Como se analiza en el presente documento, los compuestos volátiles son aquellos compuestos que se retiran fácilmente por evaporación, ya sea por evaporación del propio compuesto o por evaporación de
25 productos de descomposición del compuesto o por descomposición.

Normalmente, el segundo catión y el anión de sacrificio forman juntos un segundo compuesto volátil. Por tanto, el proceso puede comprender adicionalmente permitir que el catión de sacrificio y el anión de sacrificio formen un
30 segundo compuesto volátil y permitir que el segundo compuesto volátil se retire de la composición dispuesta sobre el sustrato. Se puede permitir que el segundo compuesto volátil se retire de la composición dispuesta sobre el sustrato permitiendo que el segundo compuesto volátil se evapore, se descomponga o se evapore y se descomponga. Permitir la retirada del segundo compuesto volátil puede comprender calentar el sustrato o exponer la composición dispuesta sobre el sustrato. Con frecuencia, el sustrato y/o la composición se calientan para retirar el segundo compuesto volátil. El segundo compuesto volátil puede evaporarse sin requerir calentamiento.

35 Normalmente, el segundo compuesto volátil es más volátil que un compuesto que consiste en el segundo catión y el segundo anión. Además, el segundo compuesto volátil es normalmente más volátil que el primer compuesto volátil (es decir, un compuesto que normalmente consiste en el segundo catión y el anión de sacrificio). El catión de sacrificio se elige de manera que el segundo compuesto volátil sea más volátil que el primer compuesto volátil, por ejemplo, debido a que el catión de sacrificio tenga un peso molecular más bajo que el segundo catión.

Si un compuesto es más volátil que otro se mide fácilmente. Por ejemplo, puede realizarse un análisis termogravimétrico y el compuesto que pierde determinada masa (por ejemplo, una masa del 5 %) a la temperatura más baja es el más volátil. Con frecuencia, la temperatura a la que el segundo compuesto volátil ha perdido una
45 masa del 5 % (después del calentamiento a partir de la temperatura ambiente, por ejemplo, 20 °C) es más de 10 °C inferior a la temperatura a la que el primer compuesto volátil ha perdido una masa del 5 % (después del calentamiento a temperatura ambiente, por ejemplo, 20 °C). Por ejemplo, la temperatura a la que el segundo compuesto volátil ha perdido una masa del 5 % (después del calentamiento a partir de la temperatura ambiente, por ejemplo, 20 °C) puede ser más de 35 °C inferior a la temperatura a la que el compuesto que consiste en el segundo catión y el segundo anión ha perdido una masa del 5 % (después del calentamiento a partir de la temperatura ambiente, por ejemplo, 20 °C). Por ejemplo, si un compuesto que consiste en el segundo catión y el segundo anión ha perdido una masa del 5 % a una temperatura de 200 °C, el segundo compuesto volátil normalmente ha perdido una masa del 5 % a una temperatura de 165 °C o inferior.

55 Un ejemplo de un esquema de reacción para el proceso de la invención que usa un tercer compuesto precursor cuando se aplica a la producción de capas de perovskita puede ser el siguiente.



60 En este caso, A es un monocatión (es decir, el segundo catión), B es un catión de metal (es decir, el primer catión), X es un anión haluro, Y es un anión de sacrificio y Z es un catión de sacrificio. El segundo compuesto volátil (ZY) es más volátil que el primer compuesto volátil (AY) y esto puede impulsar la reacción más rápido. A puede ser un catión orgánico.

65 Normalmente, el segundo compuesto precursor comprende dicho segundo catión y el segundo anión que es un anión haluro o calcogenuro, y el tercer compuesto precursor comprende dicho catión de sacrificio y el mismo anión

haluro o calcogenuro que el segundo anión en el segundo compuesto precursor. El tercer compuesto precursor puede comprender un anión haluro o calcogenuro diferente del segundo anión y esto puede conducir a la producción de materiales cristalinos de haluro mixtos, por ejemplo, perovskitas de haluro mixto.

- 5 El catión de sacrificio es normalmente un catión que se define en el presente documento. Por ejemplo, el catión de sacrificio puede ser $(NR^1R^2R^3R^4)^+$, $(R^1R^2N=CR^3R^4)^+$, $(R^1R^2N-C(R^5)=NR^3R^4)^+$ o $(R^1R^2N-C(NR^5R^6)=NR^3R^4)^+$, en las que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 es independientemente H, un grupo alquilo C_{1-20} sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir.
- 10 El catión de sacrificio tiene preferentemente un peso molecular más bajo que el segundo catión y, en consecuencia, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son preferentemente independientemente H, metilo o etilo. Por ejemplo, si el segundo catión es etilamonio, el catión de sacrificio es preferentemente metilamonio o amonio. Si es metilamonio, el catión de sacrificio es preferentemente amonio. Con frecuencia, el catión de sacrificio es amonio (NH_4^+).
- 15 Normalmente, el tercer compuesto precursor es NH_4F , NH_4Cl , NH_4Br o NH_4I . Por ejemplo, el tercer compuesto precursor puede ser NH_4Cl , NH_4Br o NH_4I .

La relación en cantidad (primer compuesto precursor):(segundo compuesto precursor):(tercer compuesto precursor) es normalmente de 1:0,9:1 a 1:3:4. Por tanto, por cada equivalente del primer compuesto precursor (por ejemplo, BY_2), puede haber de 0,9 a 3 equivalentes del segundo compuesto precursor (por ejemplo, AX) y de 1 a 4 equivalentes del tercer precursor compuesto (por ejemplo, ZX). Con frecuencia, la relación es de 1:0,9:1,5 a 1:1,1:2,5.

Los compuestos precursores primero, segundo y tercero se disponen normalmente por procesamiento en solución como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, una composición que comprende compuestos precursores primero, segundo y tercero y un disolvente, puede disponerse sobre el sustrato, por ejemplo, mediante recubrimiento por centrifugación o, por ejemplo, mediante recubrimiento por grabado, el recubrimiento con boquilla de ranura ancha, la impresión serigráfica, la impresión por chorro de tinta, recubrimiento con rasqueta o recubrimiento por pulverización. El disolvente es normalmente un disolvente aprótico polar, tales como los descritos anteriormente (por ejemplo, DMF). La concentración de la composición es normalmente del 10 al 60 % en peso o del 30 al 50 % en peso, de los compuestos precursores.

Una realización preferida del proceso comprende:

- 35 (a) disponer sobre un sustrato una composición que comprende un disolvente, dicho primer compuesto precursor, dicho segundo compuesto precursor y dicho tercer compuesto precursor; y
(b) retirar el disolvente;

en la que

40 el disolvente es un disolvente aprótico polar, el primer compuesto precursor es acetato de plomo (II), formiato de plomo (II), propanoato de plomo (II), formiato de estaño (II), acetato de estaño (II) o propanoato de estaño (II), preferentemente acetato de plomo (II), el segundo compuesto precursor es $(CH_3NH_3)F$, $(CH_3NH_3)Cl$, $(CH_3NH_3)Br$, $(CH_3NH_3)I$, $(CH_3CH_2NH_3)F$, $(CH_3CH_2NH_3)Cl$, $(CH_3CH_2NH_3)Br$, $(CH_3CH_2NH_3)I$, $(N(CH_3)_4)F$, $(N(CH_3)_4)Cl$, $(N(CH_3)_4)Br$, $(N(CH_3)_4)I$, $(H_2N-C(H)=NH_2)F$, $(H_2N-C(H)=NH_2)Cl$, $(H_2N-C(H)=NH_2)Br$ o $(H_2N-C(H)=NH_2)I$, preferentemente $(CH_3NH_3)I$ y el tercer compuesto precursor es NH_4F , NH_4Cl , NH_4Br o NH_4I .

Pueden realizarse etapas adicionales para calentar la composición retirada como anteriormente.

50 *Compuesto de metal auxiliar*

En algunas ocasiones, es preferible incluir un compuesto de metal auxiliar adicional. El compuesto de metal auxiliar puede actuar reduciendo la cantidad de anión de sacrificio requerida para que el proceso evite que el exceso de anión de sacrificio quede atrapado en la capa producida. El compuesto de metal auxiliar comprende normalmente el primer catión (por ejemplo, un dicatión de metal) y el segundo anión (por ejemplo, un anión haluro).

Por tanto, el proceso puede comprender adicionalmente disponer sobre el sustrato un compuesto de metal auxiliar, compuesto de metal auxiliar que comprende:

- 60 un catión auxiliar que es el mismo catión que dicho primer catión; y
un anión auxiliar que es el mismo anión que dicho segundo anión.

El catión auxiliar puede ser como se ha definido para el primer catión anterior. Por ejemplo, puede ser un catión de metal o metaloide. El anión auxiliar puede ser como se ha definido para el segundo anión anterior. Por ejemplo, puede ser un anión haluro o calcogenuro.

Preferentemente, el compuesto de metal auxiliar es un compuesto de fórmula BX_2 o MX_4 , en la que B es dicho catión auxiliar que es el mismo que dicho primer catión que es un dicatión de metal o metaloide (por ejemplo, como se define en el presente documento), M es dicho catión auxiliar que es el mismo que dicho primer catión que es un tetracatión de metal o metaloide (por ejemplo, como se define en el presente documento) y X es dicho anión auxiliar que es el mismo que dicho segundo anión que es un anión haluro. Con frecuencia, el compuesto de metal auxiliar es un haluro de plomo (II) o un haluro de estaño (II).

Por ejemplo, el primer compuesto precursor puede ser acetato de plomo (II), formiato de plomo (II), propanoato de plomo (II), formiato de estaño (II), acetato de estaño (II) o propanoato de estaño (II), preferentemente acetato de plomo (II); el segundo compuesto precursor puede ser $(CH_3NH_3)F$, $(CH_3NH_3)Cl$, $(CH_3NH_3)Br$, $(CH_3NH_3)I$, $(CH_3CH_2NH_3)F$, $(CH_3CH_2NH_3)Cl$, $(CH_3CH_2NH_3)Br$, $(CH_3CH_2NH_3)I$, $(N(CH_3)_4)F$, $(N(CH_3)_4)Cl$, $(N(CH_3)_4)Br$, $(N(CH_3)_4)I$, $(H_2N-C(H)=NH_2)F$, $(H_2N-C(H)=NH_2)Cl$, $(H_2N-C(H)=NH_2)Br$ o $(H_2N-C(H)=NH_2)I$, preferentemente $(CH_3NH_3)I$; y el compuesto de metal auxiliar puede ser fluoruro de plomo (II), cloruro de plomo (II), bromuro de plomo (II), yoduro de plomo (II), fluoruro de estaño (II), cloruro de estaño (II), bromuro de estaño (II) o (II) yoduro de estaño. Los compuestos pueden ser respectivamente acetato de plomo (II), yoduro de metilamonio y yoduro de plomo (II). La relación en cantidad (primer compuesto precursor:compuesto de metal auxiliar) puede ser de 1:99 a 99:1. Con frecuencia es, por ejemplo, de 1:50 a 50:1 o, por ejemplo, de 1:10 a 10:1. Normalmente, es de 1:2 a 2:1. El compuesto de metal auxiliar puede estar presente, así como el tercer compuesto precursor (como, por ejemplo, en la reacción $2MAI + 0,5PbI_2 + 0,5PbAc_2 \rightarrow MAPbI_3 + MAAc$).

El proceso normalmente comprende adicionalmente disponer sobre la capa de un material cristalino una capa de un semiconductor de tipo p o una capa de un semiconductor de tipo n. Con frecuencia, el proceso comprende normalmente disponer sobre la capa de un material cristalino una capa de un semiconductor de tipo p. El semiconductor de tipo n o de tipo p puede ser como se define en el presente documento. Por ejemplo, el semiconductor de tipo p puede ser un semiconductor de tipo p orgánico. Los semiconductores adecuados de tipo p pueden seleccionarse entre transportadores de orificios moleculares o polímeros. Preferentemente, el semiconductor de tipo p es espiro-OMeTAD. La capa de un semiconductor de tipo p o una capa de un semiconductor de tipo n se dispone normalmente sobre la capa del material cristalino mediante procesamiento en solución, por ejemplo, retirando una composición que comprende un disolvente y el semiconductor de tipo n o de tipo p. El disolvente puede seleccionarse entre disolventes polares, por ejemplo, clorobenceno o acetonitrilo. El espesor de la capa del semiconductor de tipo p o la capa del semiconductor de tipo n es normalmente de 50 nm a 500 nm.

El proceso normalmente comprende adicionalmente disponer sobre la capa del semiconductor de tipo p o el semiconductor de tipo n una capa de un segundo material de electrodo. El segundo material de electrodo puede ser como se ha definido anteriormente para el primer material de electrodo. Normalmente, el segundo material de electrodo comprende o consiste esencialmente en, un metal. Los ejemplos de metales que el segundo material de electrodo puede comprender, o en los que consiste esencialmente, incluyen plata, oro, cobre, aluminio, platino, paladio o wolframio. El segundo electrodo puede disponerse por evaporación al vacío. El espesor de la capa de un segundo material de electrodo es normalmente de 5 nm a 100 nm.

Los ejemplos de dispositivos semiconductores incluyen un dispositivo fotovoltaico, una célula solar, un fotodetector, un fotodiodo, un fotosensor, un dispositivo cromógeno, un transistor, un transistor sensible a la luz, un fototransistor, un triodo de estado sólido, una batería, un electrodo de batería, un condensador, un supercondensador, un dispositivo emisor de luz o un diodo emisor de luz.

El dispositivo semiconductor es normalmente un dispositivo optoelectrónico. Los ejemplos de dispositivos optoelectrónicos incluyen dispositivos fotovoltaicos, fotodiodos (incluyendo células solares), fototransistores, fotomultiplicadores, fotorresistores y dispositivos emisores de luz. Preferentemente, el dispositivo semiconductor es un dispositivo fotovoltaico.

