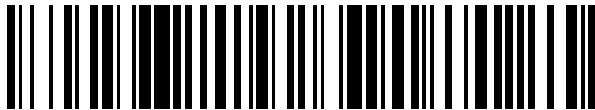


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 955 761**

(21) Número de solicitud: 202330563

(51) Int. Cl.:

H10K 30/00 (2013.01)

H10K 85/50 (2013.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

05.07.2023

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

05.12.2023

(71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD JAUME I DE CASTELLÓN (100.0%)
Av/ De Vicent Sos Baynat, s/n
12071 Castellón de la Plana (Castellón) ES

(72) Inventor/es:

MORA SERÓ, Iván;
SÁNCHEZ DÍAZ, Jesús Alberto y
DAS ADHIKARI, Samrat

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

(54) Título: **MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE PEROVSKITAS ORGÁNICAS-INORGÁNICAS A BASE DE HALURO DE ESTAÑO. PELÍCULAS DELGADAS Y DISPOSITIVOS ASOCIADOS**

(57) Resumen:

Método para la producción de perovskitas orgánicas-inorgánicas a base de haluro de estaño, películas delgadas y dispositivos asociados.

La presente invención pertenece al campo de las perovskitas de haluro de estaño y, más precisamente, a un método novedoso para la síntesis de dichas perovskitas que comprende partir de monóxido de estaño (SnO) como materia prima y un ácido carboxílico tal como ácido acético como disolvente. La invención también se refiere a métodos para generar películas delgadas, recubrimientos, y dispositivos optoelectrónicos a partir de dichas perovskitas sintetizadas.

DESCRIPCIÓN

MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE PEROVSKITAS ORGÁNICAS-INORGÁNICAS A BASE DE HALURO DE ESTAÑO, PELÍCULAS DELGADAS Y DISPOSITIVOS ASOCIADOS

5

Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo de la síntesis de perovskitas a base de estaño, específicamente, a un método para sintetizar perovskitas a base de estaño que comprende partir de monóxido de estaño (SnO) como materia prima y un ácido carboxílico tal como ácido acético como disolvente, y la invención se refiere tanto al método de síntesis de perovskitas a base de estaño, así como a la producción de microcristales, lo cual permite fabricar películas delgadas con propiedades optoelectrónicas a partir de dichas perovskitas de estaño, así como a la fabricación de dispositivos optoelectrónicos asociados.

Antecedentes de la técnica

El uso de perovskitas para la producción de dispositivos optoelectrónicos tales como LEDs (conocidos como PeLED) es actualmente un sector en auge, entre otros factores, por el hecho de que el rendimiento de estos dispositivos en pocos años ha saltado del 8,53 % en eficiencia de fotoconversión (Cho, H. et al. *Science* 2015, 350, 1222-1225), hasta alcanzar un rendimiento de hasta el 23,4 % (Kim, Y. H. et al. *Nature Photonics* 2021, 15, 148–155). Este logro en la mejora del rendimiento es muy considerable y sitúa a los PeLED como dispositivos de alto valor comercial y eficiencia energética.

El futuro desarrollo y comercialización de los PeLEDs requiere que cumplan ciertos criterios o incluso que los mejoren, refiriéndose a propiedades tales como (i) alta eficiencia de fotoconversión, (ii) síntesis a baja temperatura y producibilidad a gran escala, (iii) abundancia terrestre de materias primas inorgánicas y (iv) gran capacidad de ajuste de la emisión de color visible de dichos PeLED. (Li, J. et al. *Nano Energy*, 2021, 80, 105526; Dexin, Y. et al. *Advanced Functional Materials* 2022, 32, 2109495; Du, P. et al. *Frontiers of Optoelectronics* 2020, 13, 235-245; Lanzetta, L. et al. *ACS Energy Letters* 2017, 2 (7), 1662-1668).

Otro criterio a cumplir sería (v) la estabilidad a largo plazo de los dispositivos fabricados

con perovskitas. Sin embargo, las perovskitas de estructura tipo ABX₃ en realidad presentan problemas de estabilidad a largo plazo, por lo que los dispositivos producidos con dichas perovskitas no presentan una adecuada estabilidad a largo plazo. Los problemas en la estabilidad a largo plazo de estas perovskitas se deben a factores como
5 su degradación en ambiente húmedo por su baja energía de formación (Zhang, K. et al Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9, 3795-3799).