Un dispositivo fotovoltaico producido mediante el proceso de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes capas en el siguiente orden:

- I. una capa de un primer material de electrodo como se define en el presente documento;
- II. una capa de un semiconductor de tipo n como se define en el presente documento
- III. opcionalmente, una capa de un material de armazón poroso como se define en el presente documento;
- IV. una capa de un material cristalino como se define en el presente documento;
- V. una capa de un semiconductor de tipo p como se define en el presente documento; y
- VI. una capa de un segundo material de electrodo como se define en el presente documento.

Un dispositivo fotovoltaico producido mediante el proceso de acuerdo con la invención puede comprender las siguientes capas en el siguiente orden:

- I. una capa de un óxido conductor transparente, preferentemente FTO;
- II. una capa compacta de un semiconductor de tipo n como se define en el presente documento, preferentemente TiO_2 ;

III. opcionalmente, una capa de un material de armazón poroso como se define en el presente documento, preferentemente Al_2O_3 o TiO_2 ;

IV. una capa de un material cristalino como se define en el presente documento;

5 V. una capa de un semiconductor de tipo p como se define en el presente documento, preferentemente espiro-OMeTAD; y

VI. una capa de un segundo material de electrodo que comprende oro o plata.

10 La capa del primer material de electrodo puede tener un espesor de 100 nm a 700 nm, por ejemplo, de 100 nm a 400 nm. La capa del segundo material de electrodo puede tener un espesor de 10 nm a 500 nm, por ejemplo, de 50 nm a 200 nm o de 10 nm a 50 nm. La capa de un semiconductor de tipo n puede tener un espesor de 50 nm a 500 nm. La capa de un semiconductor de tipo p puede tener un espesor de 50 nm a 500 nm.

Composición

15 La invención también proporciona composiciones útiles en la formación de capas de un material cristalino. Por tanto, la invención proporciona una composición que comprende:

(a) un disolvente;

(b) NH_4X ;

20 (c) AX ; y

(d) BY_2 o MY_4 ;

en la que

25 cada X es independientemente I^- , Br^- , Cl^- o F^- ;

A es $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$, $(\text{NR}^2_4)^+$ o $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)^+$, en la que R^1 es un grupo alquilo C_{1-6} sin sustituir y cada R^2 es, independientemente, un grupo alquilo C_{1-6} sin sustituir;

B es Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ge^{2+} o Sn^{2+} ;

M es Sn^{4+} , Pb^{4+} , Ge^{4+} o Te^{4+} ; y

30 Y es un anión de fórmula RCOO^- , en la que R es H o alquilo C_{1-6} sin sustituir. El disolvente puede ser como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, el disolvente puede ser un disolvente aprótico polar tal como dimetilformamida.

35 Con frecuencia, la composición comprende una cantidad mayor o igual al 95 % en peso de los componentes (a) a (d). La composición puede consistir esencialmente en los componentes.

Cada X puede ser independientemente I^- , Br^- o Cl^- . A es normalmente $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$, en el que R^1 es un grupo alquilo C_{1-6} sin sustituir. B es normalmente Pb^{2+} o Sn^{2+} . M es normalmente Sn^{4+} o Pb^{4+} . Y es normalmente formiato o acetato.

40 Por ejemplo, la composición puede comprender:

(a) un disolvente;

(b) NH_4X ;

(c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$; y

45 (d) PbAc_2 o SnAc_2 ;

en la que

cada X es independientemente I^- , Br^- , Cl^- o F^- , preferentemente I^- .

50 Normalmente, la relación en cantidad (d):(c):(b) es de 1:0,9:1 a 1:3:4, preferentemente de 1:0,9:1,5 a 1:1,1:2,5.

La invención se describirá ahora más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

55

Ejemplo 1 - Anión de sacrificio

Método

60 *Preparación del precursor de perovskita*

65 Se preparó yoduro de metilamonio (MAI) haciendo reaccionar metilamina, al 33 % en peso en etanol (Sigma-Aldrich), con ácido yodhídrico (HI) al 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 de color blanco, que se secó durante la noche en un horno de vacío y se purificó con etanol antes de su uso. Para formar la solución precursora de perovskita, se disolvieron MAI y bX_2 (X= Ac, Cl, I, donde Ac es acetato: H_3CCOO^-) en N,N-dimetilformamida (DMF)

anhidra en una relación molar de 3:1 con concentraciones de precursor de perovskita finales de ~40 % en peso.

Preparación del sustrato

5 Los sustratos de vidrio para las mediciones de fotoluminiscencia (FL) se limpiaron secuencialmente en un detergente Hallmanex al 2 %, acetona, propan-2-ol y plasma de oxígeno. Los dispositivos se fabricaron sobre vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) (Pilkington, $7\Omega \square^{-1}$). Inicialmente, se retiró el FTO de las regiones en contacto con el ánodo, para evitar la derivación en contacto con los pasadores de medición, mediante el grabado del FTO con HCl 2 M y polvo de cinc. Los sustratos se limpiaron y se grabaron con plasma como anteriormente. Se depositó una capa de bloqueo de orificios de TiO₂ compacto mediante recubrimiento por centrifugación de una solución ligeramente ácida de isopropóxido de titanio en etanol y se recoció a 500 °C durante 30 minutos. El recubrimiento por centrifugación se realizó a 2000 rpm durante 60 segundos.

Deposición de perovskita

15 Para formar la capa de perovskita para las mediciones de espectroscopia, el precursor no estequiométrico se recubrió por centrifugación sobre el sustrato a 1500 rpm en una caja de guantes. La concentración de solución de perovskita era del 20 % en peso. Después del recubrimiento por centrifugación, las películas se recoció al aire a 100 °C durante 5 minutos, a 100 °C durante 45 minutos y a 150 °C durante 40 minutos para perovskita hecha de PbAc₂, PbCl₂ y PbI₂, respectivamente. Los inactivadores superiores se depositaron después en el aire mediante soluciones de clorobenceno de recubrimiento por centrifugación con las siguientes condiciones: poli(metilmacrilato) (PMMA; Sigma-Aldrich) a 10 mg/ml y éster metílico del ácido fenil-C61-butírico (PCBM; Solenne BV) a 30 mg/ml, ambos recubiertos por centrifugación a 1000 rpm y 2,2',7,7'-tetraquis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)9,9'-espirobifluoreno (espiro-OMeTAD; Borun Chemicals) a 48 mm recubierto por centrifugación a 2000 rpm.

Construcción del dispositivo

25 Para los dispositivos, las capas de perovskita se prepararon mediante recubrimiento por centrifugación de una solución precursora al 40 % en peso a 2000 rpm en una caja de guantes llena de nitrógeno. Después del recubrimiento por centrifugación, las películas se dejaron secar a temperatura ambiente en la caja de guantes durante 30 minutos. Después de esto, las películas se recoció a 100 °C durante 5 minutos, 100 °C durante 2 horas y 150 °C durante 40 minutos para perovskita hecha de PbAc₂, PbCl₂ y PbI₂, respectivamente. La capa de transportes de orificios de espiro-OMeTAD se depositó después en una solución de clorobenceno 66 mm que contenía aditivos de bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio y 4-*terc*-butilpiridina. Los dispositivos se dejaron toda la noche al aire. Por último, los electrodos de plata de 120 nm se evaporaron térmicamente al vacío de $\sim 10^{-6}$ Torr, a una velocidad de $\sim 0,1$ nm/s, para completar los dispositivos.

Caracterización

40 **MEB:** Se usó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (Hitachi S-4300) para obtener imágenes de MEB. Los espesores de las muestras se midieron usando un perfilómetro de superficie Veeco Dektak 150.

45 **DRX:** se obtuvieron exploraciones 2θ de muestras de perovskita depositada sobre el vidrio de FTO recubierto con TiO₂ compacto usando un difractor de rayos X (Panalytical X'Pert Pro)

50 **MFA:** Las imágenes de MFA se obtuvieron usando un ThermoMicroscope M5 en modo sin contacto y exploración en un intervalo de 15 μ m por 15 μ m con una resolución de 256 x 256 puntos de datos. La rugosidad de la superficie se midió como la media cuadrática de la rugosidad sobre el área de exploración.

55 **UV-Vis:** La absorbancia de las películas de perovskita sobre vidrio FTO recubierto con TiO₂ compacto se midió en un Carry 300 Bio (Agilent Technologies) con un accesorio de esfera integradora. Para reducir la varianza de la muestra, se determinaron al menos 3 muestras para cada grupo y se presentó el promedio de todos los espectros.

60 **Análisis elemental:** Las muestras se realizaron en vidrio normal usando las mismas condiciones de recubrimiento por centrifugación y recocido para la fabricación del dispositivo. Las películas de perovskita se retiraron cuidadosamente del sustrato en la caja de guantes. Para cada precursor de plomo, se recogieron 30 mg de polvo de perovskita. Para determinar la concentración de ión cloro, se pesaron con precisión 15 mg de muestra y se llenaron en lecho en el matraz con oxígeno. Después, la muestra se encendió y los productos de combustión se titularon directamente en el matraz de combustión usando AgNO₃ (0,1 μ mol/ μ l, inyectar 1 μ l cada vez, o correspondiente a una resolución de 30 ppm).

65 **Análisis térmico gravimétrico (ATG):** Los perfiles de descomposición térmica de MAX (X=Cl, I, Ac) se registraron mediante un analizador termogravimétrico TA Q500 en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 20 cc/min. La temperatura varió de 25 °C a 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Medición de EDF: Se realizaron mediciones de espectroscopia de desviación fototérmica (EDF) para el crecimiento

de películas de perovskita sobre una capa de TiO₂ compacto, siguiendo el mismo procedimiento que usaron los inventores para preparar las células solares. Para esta medición particular, se usó cuarzo en lugar del vidrio recubierto con FTO para minimizar la absorción de luz debida al sustrato. Durante la medición, las muestras se mantuvieron en una cubeta de cuarzo herméticamente sellada y llena de un líquido inerte tal como Fluorinert FC-72 de 3M Corporation, que actúa como medio de desviación con un índice de refracción dependiente de la temperatura alta. Las películas de perovskita se excitaron desde el lado del cuarzo con un haz de luz monocromado modulado perpendicular al plano de la muestra. El haz de luz monocromado modulado se produjo mediante una combinación de una fuente de arco de xenón Light Support MKII 100 W y un monocromador CVI DK240. El haz de la sonda transversal se produjo con un láser de diodo acoplado a fibra Qioptiq de 670 nm y se pasó lo más cerca posible de la superficie de la película de perovskita. La desviación del haz se midió usando un fotodiodo de cuadrante amplificado diferencialmente y un amplificador de bloqueo Stanford Research SR830.

Fotoluminiscencia: Las muestras de FL consistieron en perovskitas preparadas sobre vidrio y selladas con el polímero inerte poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Los espectros de FL se obtuvieron usando una configuración de recuento de fotones individuales resueltos en el tiempo (Fluo-Time 300, PicoQuant GmbH). Las muestras se fotoexcitaron usando un cabezal láser de 507 nm (LDH-PC-510, PicoQuant GmbH) con una duración de pulso de 117 ps, fluencias de ~0,03 μJ/cm²/pulso y una velocidad de repetición de 10 MHz.

Dispersión de rayos X de ángulo ancho (DXAA): Las muestras se recubrieron por centrifugación en la Fuente de Sincrotrón de Alta Energía de Cornell (CHESS) y se cargaron en una etapa de incidencia de rayos controlada por temperatura fabricada específicamente en la línea de luz D1, con un período de transferencia típico de 2-5 minutos. Las imágenes se recogieron usando un detector de matriz de píxeles de alta velocidad Pilatus 300 K, 487x619 píxeles con una resolución de 172 μm/píxel, a una distancia de 93 mm de la muestra. La longitud de onda de los rayos X era de 0,1155 nm y el ángulo del haz incidente era de aproximadamente 0,5, muy por encima del ángulo crítico del sustrato. Los tiempos de exposición típicos fueron inferiores a 1 segundo. Las muestras se movieron después de cada exposición para evitar el daño por el haz y los espectros totales para una muestra determinada recogidos en 12-16 ubicaciones diferentes. La extracción de la fracción transformada de la película (x) de los datos de DXAA se describe detalladamente en otra parte. Brevemente, el punto de formación de perovskita completa se toma como el punto en el tiempo en el que desaparecen los picos debidos a la estructura precursora; este tiempo se designa como $t1$; después se toma x como la relación de la intensidad máxima (110) relativa con respecto a la intensidad máxima (110) en $t1$.

Impedancia: Las mediciones de impedancia electroquímica (IE) se realizaron en condiciones de circuito abierto mediante iluminación de las células solares usando una potente matriz de LED (potencia de salida máxima de 306 lúmenes a una corriente de 700 mA), que emitía luz a 627 nm. Las intensidades de luz se ajustaron controlando la corriente del diodo mediante un controlador LED; el LED se calibró anteriormente empleando un fotodiodo de referencia de Si. El área iluminada de las células solares se ajustó a 0,0625 cm², usando una máscara. Los espectros se registraron variando el intervalo de frecuencia de 100 KHz a 10 mHz (amplitud de perturbación de voltaje: 15 mV RMS) usando una estación de trabajo electroquímico (Autolab PGSTAT302N, Ecochemie) y su analizador de respuesta de frecuencia incorporado (FRA2). Los espectros registrados se ajustaron usando el software NOVA.

Caracterización de células solares: Se midieron las curvas de densidad de voltaje (J-V) de corriente (2400 Series SourceMeter, Keithley Instruments) para dispositivos bajo luz solar simulada de AM 1,5 a una irradiancia de 100 mWcm⁻² generada por un simulador Abet Class AAB sun 2000 simulator, con la intensidad calibrada con una célula de referencia de Si filtrada con kg5 calibrada con NREL. El factor de desajuste se calculó en menos del 1 %. Las células solares se enmascararon con una abertura de metal para definir el área activa, normalmente 0,0625 cm² (medida individualmente para cada máscara) y se midieron en un soporte de muestra hermético para minimizar los efectos de borde y garantizar que la célula de referencia y la célula de ensayo estén ubicadas en el mismo lugar bajo el simulador solar durante la medición.

Resultados

Se prepararon diferentes soluciones de precursor de perovskita mezclando 3:1 (en cantidad) de MAI: PbX₂ en N,N-dimetilformamida (DMF), donde X es I, Cl o Ac (véase el método). Las películas se fabricaron sobre sustratos de FTO/c-TiO₂ mediante recubrimiento por centrifugación en una única etapa de diferentes precursores de perovskita en la caja de guantes. La película de perovskita hecha de solución precursora de PbCl₂ o PbAc₂ se recoció a 100 °C en la caja de guantes después del recubrimiento por centrifugación. Sin embargo, se observó que no se forma perovskita a 100 °C a partir de la solución precursora de PbI₂ incluso después de 12 horas de recocido y, de este modo, la temperatura de recocido se aumentó a 150 °C para acelerar la formación de película de perovskita a escalas de tiempo de laboratorio factibles. Los tiempos de recocido se optimizan por separado para que cada precursor consiga el mejor rendimiento del dispositivo (véase Método).

Características de la capa

Los espectros de difracción de rayos X para películas de perovskita depositadas sobre un sustrato de FTO/c-TiO₂ de

los tres precursores de plomo diferentes como se describen se muestran en la Figura 1. Los picos marcados con un * se asignan al sustrato de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), aquellos con impurezas de # a PbI_2 y los otros picos se asignan a las reflexiones marcadas de una red de perovskita tetragonal con parámetros de célula unitaria $a=b=8,85\text{Å}$, $c=12,64\text{Å}$, de acuerdo con los informes anteriores sobre MAPbI_3 . A partir de los espectros de DRX que se muestran en la Figura 1, es evidente que los materiales fabricados con los diferentes precursores muestran la misma estructura cristalina de MAPbI_3 después del recocido, lo que indica que la perovskita final es la misma.

A partir de la ecuación de Scherrer, los tamaños de cristales de perovskita hechos de PbI_2 , PbCl_2 y PbAc_2 se estiman en $305 \pm 65 \text{ nm}$, $> 500 \text{ nm}$ (más grande que la resolución de la máquina) y $135 \pm 45 \text{ nm}$, respectivamente. Estos valores se basan en el supuesto de que la perovskita son cristales esféricos. En las muestras, debido a la limitación del espesor de la película, los inventores esperan que las direcciones de cristal paralelas al sustrato sean mucho más grandes que la dirección vertical, lo que significa que el tamaño de cristal se subestima por la ecuación de Scherrer. Sin embargo, considerando que todas las muestras tienen un espesor de película similar (que se muestra en la Figura 6), la tendencia publicada aún puede asumirse como válida.

Para comprender la evolución de la formación de cristales de perovskita usando diferentes precursores de plomo, se realizó una dispersión de rayos X de ángulo ancho (DXAA) in situ. La Figura 2 muestra datos de DXAA in situ para los tres sistemas. Imágenes de dispersión 2D para películas hechas de (a) PbAc_2 , (b) PbCl_2 y (c) PbI_2 . Los 2 anillos marcados con una "X" son del sustrato de TiO_2 , la línea horizontal es el haz detector. (d) Exploraciones de líneas de azimutal para (110) pico a 10 nm^{-1} (vector q) para el PbAc_2 (guión), PbCl_2 (sólido) y PbI_2 (punto). (e) Representaciones de $x(t)$ para las tres muestras con el PbAc_2 representado frente a la abscisa superior y $\text{PbCl}_2/\text{PbI}_2$ frente a la abscisa inferior, el recuadro muestra el tiempo normalizado $x(t)$ después de t_1 . ($x(t)$ y t_1 se definen en el texto). (F) Intensidad máxima absoluta para la (110) reflexión, el mismo tipo de línea y eje que (e).

La fracción transformada promedio, x , derivó de los datos sin procesar y se representa gráficamente como una función del tiempo en la Figura 2e. A partir de estos datos, queda claro que la tasa de formación de perovskita es más rápida para el precursor con PbAc_2 que las obtenidas a partir de PbCl_2 a la misma temperatura (100 °C). En estudios anteriores se ha demostrado que la formación de perovskita es un fenómeno que se activa térmicamente, ya que las películas a base de PbCl_2 se recoció a 130 °C con un tiempo de evolución de $\sim 8\text{-}10$ minutos y pueden extrapolarse, a 150 °C , el PbCl_2 sería más rápido que el PbI_2 . Sobre la base de la observación anterior, la velocidad relativa de la evolución a la perovskita completamente formada: $\text{PbAc}_2 \gg \text{PbCl}_2 > \text{PbI}_2$. Las imágenes de DXAA 2D (Figura 2a-c) y las exploraciones de la línea de identificación radial tomadas en la ubicación del pico (110) (Figura 2d) muestran que el proceso más rápido para PbAc_2 da como resultado un material con granos más pequeños con una orientación cristalográfica más débil, como se esperaba debido a la mayor velocidad de cristalización.

Las mediciones de WAX *in-situ* continuaron incluso después de que se formara el cristal de perovskita para investigar el efecto del recocido sobre el engrosamiento del cristal y la estabilidad estructural. Después del punto en el tiempo t_1 cuando $x(t)$ primero es igual a 1, los cambios en $x(t)$ se deben a la aparición del pico de PbI_2 a 9 nm^{-1} , el producto de descomposición notificado. El recuadro en la Figura 2e muestra una gráfica expandida de este marco de tiempo con el eje de tiempo normalizado al tiempo de cristalización de manera que $t=1$ en el primer punto en el tiempo cuando $x(t)=1$; a partir de estos datos, queda claro que las películas de PbAc_2 son más estables frente a la descomposición con respecto a su tiempo de cristalización.

En la configuración experimental utilizada, es razonable suponer que el volumen de la muestra no cambia y es un conjunto apropiado, es decir, los cambios en la intensidad de dispersión a lo largo del tiempo no se deben a variaciones locales en el volumen o la morfología de la película. Con esta suposición, la intensidad de dispersión absoluta (normalizada solo para el flujo del haz incidente) puede tomarse como un indicador de cambios en la morfología del cristal que no se acompaña de un cambio material. La Figura 2 muestra la gráfica de la intensidad absoluta del pico (110) para los tres sistemas desde el punto en el tiempo cuando $x(t)=1$ en adelante. Las películas de PbI_2 y PbCl_2 muestran que la transformación completa en la perovskita va seguida inmediatamente del inicio de la descomposición, es decir, no hay engrosamiento una vez que se forma la perovskita. La evolución temporal de la intensidad de dispersión para la película de PbAc_2 tiene dos diferencias distintas; en primer lugar, la intensidad absoluta continúa aumentando después de que la perovskita se ha formado completamente, lo que indica que se produce cierto engrosamiento y, en segundo lugar, la intensidad permanece mucho más cerca de su valor máximo, lo que proporciona evidencia adicional de una descomposición más lenta.

El proceso de transición de la mezcla precursora a perovskita se describe normalmente mediante la siguiente ecuación:



La reacción anterior implica normalmente la evaporación del disolvente, la sublimación/evaporación del subproducto ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$), la nucleación y el crecimiento de los cristales, etc. Como se muestra en el estudio de DXAA, el tiempo de recocido es mucho más corto para la perovskita hecha a partir de precursor de PbAc_2 que a partir de PbCl_2 y PbI_2 , lo que podría relacionarse con la facilidad con la que puede retirarse el subproducto durante la formación de la película de perovskita. Para confirmar esta hipótesis, se registraron curvas de análisis termogravimétrico (ATG) para

el subproducto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}, \text{Ac}$). Como se muestra en la Figura 16, la temperatura de descomposición inicial (T al 95 % en peso) es de 97,4, 226,7 y 245,0 °C para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Ac}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, respectivamente, lo que es coherente con la tendencia de pérdida de peso derivada/temperatura derivada donde $T_d(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Ac}) < T_d(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}) < T_d(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I})$. Esto indica que el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Ac}$ es térmicamente inestable y mucho más fácil de retirar que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en el intervalo de temperatura de procesamiento adoptado. Por tanto, a la misma temperatura de recocido, la densidad de nucleación es mucho más alta para PbAc_2 que para los otros dos, lo que tiende a formar una gran cantidad de cristales relativamente más pequeños en una breve escala de tiempo (1-2 min) y cubre completamente el sustrato. Mientras que para las vías de PbCl_2 y PbI_2 , el MACl y el MAI son térmicamente más estables y necesitan largos tiempos de recocido para retirarlos. En este contexto, la densidad de nucleación es menor y tiene por objeto formar cristales grandes. Como tal, se observan frecuentemente películas porosas.

Propiedades ópticas

Los espectros de absorción y fotoluminiscencia (FL) de perovskitas sintetizadas con diferentes fuentes de plomo se muestran en la Figura 3. El borde de absorción razonablemente similar y los espectros de FL agudos a aproximadamente 775 nm se observan para todas las muestras, lo que corrobora el intervalo de banda óptico publicado (por ejemplo) de ~1,60 eV para las perovskitas de MAPbI_3 . Los espectros de FL para PbI_2 y PbAc_2 están ligeramente desplazados hacia el azul con respecto a la perovskita preparada con PbCl_2 , donde la magnitud del desplazamiento se relaciona inversamente con el tamaño del cristal observado.

Se usó espectroscopia de desviación fototérmica (EDF) para medir la absorción óptica de las películas de perovskita cerca del borde de la banda con alta sensibilidad. Los perfiles de absorción de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ hechos de diferentes precursores de plomo según lo determinado a través de EDF se muestran en la Figura 4. La extensión de la cola de absorción por debajo de la banda se correlaciona con el grado de desorden dentro del material, lo que podría originarse por la fluctuación térmica de los iones que componen el material, pero también por defectos de la estructura cristalina. De hecho, diversos trabajos de modelado recientes informaron que defectos dentro de cristal de perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ darían lugar a estados localizados en el intervalo de unos pocos cientos de meV de los estados extendidos de las bandas, que se detectarían como una ampliación de la cola de Urbach. Suponiendo el mismo nivel de desorden térmico, la pendiente de la parte exponencial de la cola de Urbach proporciona una estimación sobre la concentración de estos defectos, en términos de energía de Urbach ' E_U '. Las energías de Urbach estimadas para muestras hechas de precursores de PbCl_2 , PbAc_2 y PbI_2 son de 14, 14,4 y 16 meV respectivamente. Estos valores sugieren que, dentro del error de medición, PbI_2 tiene un nivel más alto de desorden en comparación con PbCl_2 y PbAc_2 .

Morfología

Como se muestra en la Figura 5, la película de perovskita hecha de PbAc_2 tiene las características de una cobertura casi total de la superficie de los sustratos (a, b), con un tamaño de grano notable hasta la escala micrométrica (c). Sin embargo, las películas de perovskita hechas de PbCl_2 (d, e) y PbI_2 (g, h) son muy porosas y el límite del grano es indistinguible (f, i).

Las imágenes de MEB en sección transversal de dispositivos completos hechos de los precursores de plomo PbAc_2 (d), PbCl_2 (e) y PbI_2 (f) se muestran en la Figura 6. A partir de las imágenes de MEB de la sección transversal, la película de perovskita hecha de PbAc_2 es plana (d) en comparación con la hecha a partir de PbCl_2 (e) y PbI_2 (f), que muestra una naturaleza ondulante.

Se muestran imágenes de microscopía de fuerza atómica (MFA) de películas de perovskita depositadas sobre un sustrato de FTO/c-TiO₂ mediante recubrimiento por centrifugación de los tres precursores de plomo diferentes, PbCl_2 (a), PbI_2 (b), PbAc_2 (c) y la película depositada por vapor a base de PbCl_2 (d), en la Figura 7. La rugosidad de la superficie de las películas de perovskita hechas de PbCl_2 (Figura 7a), PbI_2 (Figura 7b) y PbAc_2 (Figura 7c) se midió mediante MFA y se calculó en 62,4, 52,2 y 12,3 nm, respectivamente, en el intervalo de 15 μm X 15 μm.

La Figura 8 muestra imágenes de MFA de películas de perovskita depositadas sobre un sustrato de FTO/c-TiO₂ mediante recubrimiento por centrifugación a partir de los tres precursores de plomo diferentes, PbCl_2 (a), PbI_2 (b), PbAc_2 (c) y película depositada por vapor a base de PbCl_2 (d). Las barras de escala son de 4 μm. Los ejemplos de poros en PbCl_2 y PbI_2 están rodeados con un círculo, que están notablemente ausentes en la exploración de PbAc_2 . También se muestran segmentos de línea de cada exploración (e) y la distribución de la altura (F) alrededor de la altura promedio, H_{AV} , muestran la suavidad excepcional de las películas de PbAc_2 . La rugosidad de la película fabricada a través de PbAc_2 es mucho más pequeña en comparación con otras películas procesadas en solución a base de PbCl_2 y PbI_2 como se muestra claramente tanto en los segmentos de líneas de MFA (Figura 8e) como en el análisis de distribución de altura (Figura 8f). También vale la pena señalar la falta de poros observados en PbAc_2 en comparación con PbCl_2 y PbI_2 . Mediante la elección de un anión de sacrificio para el precursor de plomo, la suavidad de la película de perovskita procesada en solución es comparable o incluso mejor que la de la película depositada por vapor a base de PbCl_2 (16,2 nm, Figura 5b) o PbI_2 (23,2 nm).

Rendimiento del dispositivo

Las características del dispositivo de dispositivos de heteroconfluencia planar producidos mediante el método descrito anteriormente usando PbCl_2 , PbI_2 o PbAc_2 se muestran en las Figuras 9 a 12. La Figura 9 compara el rendimiento de los dispositivos producidos en condiciones optimizadas de cada uno de los tres precursores de plomo.