Además, no se recomienda el uso de perovskitas a base de plomo (Pb) debido a su toxicidad y posible carcinogenicidad.

10

Teniendo en cuenta todos estos criterios, se ha observado que las perovskitas orgánicas-inorgánicas de estaño (por ejemplo, estaño y yodo) son perovskitas candidatas prometedoras que pueden cumplir con todos estos criterios, permitiendo la producción técnica y económica de dispositivos con propiedades optoelectrónicas a
15 base de perovskitas, como los PeLED (Cheng, Y. H. et al. ACS Applied Materials & Interfaces 2022 14 (20), 22941-22949; Gao, C. et al. ACS Photonics 2020, 7, 1915–1922).

20

Otro problema que se ha encontrado en la síntesis de este tipo de perovskitas en forma de polvo es (vi) la degradación provocada por el agua utilizada durante la síntesis, o la necesidad de lavar con agua para purificar las perovskitas, lo que provoca los mismos problemas de degradación durante el lavado. De hecho, estas perovskitas requieren de purificación para presentar propiedades optoelectrónicas óptimas que permitan su uso adecuado para la fabricación de dispositivos con propiedades optoelectrónicas óptimas.

25

Otro problema más para la síntesis particular de perovskitas de estaño (Sn) y haluro (X), como perovskitas de estaño (Sn) y yodo (I), es el hecho de que los métodos convencionales de síntesis de estas perovskitas suelen partir de la materia prima de haluros de estaño, por ejemplo SnI₂ (desventaja vi), para sintetizar, por ejemplo,
30 perovskitas de estaño que contienen yodo y un catión orgánico como por ejemplo fenetilamonio (Cheng, Y. H. et al. ACS Applied Materials & Interfaces 2022 14 (20), 22941-22949). Sin embargo, los haluros de estaño tales como SnI₂ son inherentemente complejos de sintetizar y, por lo tanto, son una materia prima de alto costo y consumidora de energía.

35

Para superar los anteriores inconvenientes i-vi) del estado de la técnica, la presente invención presenta un método alternativo para la síntesis de perovskitas orgánicas-

inorgánicas de estaño (Sn) y haluros (por ejemplo, yodo I), lo que presenta ventajas tanto en el propio método de síntesis como en las perovskitas finalmente sintetizadas.

Resumen de la invención

5

La presente invención describe un método para la síntesis de perovskitas orgánicas-inorgánicas de estaño (Sn) y haluro (Cl, Br y/o I). Más particularmente, describe un método de síntesis en solución en el que se mezclan los siguientes compuestos: i. monóxido de estaño (SnO) como precursor de estaño; ii. al menos un haluro de hidrógeno (HX, en donde X puede ser Cl, Br o I) como fuente de haluro; iii. al menos un ácido carboxílico con una longitud de cadena de carbono de 1 a 4 átomos de carbono como disolvente; y, opcionalmente, al menos un ácido fosforoso, por ejemplo, ácido hipofosforoso.

10 15 Por tanto, el método se basa en la mezcla de al menos estos 3 o 4 compuestos, y su reacción a alta temperatura con un quinto reactivo que es un compuesto orgánico que se incorporará a la estructura de la perovskita por reacción química, preferiblemente fenetilamina (PEA), fenetilamina sustituida en el anillo por al menos un grupo halógeno, y/o compuesto orgánico o sal de formamidinio (FA).

20

Finalmente, la mezcla de la solución resultante se enfriá, después de lo cual la solución también se puede filtrar, lavar y secar para obtener microcristales sólidos y secos o polvo de las perovskitas orgánicas-inorgánicas a base de haluro de estaño antes mencionadas. Estas perovskitas de haluro de estaño son de alta pureza, alta calidad, y 25 son estables en condiciones ambientales.

Además, la invención también contempla la generación de películas delgadas o recubrimientos a partir de dichas perovskitas orgánicas-inorgánicas de estaño y haluro previamente sintetizadas. La generación de películas delgadas sobre sustratos se basa 30 en disolver las perovskitas previamente sintetizadas en un disolvente adecuado como dimetilformamida (DMF) y/o dimetilsulfóxido (DMSO), la deposición de dicha solución sobre un sustrato o superficie sobre la que se va a formar la película delgada o el recubrimiento, y al menos una etapa de calentamiento consecutivo. Las películas delgadas resultantes se generan o depositan sobre sustratos y presentan propiedades 35 optoelectrónicas que son útiles para la generación de dispositivos con propiedades optoelectrónicas, como los LEDs a base de perovskita (PeLED). LEDs se refiere a diodos emisores de luz.