Se muestran la dependencia del tiempo de recocido de la película de perovskita hecha de PbCl_2 (Figura 10), PbI_2 (Figura 11) y PbAc_2 (Figura 12). Se observa que no se forma perovskita a $100\text{ }^\circ\text{C}$ a partir de la solución precursora de PbI_2 y la temperatura de recocido se aumentó a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Para conseguir el mejor rendimiento del dispositivo, las películas de perovskita hechas de PbCl_2 y PbI_2 deben recocerse durante 2 h y 40 min, respectivamente. Sin embargo, el tiempo de recocido es mucho más corto para la hecha a partir de PbAc_2 (5 min), lo que ahorra tiempo y energía para la fabricación del dispositivo. La eficiencia promedio típica del dispositivo en el tiempo de recocido optimizado para perovskita a partir de PbCl_2 (Figura 10), PbI_2 (Figura 11) y PbAc_2 (Figura 12) es del 12,0, 9,3 y 14,0 %, respectivamente. El uso de PbAc_2 como precursor consigue claramente un mejor rendimiento del dispositivo que los precursores conocidos, tales como PbI_2 y PbCl_2 . El V_{OC} de los dispositivos está en la secuencia de $\text{PbCl}_2 < \text{PbI}_2 < \text{PbAc}_2$, que puede explicarse por el aumento de la vía de derivación a partir de espiro-OMeTAD con capa compacta de TiO_2 debido a la película de perovskita porosa. Este resultado es coherente con la observación que se muestra en las imágenes de MEB (Figuras 5 y 6).

La mejor curva de J-V para un dispositivo a base de PbAc_2 con irradiación solar simulada de AM 1,5G (100 mW/cm^2) en el aire se muestra en la Figura 13 (características en la Tabla 1), que presenta un rendimiento sobresaliente con $J_{\text{CC}} = 21,7\text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{OC}} = 0,97\text{ V}$, factor de llenado (FLL)=0,72 y exploración de PCE=15,2 % de PC (polarización completa) a CC (cortocircuito), mientras que con $J_{\text{CC}} = 21,7\text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{OC}} = 0,87\text{ V}$, factor de llenado (FLL)=0,65 y PCE=12,3 % escaneo desde CC a PC, hasta ahora entre las eficiencias más altas basadas en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con estructura planar.

	J_{CC} (mA/cm^2)	PCE (%)	V_{OC} (V)	FLL
PC-CC	21,7	15,2	0,97	0,72
CC-PC	21,7	12,3	0,78	0,65

La salida de potencia estabilizada de la misma célula se muestra en la Figura 14 (densidad de fotocorriente y eficiencia de conversión de potencia en función del tiempo para la misma célula mantenida cerca de una polarización completa de 0,68 V).

Para comprender mejor la mejora en V_{OC} cuando se usa PbAc_2 como fuente principal para formar la perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, se realizaron experimentos de IE cerca del circuito abierto y con iluminación. Los espectros (que no que se muestran en el presente documento) presentaron dos semicírculos, que representan la transferencia de carga en las interfaces de perovskita/ TiO_2 o espiro a altas frecuencias, siempre acompañada de una característica de baja frecuencia atribuida a la recombinación.

Después de ajustar los datos a un modelo, los inventores determinaron los valores para la resistencia de recombinación de carga (R_{rec}) y representaron R_{rec} frente a V_{OC} (Figura 15). Se podría observar fácilmente que la recombinación se suprimió gravemente (es decir, R_{rec} aumentó sustancialmente) con el uso del acetato de plomo en la solución, en línea perfecta con los valores potenciados de V_{OC} observados en las células solares. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas en el caso de los dispositivos basados en perovskita con triioduro de plomo cuando se emplea PbI_2 o PbCl_2 como fuente de plomo. Estos resultados también se relacionan en gran medida con el fotovoltaje producido por las respectivas células solares. La variación de V_{OC} podría relacionarse bien con la morfología de la película diferente cuando se varía la fuente de plomo. Por ejemplo, se ha analizado anteriormente cómo la formación de película rápida impulsada por PbAc_2 crea una película más densa, conduciendo a una mejor cobertura de la superficie que podría evitar que las células solares sufran de recombinación entre el material de transporte del orificio y la capa recolectora de electrones (c- TiO_2).

Ejemplo 2 - Anión de sacrificio y catión de sacrificio

Además de tener un anión de sacrificio en el componente de sal de metal para permitir la cristalización a temperaturas más bajas, también puede reemplazarse algo del segundo catión (normalmente metilamonio para una perovskita de haluro de plomo de metilamonio) en la solución precursora con un componente que se puede "sacrificar" a una temperatura mayor o menor con el fin de afectar a la cristalización. Esto puede permitir una cristalización aún más rápida, si se selecciona un catión más pequeño o más ligero, lo que puede ser beneficioso para el procesamiento o la uniformidad de la película o una cristalización más lenta, lo que puede permitir el crecimiento de cristales más grandes y de mayor calidad.

En la reacción propuesta para la cristalización de una perovskita, tomando la perovskita de haluro mixto de

metilamonio y plomo como ejemplo: $3\text{MAI} + \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{MAPbI}_3 + 2\text{MACl}$

parece que con la cristalización completa del MAPbI_3 , se perderá $\text{MA} + \text{Cl}$, ya sea como MACl o como sus productos de descomposición. Se ha demostrado en el Ejemplo 1 que reemplazando el Cl en la fuente de metal con un componente que se retira más fácilmente, tal como un acetato, el proceso de recocido puede acelerarse o realizarse a una temperatura más baja.

Extrapolando esto aún más, los inventores han descubierto que reemplazando el segundo catión (por ejemplo, MA) que se ha de perder como primer compuesto volátil (por ejemplo, MAAc) con un catión de sacrificio, la formación del material cristalino se acelera aún más. Por tanto, la reacción puede ser: $2\text{ZI} + \text{MAI} + \text{PbY}_2 \rightarrow \text{MAPbI}_3 + 2\text{ZY}$ donde Z es el segundo catión de sacrificio. Si ZY es un compuesto que se retira más fácilmente que el primer compuesto volátil (por ejemplo, MAAc), la cristalización se acelerará.

Como primera demostración de esto, el yoduro de amonio orgánico más pequeño (NH_4I) se ha empleado como el componente ZI. En combinación con PbAc_2 como fuente de plomo, NH_4Ac es el componente en exceso que se retirará. Éste se retirará más fácilmente que el MAAc ya que el amonio es más ligero que el metilamonio.

Parte experimental

La solución precursora se formó disolviendo trihidrato de acetato de plomo 0,88 M, yoduro de metilamonio 0,88 M y yoduro de amonio 1,76 M en DMF. El yoduro de metilamonio se fabricó como se ha descrito anteriormente y los otros componentes se adquirieron en el mercado.

La solución precursora se recubrió por centrifugación sobre un sustrato de vidrio limpio dentro de una caja de guantes llena de nitrógeno, a 2000 rpm, un tiempo de rampa de 2 s y un tiempo de retención de 45 s. Durante el recubrimiento por centrifugación, la película se volvió de color marrón oscuro, lo que indica la cristalización del MAPbI_3 . No se recoció térmicamente antes de la caracterización.

Resultados

Los resultados mostraron que esta composición precursora, 2:1:1 en moles de $\text{NH}_4\text{I}:\text{MAI}:\text{PbAc}_2$, formó la perovskita de MAPbI_3 muy rápidamente tras el recubrimiento por centrifugación, a temperatura ambiente, sin necesidad de recocido térmico. El material parece ser extremadamente liso y tiene una buena cobertura de superficie.

El espectro de absorción de UV-Vis de la perovskita formada a temperatura ambiente a partir del recubrimiento por centrifugación del precursor de $\text{NH}_4\text{I}:\text{MAI}:\text{PbAc}_2$ se muestra en la Figura 17. La absorción está de acuerdo con los datos convencionales sobre la perovskita de MAPbI_3 .

Se muestran imágenes de MEB de aumento del aumento de las películas producidas en la Figura 18 (con una escala de longitud de imagen superior de $100\ \mu\text{m}$, escala de longitud de imagen media de $25\ \mu\text{m}$ y escala de longitud de imagen inferior de $5\ \mu\text{m}$). Se observa una buena cobertura de superficie y cristales de hasta aproximadamente $500\ \text{nm}$ de diámetro.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un dispositivo semiconductor que comprende una capa de un material cristalino, proceso que comprende producir la capa de un material cristalino mediante la disposición sobre un sustrato:
- 5 un primer compuesto precursor que comprende un primer catión y un anión de sacrificio, primer catión que es un catión de metal o metaloide y anión de sacrificio que comprende dos o más átomos; y un segundo compuesto precursor que comprende un segundo anión y un segundo catión, segundo catión que, junto con el anión de sacrificio, puede formar un primer compuesto volátil,
- 10 en el que:
- el anión de sacrificio es un anión orgánico; y
el segundo catión es un catión orgánico o NH_4^+ .
- 15 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa del material cristalino comprende una cantidad inferior o igual al 5 % en peso del anión de sacrificio.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el anión de sacrificio es un anión orgánico de fórmula RCOO^- , ROCOO^- , RSO_3^- , $\text{ROP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}^-$ o RO^- , y
- 20 R es H, alquilo C_{1-10} sustituido o sin sustituir, alqueniilo C_{2-10} sustituido o sin sustituir, alquinilo C_{2-10} sustituido o sin sustituir, cicloalquilo C_{3-10} sustituido o sin sustituir, heterociclilo C_{3-10} sustituido o sin sustituir o arilo sustituido o sin sustituir, preferentemente en el que el anión de sacrificio es formiato, acetato, propanoato, butanoato, pentanoato o benzoato.
- 25 4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catión de metal o metaloide es 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+} , Eu^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Pd^{4+} , W^{4+} , Re^{4+} , Os^{4+} , Ir^{4+} , Pt^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} , Ge^{4+} o Te^{4+} , preferentemente en el que el catión de metal o metaloide es Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ge^{2+} o Sn^{2+} .
- 30 5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer compuesto precursor es un compuesto de fórmula BY_2 o MY_4 , en la que B es dicho primer catión que es un dicatión de metal o metaloide, M es dicho primer catión que es un tetracatión de metal o metaloide e Y es dicho anión de sacrificio, preferentemente en el que el primer compuesto precursor es acetato de plomo (II), formiato de plomo (II), propanoato de plomo (II), formiato de estaño (II), acetato de estaño (II) o propanoato de estaño (II).
- 35 6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:
- el segundo catión es $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$, $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4)^+$, $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{R}^5)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ or $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{NR}^5\text{R}^6)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ y cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 es independientemente H, un grupo alquilo C_{1-20} sustituido o sin sustituir o un
- 40 grupo arilo sustituido o sin sustituir, preferentemente en el que el segundo catión es $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$, $(\text{NR}^2_4)^+$ o $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)^+$, en el que R^1 es H o un grupo alquilo C_{1-6} sin sustituir y cada grupo R^2 es un grupo alquilo C_{1-6} sin sustituir; y/o el segundo anión es un anión haluro o un anión calcogenuro.
- 45 7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo compuesto precursor es un compuesto de fórmula AX, en la que A es dicho segundo catión y X es dicho segundo anión, segundo anión que es un anión haluro, preferentemente en el que el segundo compuesto precursor es $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{F}$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Cl}$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Br}$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{I}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{F}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Cl}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Br}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{I}$, $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{F}$, $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Cl}$, $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Br}$, $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{I}$, $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Cl}$, $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Br}$ y $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{I}$.
- 50 8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material cristalino comprende un compuesto que comprende: dicho primer catión, que es un catión de metal o metaloide; dicho segundo catión, segundo catión que es un catión orgánico; y el segundo anión que es un anión haluro, preferentemente en el que el material cristalino comprende:
- 55 una perovskita de fórmula (II):
- $$[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3 \quad (\text{II})$$
- 60 en la que:
- [A] es al menos un monocatión; [B] es al menos un dicatión de metal o metaloide; y [X] es al menos un anión haluro;
- o
- 65 un hexahalometalato de fórmula (III):



en la que:

5 [A] es al menos un monocatión; [M] es al menos un tetracación de metal o metaloide; y [X] es al menos un anión haluro;
o

un compuesto de fórmula (V):



en la que:

15 [A] es al menos un monocatión; [B] es al menos un dicatión de metal o metaloide; y [X] es al menos un anión haluro.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el material cristalino comprende una perovskita de fórmula (II) y [A] es al menos uno de entre un monocatión de metal o metaloide o un monocatión orgánico,
20 preferentemente en el que el material cristalino comprende $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$, $CH_3NH_3PbCl_3$, $CH_3NH_3PbF_3$, $CH_3NH_3PbBr_xI_{3-x}$, $CH_3NH_3PbBr_xCl_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_xBr_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_xCl_{3-x}$, $CH_3NH_3PbCl_xBr_{3-x}$, $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$, $CH_3NH_3SnI_3$, $CH_3NH_3SnBr_3$, $CH_3NH_3SnCl_3$, $CH_3NH_3SnF_3$, $CH_3NH_3SnBrI_2$, $CH_3NH_3SnBr_xI_{3-x}$, $CH_3NH_3SnBr_xCl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnF_{3-x}Br_x$, $CH_3NH_3SnI_xBr_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_xCl_{3-x}$, $CH_3NH_3SnF_{3-x}I_x$, $CH_3NH_3SnCl_xBr_{3-x}$, $CH_3NH_3SnI_{3-x}Cl_x$ y $CH_3NH_3SnF_{3-x}Cl_x$, $CH_3NH_3CuI_3$, $CH_3NH_3CuBr_3$, $CH_3NH_3CuCl_3$, $CH_3NH_3CuF_3$, $CH_3NH_3CuBrI_2$,
25 $CH_3NH_3CuBr_xI_{3-x}$, $CH_3NH_3CuBr_xCl_{3-x}$, $CH_3NH_3CuF_{3-x}Br_x$, $CH_3NH_3CuI_xBr_{3-x}$, $CH_3NH_3CuI_xCl_{3-x}$, $CH_3NH_3CuF_{3-x}I_x$, $CH_3NH_3CuCl_xBr_{3-x}$, $CH_3NH_3CuI_{3-x}Cl_x$ o $CH_3NH_3CuF_{3-x}Cl_x$ donde x is de 0 a 3.

10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:

30 el primer compuesto volátil tiene una presión de vapor superior o igual a 500 Pa a 20 °C o una presión de disociación superior o igual a 500 Pa a 20 °C; y/o
el primer compuesto volátil tiene una temperatura de descomposición térmica inicial donde se pierde un 5 % en peso de menos o igual a 200 °C; y/o
35 el primer compuesto volátil es un compuesto de fórmula AY, en la que

A es dicho segundo catión, segundo catión que es $(NR^1R^2R^3R^4)^+$, $(R^1R^2N=CR^3R^4)^+$, $(R^1R^2N-C(R^5)=NR^3R^4)^+$ or $(R^1R^2N-C(NR^5R^6)=NR^3R^4)^+$ y cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 es independientemente H, un grupo alquilo C_{1-20} sustituido o sin sustituir o un grupo arilo sustituido o sin sustituir, e

40 Y es dicho anión de sacrificio, anión de sacrificio que es un anión de fórmula $RCOO^-$, $ROCOO^-$, RSO_3^- , $ROP(O)(OH)O^-$ o RO^- y R es H, alquilo C_{1-10} sustituido o sin sustituir, alqueno C_{2-10} sustituido o sin sustituir, alquino C_{2-10} sustituido o sin sustituir, cicloalquilo C_{3-10} sustituido o sin sustituir, heterociclo C_{3-10} sustituido o sin sustituir o arilo sustituido o sin sustituir; y/o

el primer compuesto volátil es un compuesto de fórmula AY, en la que

45 A es dicho segundo catión, segundo catión que es $(R^1NH_3)^+$, $(NR^2_4)^+$ o $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$, en el que R^1 es H o un grupo alquilo C_{1-6} sin sustituir y cada R^2 es independientemente un grupo alquilo C_{1-6} sin sustituir, e
Y es dicho anión de sacrificio, anión de sacrificio que es un anión de fórmula $RCOO^-$, en la que R es H o alquilo C_{1-6} sin sustituir.

11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:

la relación en cantidad (primer compuesto precursor):(segundo compuesto precursor) es de 1:0,9 a 1:6; y/o el proceso comprende adicionalmente calentar los compuestos precursores primero y segundo dispuestos a una
55 temperatura de 50 °C a 200 °C; y/o
la capa del material cristalino tiene un espesor superior o igual a 100 nm.

12. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que disponer los compuestos precursores primero y segundo sobre el sustrato comprende disponer una composición sobre el sustrato,
60 composición que comprende los compuestos precursores primero y segundo y un disolvente, preferentemente en el que el disolvente es un disolvente aprótico polar, más preferentemente en el que el disolvente comprende uno o más de entre dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO).

65 13. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, proceso que comprende disponer sobre el sustrato:

- dicho primer compuesto precursor;
 dicho segundo compuesto precursor; y
 un tercer compuesto precursor que comprende un catión de sacrificio, catión de sacrificio que comprende dos o más átomos y tiene un peso molecular más bajo que el segundo catión, y catión de sacrificio que puede formar,
 5 junto con el anión de sacrificio, un segundo compuesto volátil, preferentemente en el que,
 el segundo compuesto precursor comprende dicho segundo catión y el segundo anión que es un anión haluro o calcogenuro, y
 10 el tercer compuesto precursor comprende dicho catión de sacrificio y el mismo anión haluro o calcogenuro que el segundo anión en el segundo compuesto precursor,
 más preferentemente en el que el tercer compuesto precursor es NH_4F , NH_4Cl , NH_4Br o NH_4I ,
 opcionalmente en el que la relación en cantidad (primer compuesto precursor):(segundo compuesto precursor):(tercer compuesto precursor) es de 1:0,9:1 a 1:3:4.
- 15 14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dispositivo semiconductor es un dispositivo optoelectrónico, preferentemente en el que el dispositivo semiconductor es un dispositivo fotovoltaico.
- 20 15. Una composición que comprende:
- (a) un disolvente;
 - (b) NH_4X ;
 - (c) AX ; y
 - (d) BY_2 o MY_4 ;
- 25 en la que
 cada X es independientemente I⁻, Br⁻, Cl⁻ o F⁻;
 A es $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$, $(\text{NR}^2_4)^+$ o $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)^+$, en la que R^1 es un grupo alquilo C_{1-6} sin sustituir y cada R^2 es,
 independientemente, un grupo alquilo C_{1-6} sin sustituir;
- 30 B es Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ge^{2+} o Sn^{2+} ;
 M es Sn^{4+} , Pb^{4+} , Ge^{4+} o Te^{4+} ; y
 Y es un anión de fórmula RCOO^- , en la que R es H o alquilo C_{1-6} sin sustituir.