Las películas delgadas se definen según la invención como películas con grosos de 80 a 250 nanómetros, preferiblemente dentro del intervalo de 80 a 90 nanómetros para aplicaciones en LEDs y preferiblemente dentro del intervalo de 200 a 250 nanómetros

- 5 para aplicaciones en células solares. El grosor fue medido midiendo la sección transversal de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM). Sin embargo, se pueden producir películas más gruesas. El grosor de las películas se puede variar y controlar cambiando la concentración de la solución precursora y los parámetros de la técnica de deposición (por ejemplo, la velocidad de giro en el caso de recubrimiento por 10 centrifugación, la velocidad de recubrimiento en el caso de la técnica de recubrimiento por ranura/cuchilla, y la distancia entre gotas en el caso de impresión por inyección de tinta).

Por tanto, el uso de las perovskitas sintetizadas de acuerdo con el método de la 15 invención para la fabricación de todo tipo de dispositivos optoelectrónicos, como PeLEDs, también está contemplado por la presente invención.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un método para la síntesis de perovskitas orgánicas-inorgánicas a base de haluro de estaño, que comprende las 20 etapas de:

- a. mezclar al menos un haluro de hidrógeno como fuente de haluro, al menos un ácido carboxílico líquido con una longitud de cadena de carbono de 1 a 4 átomos de carbono como disolvente, y monóxido de estaño como precursor de estaño,
 - b. agregar a la mezcla del paso(a) al menos un compuesto orgánico como precursor orgánico seleccionado de entre fenetilamina, fenetilamina sustituida en el anillo por al menos un grupo halógeno, sal de formamidinio y cualquier combinación de los mismos, y calentar la mezcla final a una temperatura de 100-140 °C durante un tiempo de 5-60 minutos, más preferiblemente a 135 °C durante 15 minutos,
 - c. enfriar la mezcla obtenida en el paso (b) hasta una temperatura de al menos 99-30 15 °C, y
 - d. filtrar la mezcla obtenida en el paso (c), lavar la fracción sólida y secar la fracción sólida lavada, obteniendo así perovskitas orgánico-inorgánicas a base de haluro de estaño secas y sólidas.
- 35 En el caso particular de la síntesis de perovskitas de haluro de estaño que comprenden fenetilamonio como catión orgánico, como 4-fluorofenetilamonio (4FPEA), por ejemplo, para la obtención de la perovskita $(4\text{FPEA})_2\text{SnI}_4$, el paso c) antes mencionado

comprende enfriar hasta una temperatura de 30-15 °C.

El haluro de hidrógeno tiene la fórmula HX, donde X puede ser Cl, Br y/o I. El haluro de hidrógeno (HX) utilizado en el paso (a) puede ser cualquier haluro de hidrógeno o su

5 combinación, y una de sus funciones es proporcionar uno o más halógenos que formarán parte de la estructura final de la perovskita basada en haluro de estaño sintetizada de acuerdo con la invención. Para la síntesis de perovskitas que contienen un solo halógeno, se prefiere el yoduro de hidrógeno (HI) que conduce a la síntesis de perovskitas de estaño-yodo, como, por ejemplo, (4FPEA)₂SnI₄. Para la síntesis de 10 perovskitas que contienen una combinación de halógenos, se prefiere una combinación de yoduro de hidrógeno (HI) y bromuro de hidrógeno (HBr), preferiblemente una mezcla de HI/HBr, que conduce a la síntesis de perovskitas de estaño-yodo-bromuro, como, por ejemplo, (4FPEA)₂Sn(I/Br)₄. Nótese que 4FPEA se refiere al ion orgánico 4-fluorofenetilamonio.

15

Por lo tanto, en una realización preferida, al menos un haluro de hidrógeno es HI, o una combinación de HI y HBr.

El ácido carboxílico del paso (a) puede usarse como componente principal de la

20 solución, utilizándose por tanto como el solvente en el cual se disolverá la mezcla y tendrá lugar la síntesis por reacción química de la perovskita de haluro de estaño de acuerdo con la invención. El ácido carboxílico puede ser cualquier ácido carboxílico conocido en el estado de la técnica, particularmente ácidos mono, di o tricarboxílicos de cualquier longitud de cadenas de carbono, preferiblemente un ácido monocarboxílico 25 que sea líquido a temperatura ambiente o cercana a esta, tal como ácidos carboxílicos.