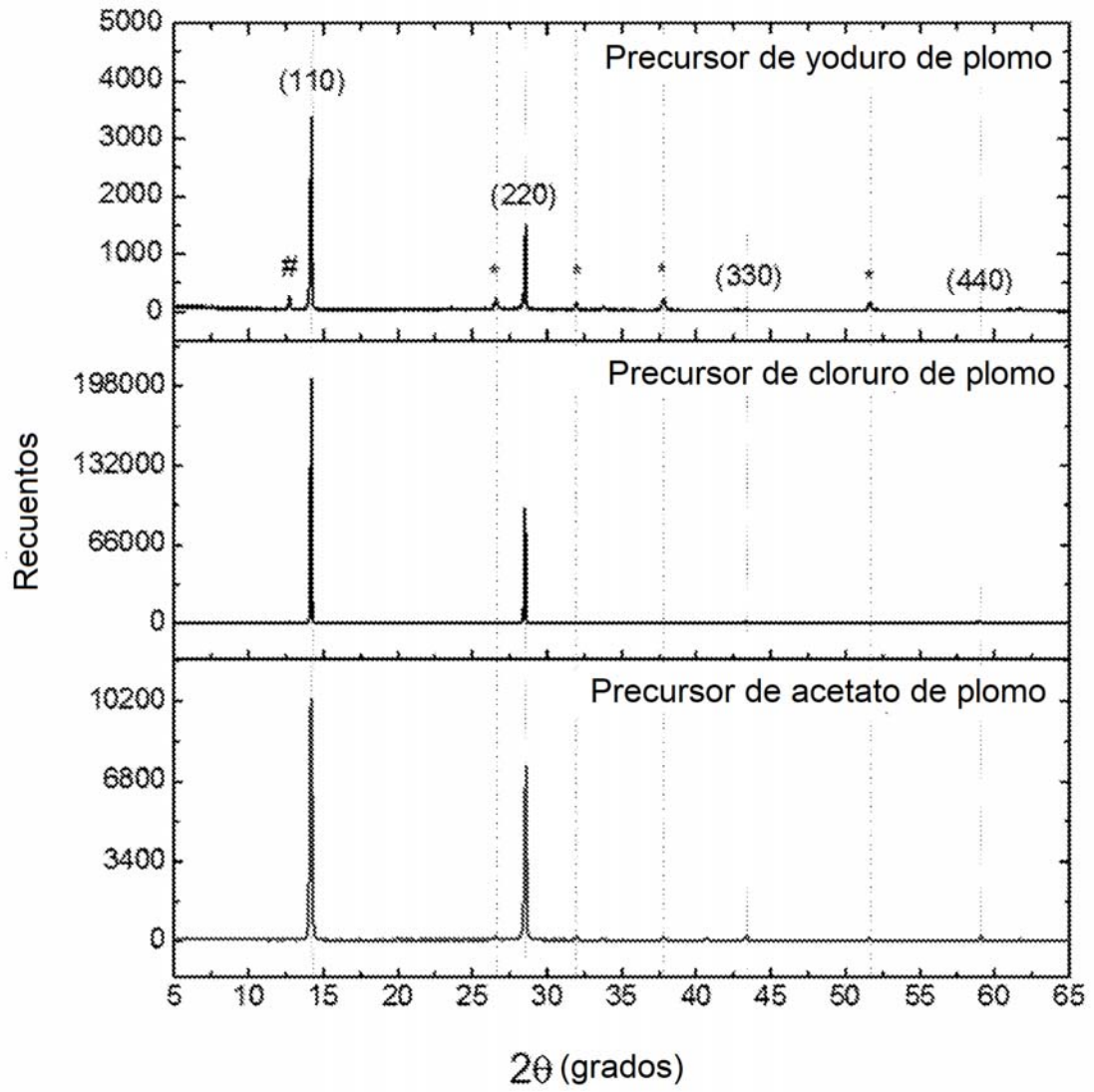


Figura 1

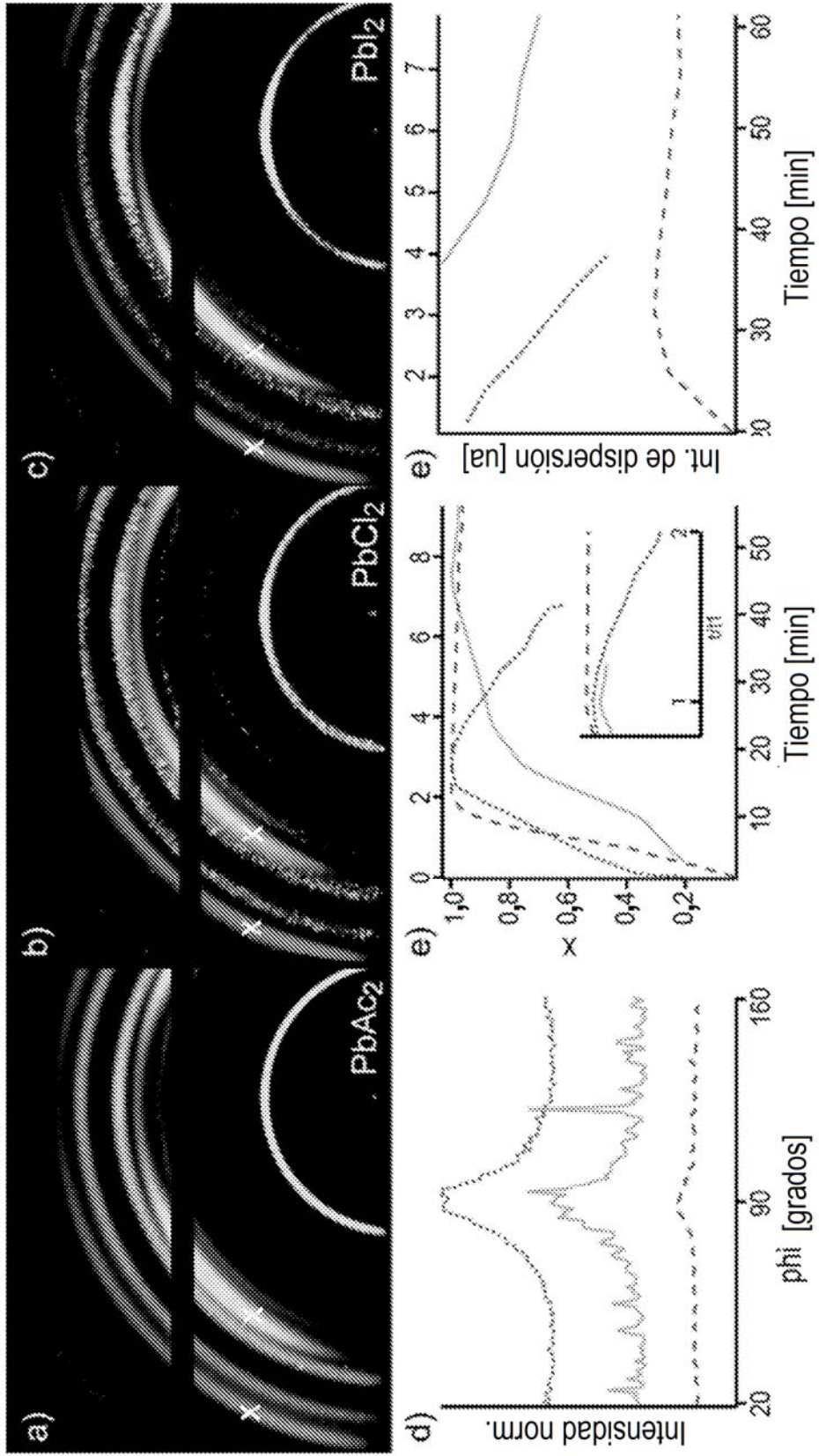


Figura 2

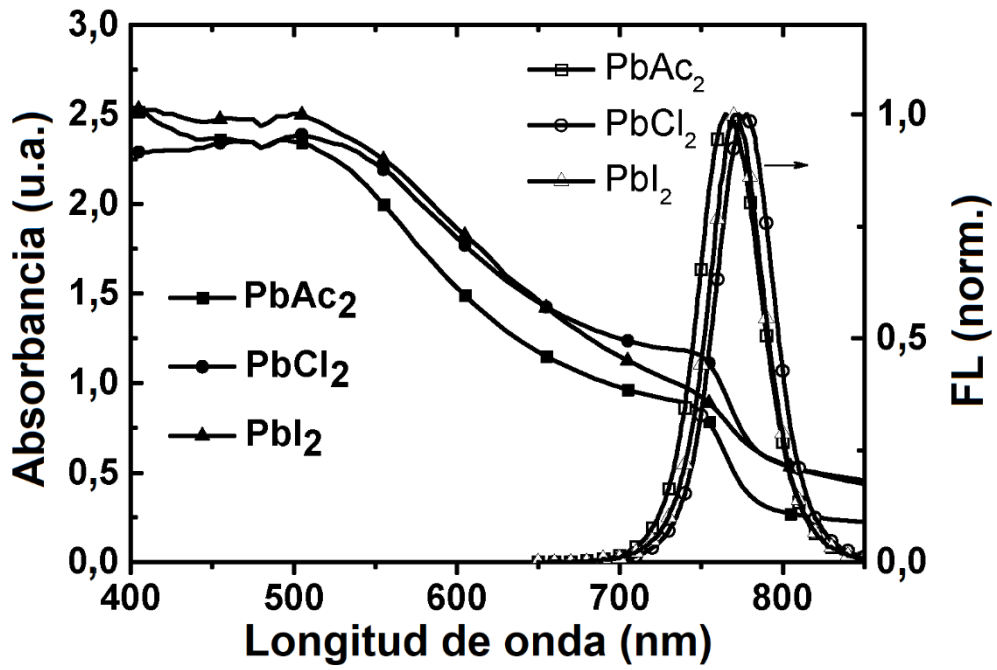


Figura 3

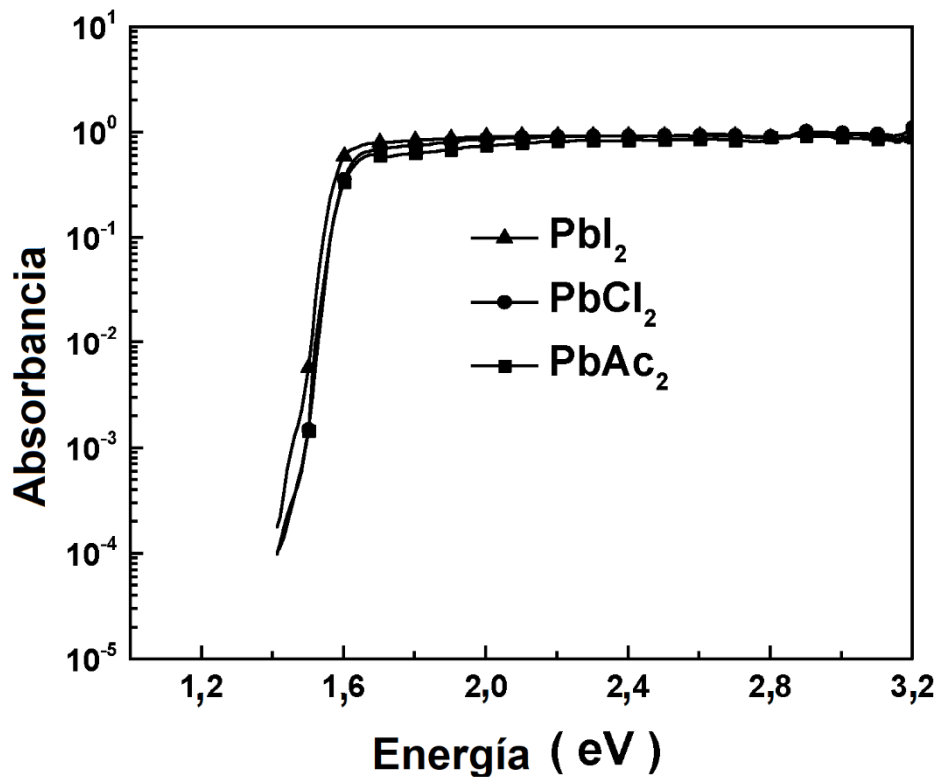


Figura 4

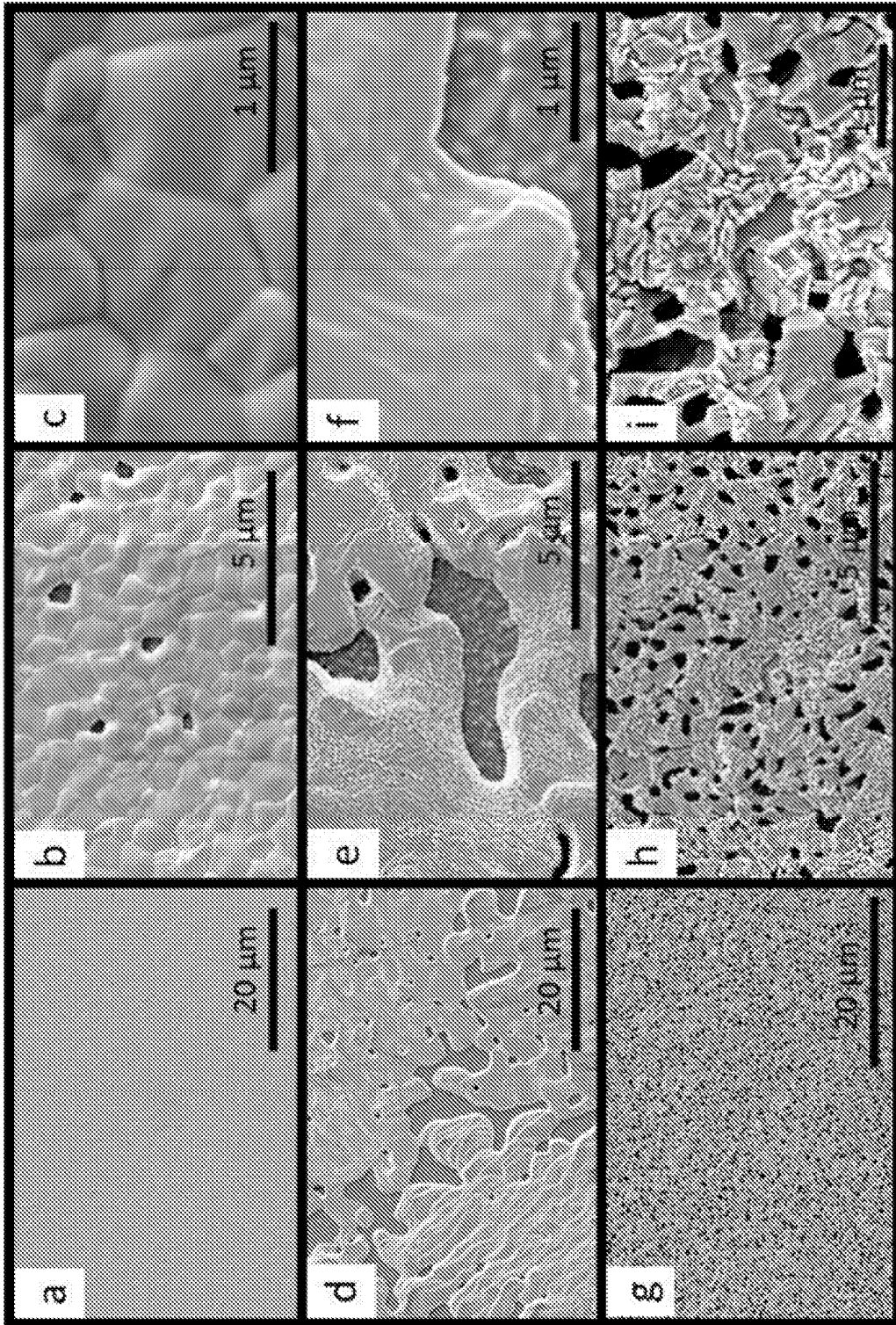


Figura 5

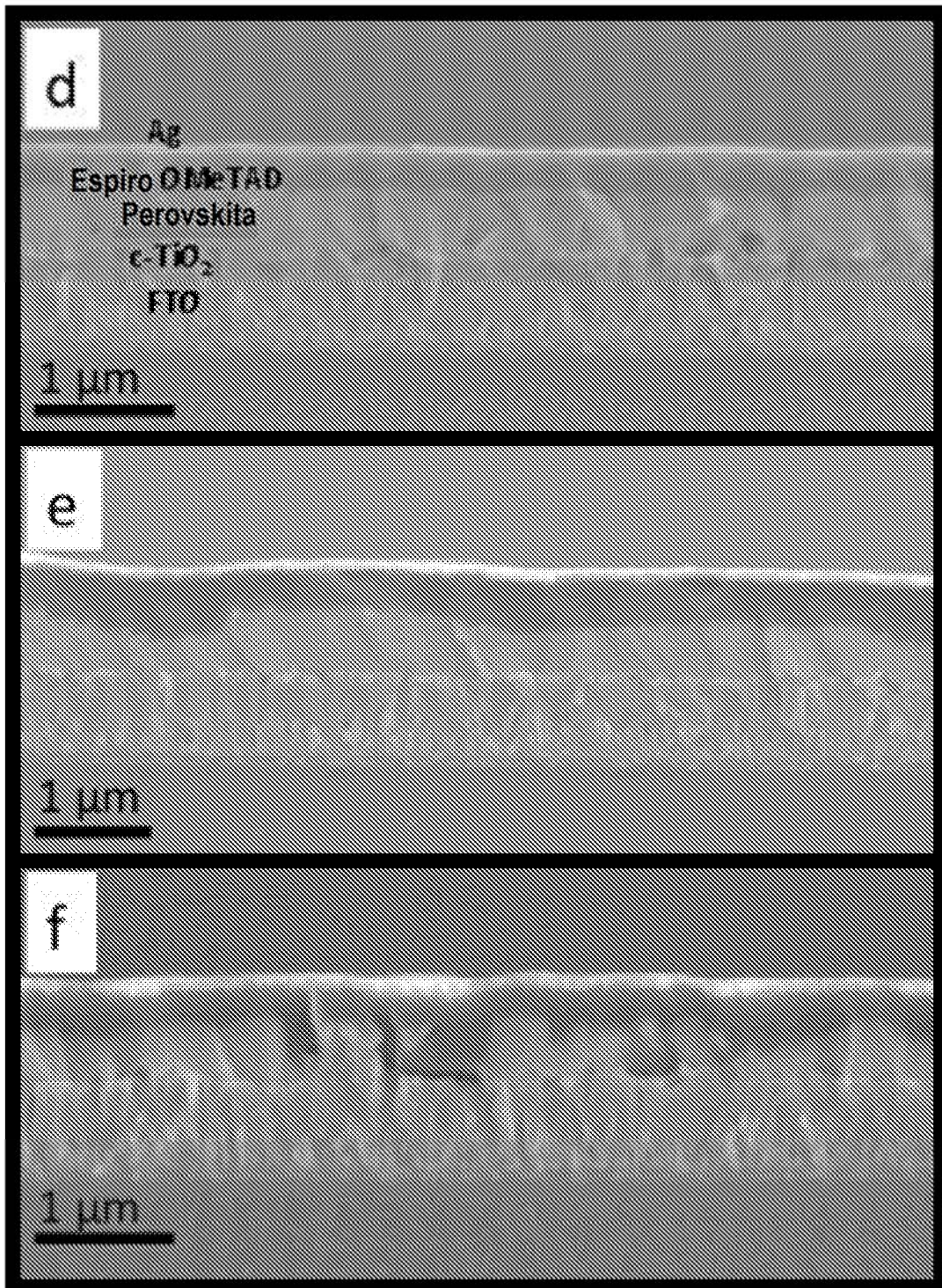


Figura 6

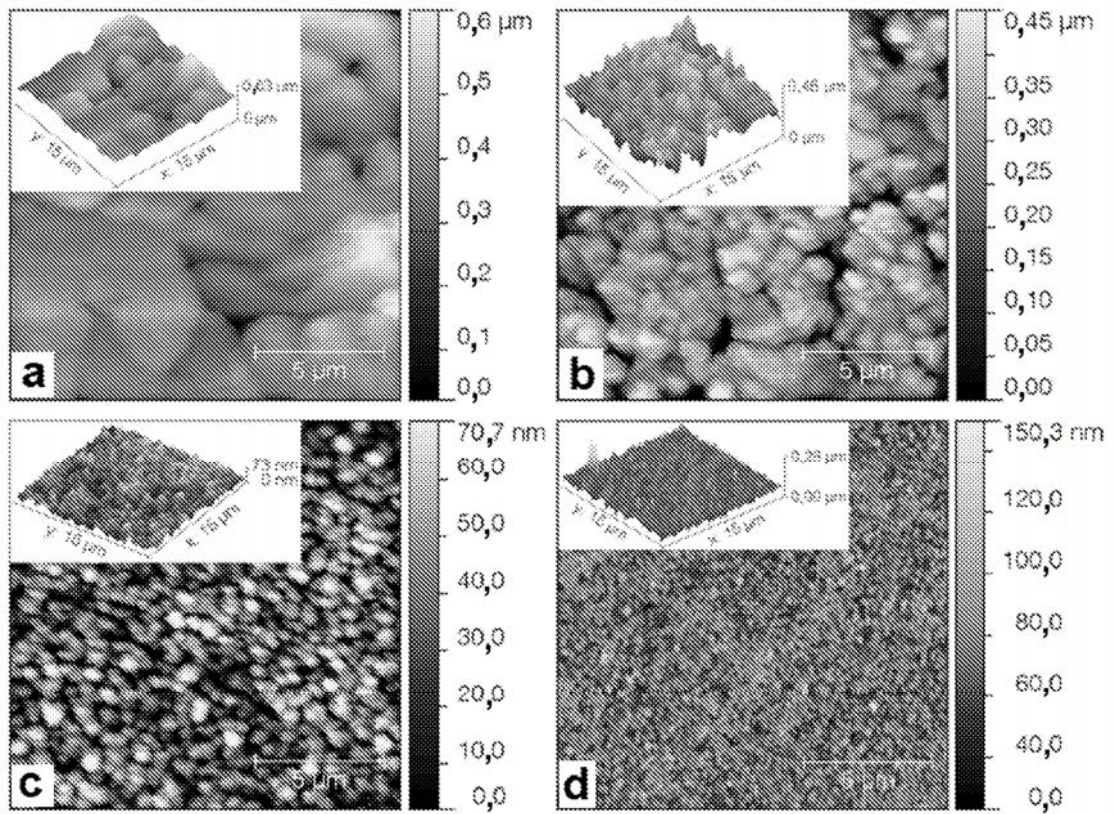


Figura 7

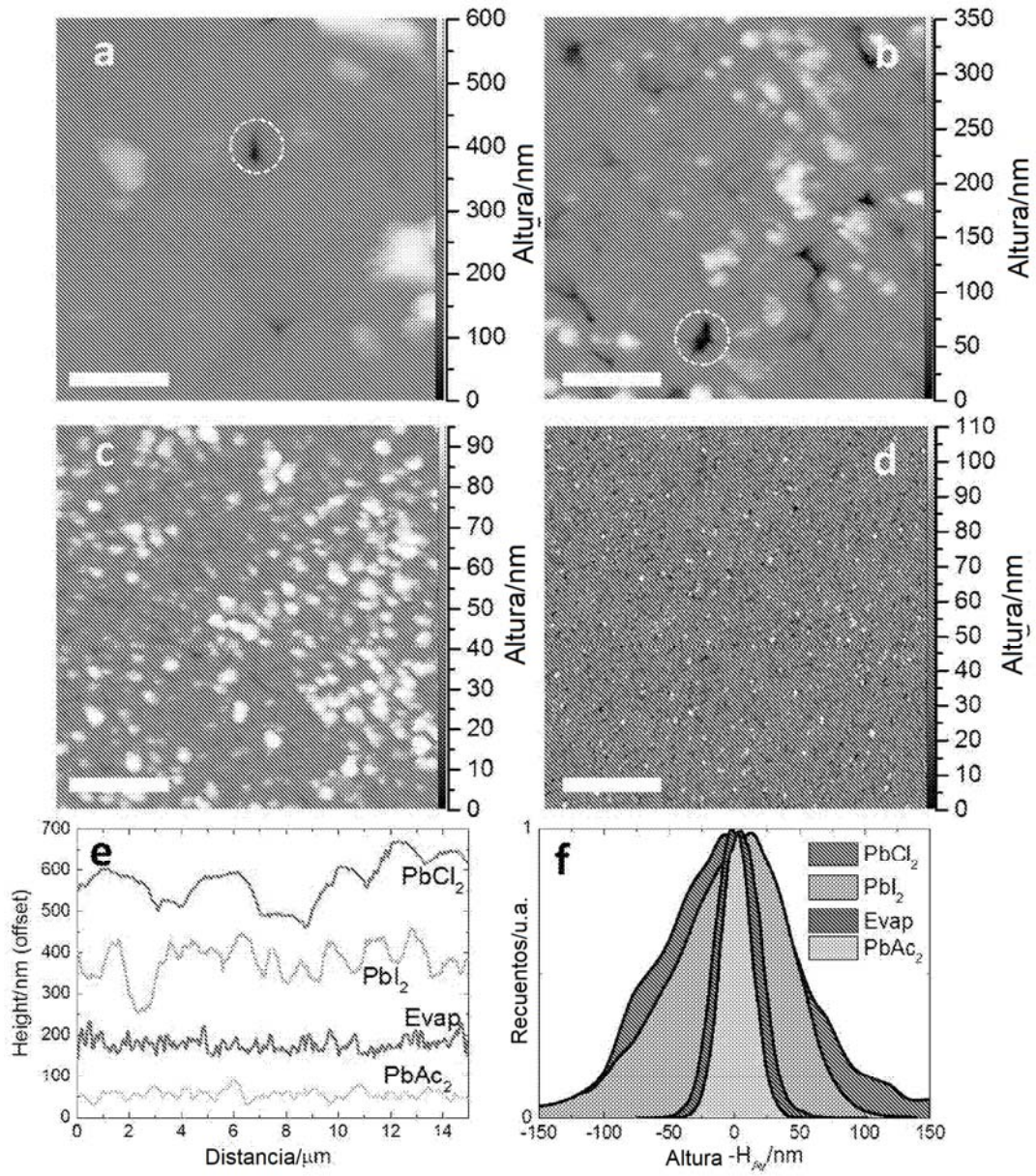


Figura 8

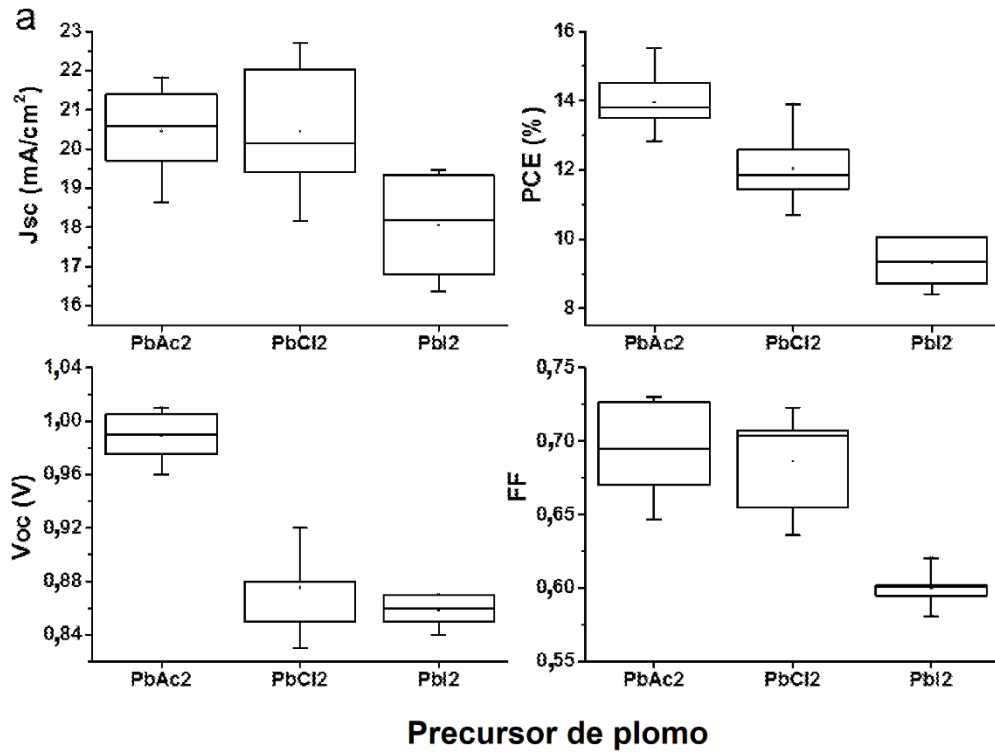


Figura 9

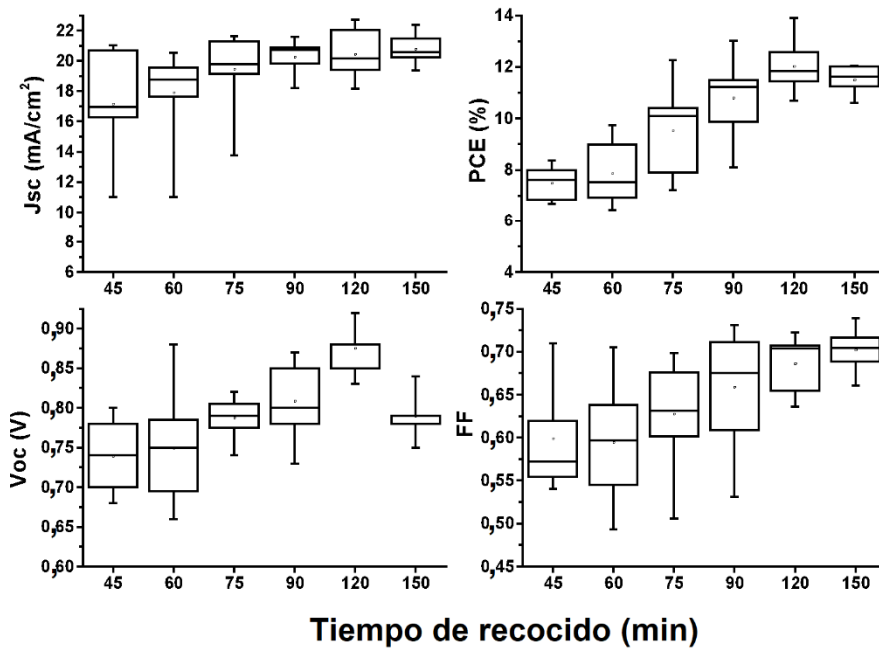


Figura 10

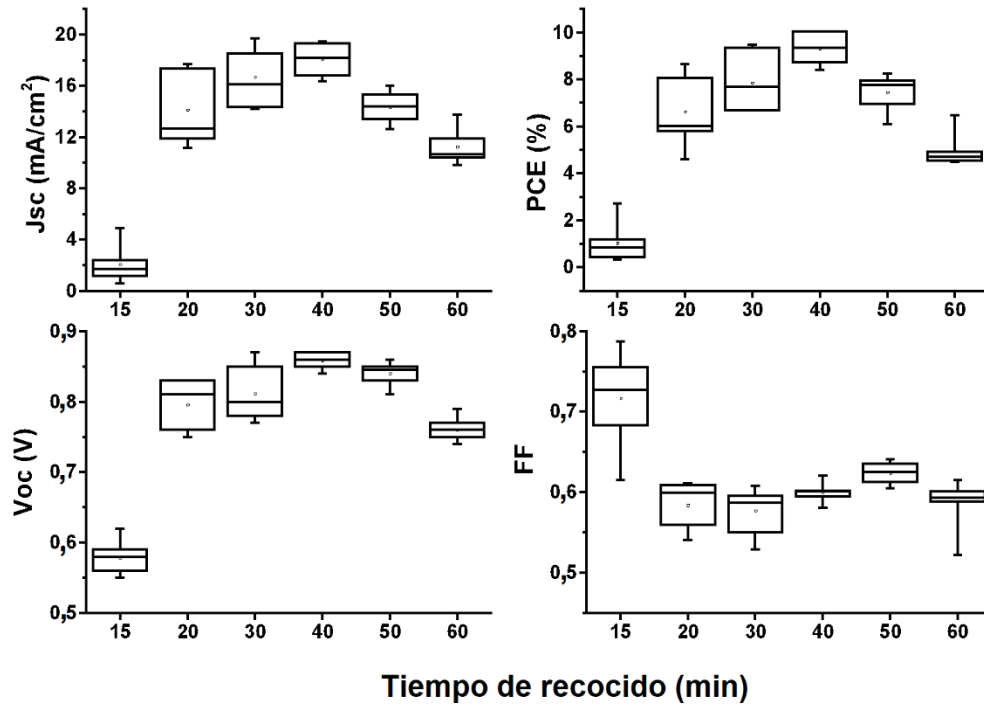


Figura 11

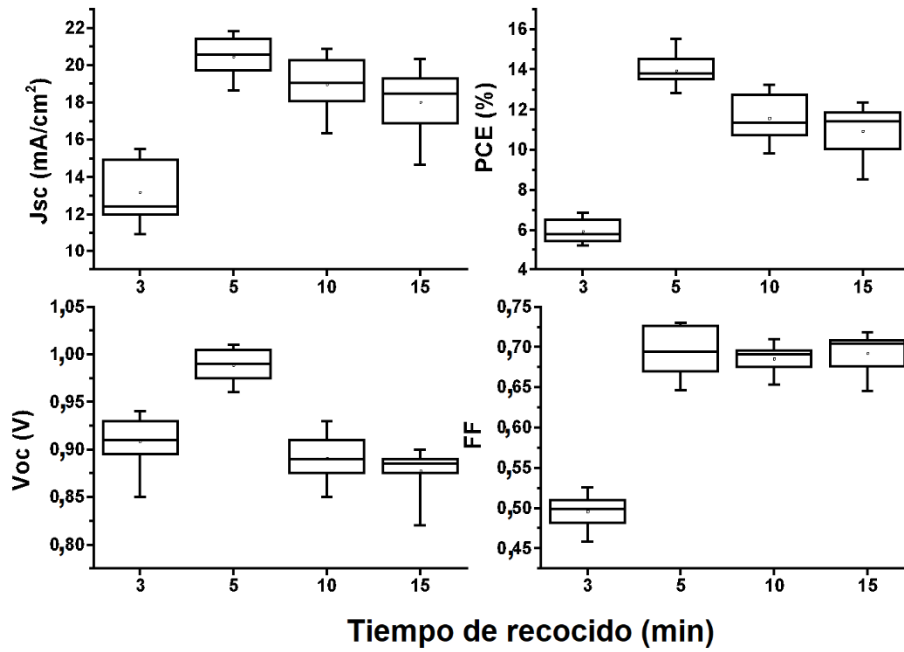


Figura 12

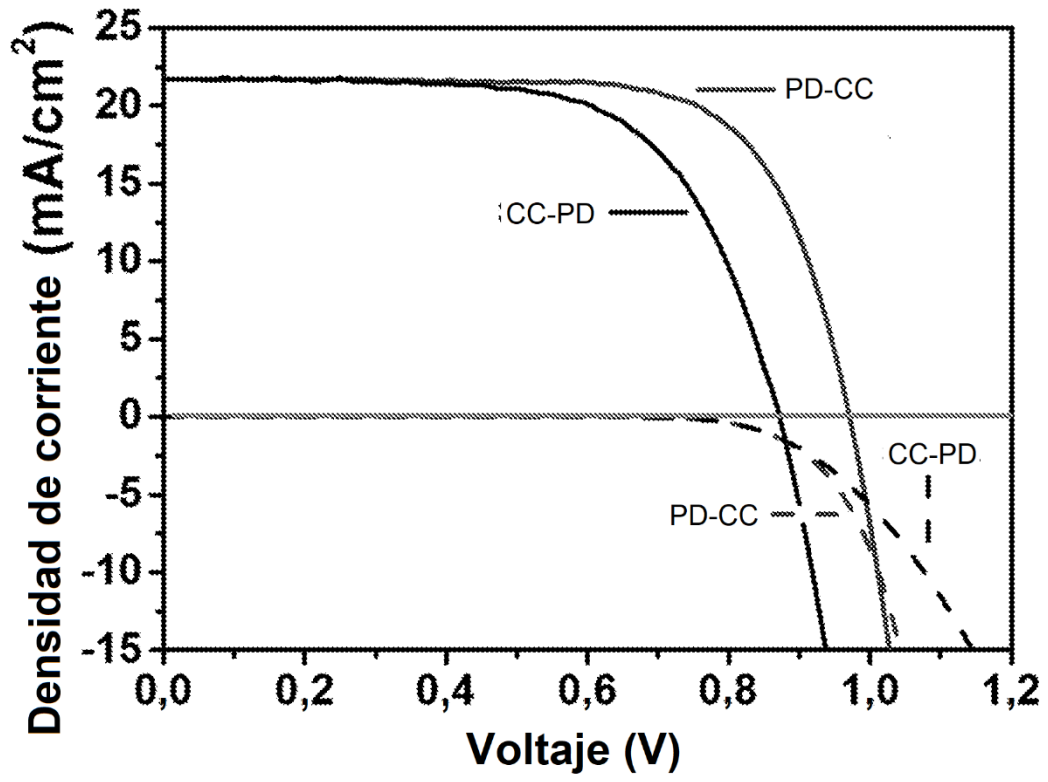


Figura 13

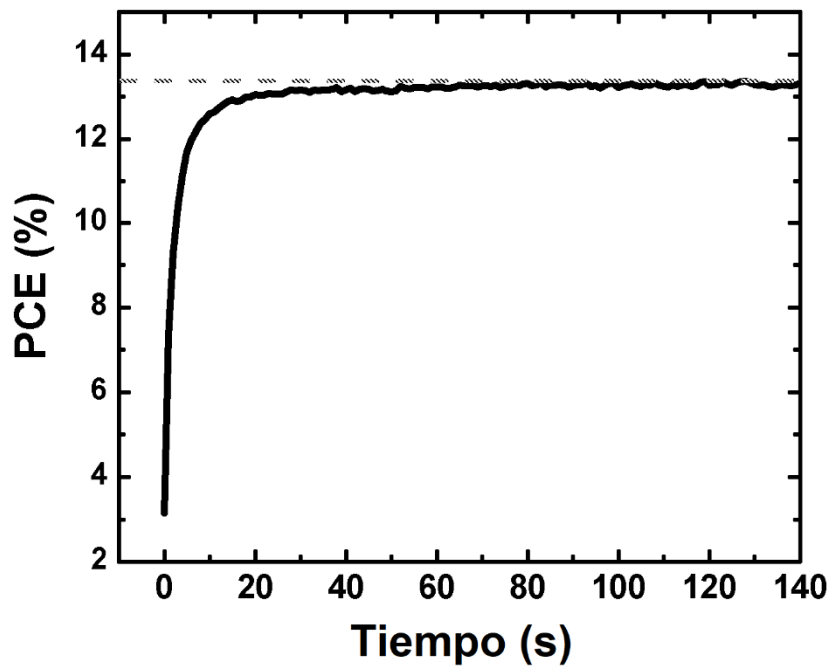


Figura 14

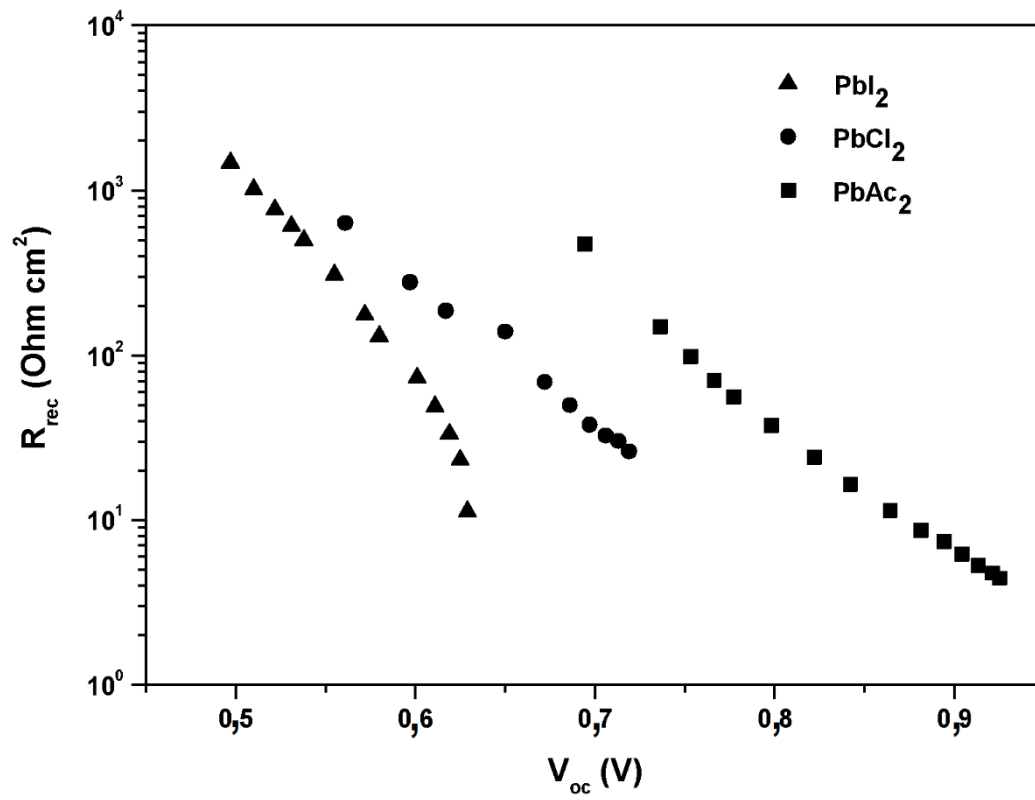


Figura 15

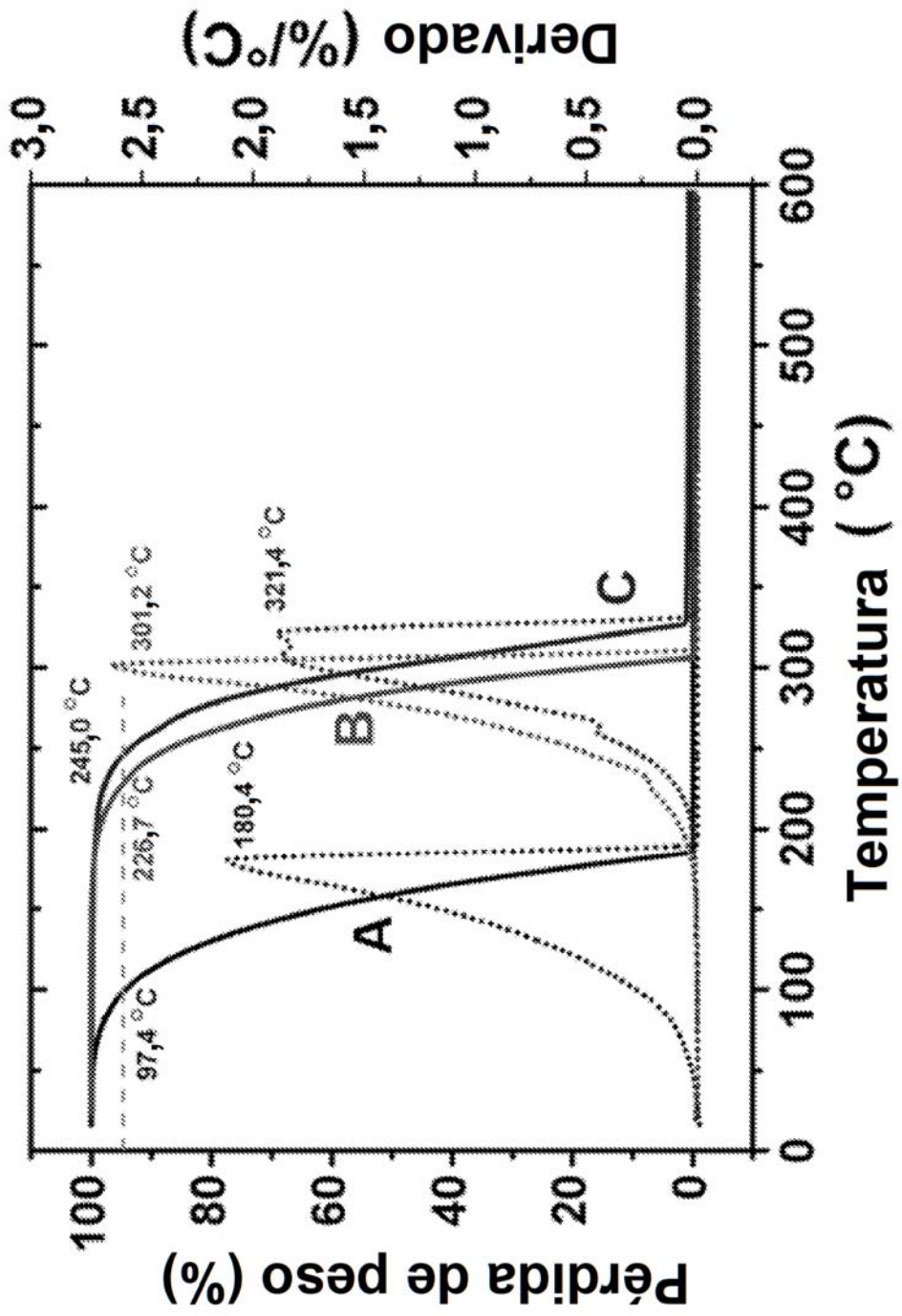


Figura 16

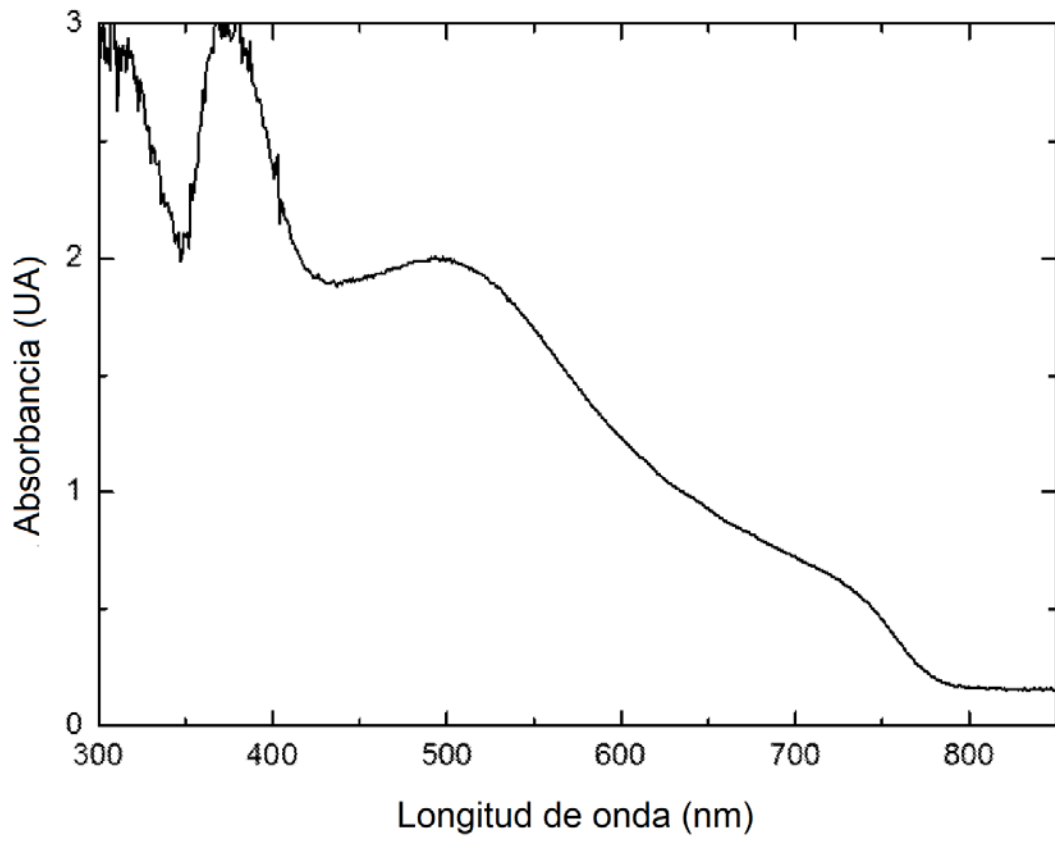


Figura 17

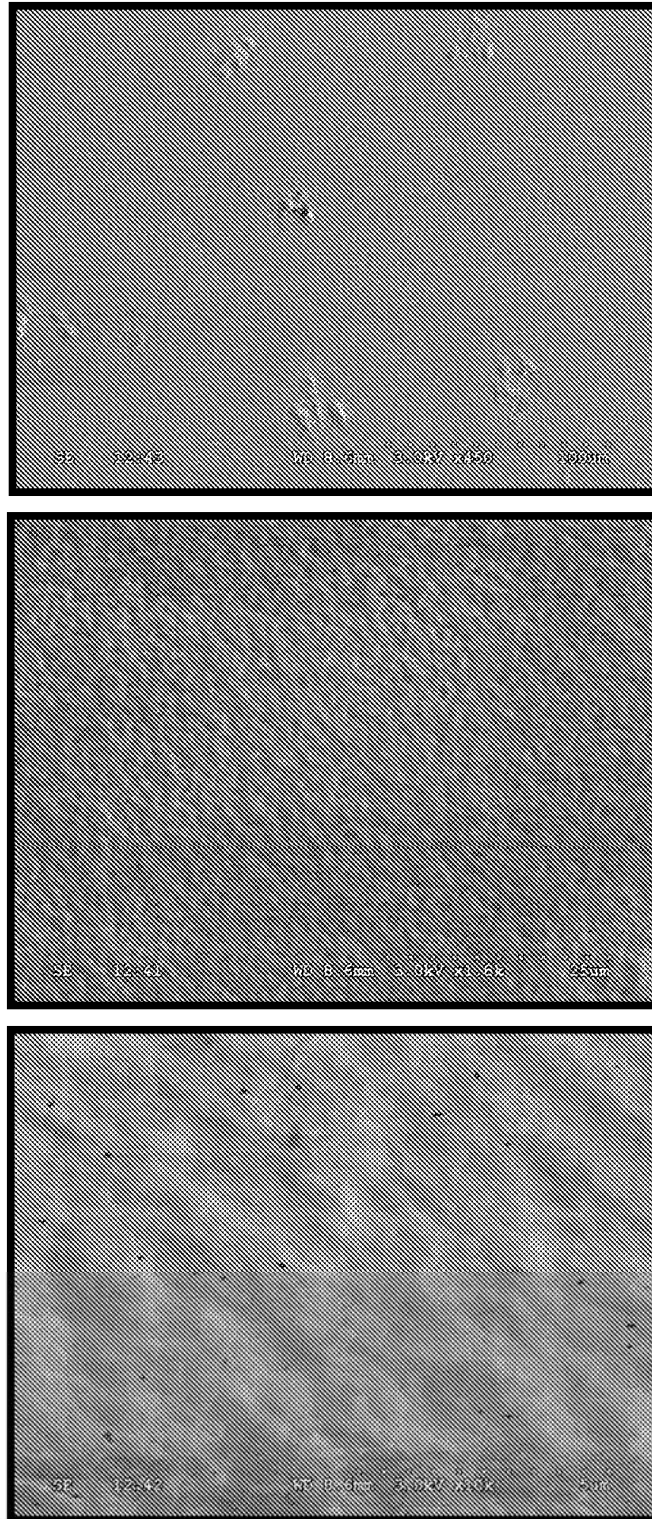


Figura 18