El ácido carboxílico puede comprender una cadena de carbonos de una longitud de uno a cuatro átomos (C1-C4). El ácido carboxílico es aún más preferiblemente ácido acético (AcOH) que no es peligroso. Sorprendentemente se descubrió que el uso de un ácido carboxílico (como el ácido acético) como solvente evita la hidrólisis de iones Sn²⁺ del

30 monóxido de estaño, formando un complejo con los cationes de Sn²⁺. Estos cationes de Sn²⁺ son necesarios para la síntesis de las perovskitas de haluro de estaño, por lo tanto, conducen a su síntesis más eficiente y a una mayor estabilidad después de sintetizarse.

Además, también se descubrió, sorprendentemente, que con el uso de un ácido carboxílico como disolvente (como el ácido acético), es posible usar disolventes no 35 polares para lavar las perovskitas sintetizadas, lo cual ayuda a eliminar el exceso de solventes y disolver los halógenos (por ejemplo, yodo). Estos disolventes no polares (por ejemplo, hexano) no interfieren con la perovskita y su estabilidad, evitando así su

degradación y mejorando su estabilidad. Esto permite no utilizar agua en absoluto durante el lavado, agua que es un disolvente que provoca la degradación de las perovskitas. A su vez, esto permite el almacenamiento de los microcristales durante mucho tiempo (por ejemplo, en condiciones ambientales o en una atmósfera inerte) para

5 su uso cuando se requiera. Por lo tanto, la principal ventaja del uso de un ácido carboxílico como disolvente es que la perovskita sintetizada puede sintetizarse y lavarse sin degradación, y almacenarse con estabilidad para que pueda usarse para la fabricación de películas o dispositivos optoelectrónicos en cualquier momento.

10 Por lo tanto, el uso de un ácido carboxílico (como el ácido acético) es ventajoso, en contraste con el agua o una solución del haluro de halógeno HX que provoca la oxidación de especies químicas importantes como Sn^{2+} y aniones halógenos X^- (por ejemplo, I^-), y dificultan la purificación de la perovskita sintetizada. Además, al usar ácido carboxílico no es necesario lavar la perovskita con agua, lo que inevitablemente degrada
15 la perovskita.

Considerándolo todo, el uso de un ácido carboxílico (por ejemplo, ácido acético) como disolvente, para el método de síntesis de la presente invención, proporciona las siguientes ventajas: (i) un uso más eficiente de los precursores durante el método de
20 síntesis de la perovskita de haluro de estaño, (ii) síntesis sin agua (o casi sin agua) y lavado sin agua de los cristales de perovskita sintetizados, (iii) minimiza la oxidación del Sn^{2+} que se requiere tanto para la síntesis de la perovskita como para su estabilidad a largo plazo, iv) reduce el uso del precursor HX, que también contiene agua con sus problemas de degradación, v) mayor estabilidad de las perovskitas sintetizadas, incluso
25 en condiciones ambientales, lo que permite su almacenamiento sin degradación o con una degradación mucho menor. En resumen, estas ventajas se refieren a mejoras en el método de síntesis, purificación y estabilidad de las perovskitas sintetizadas de acuerdo con el método de la presente invención.

30 En una realización preferida, el ácido carboxílico está presente en la mezcla en un 50-95 % en peso, más preferiblemente en un 84-85 % en peso, en comparación con el porcentaje en peso de los restantes componentes de la mezcla de la etapa (b).

De este modo, en otra realización preferida, el al menos un ácido carboxílico es ácido
35 acético.

En otra realización, la etapa de mezcla a) comprende mezclar, en atmósfera inerte,

como Ar o N₂, preferiblemente una atmósfera de N₂. Esto permite asegurar que el estaño (Sn²⁺) y los iones de halógeno (X⁻) permanezcan en sus formas disueltas, lo que optimiza la eficiencia de las reacciones de síntesis y el uso de los precursores.

- 5 Adicionalmente, la etapa de mezcla a) puede comprender mezclar bajo agitación, por ejemplo, a 1200-1500 rpm y a una temperatura de 70-140 °C, preferiblemente 100-140 °C, durante al menos 5-60 minutos, por ejemplo, a 100 °C durante 20 minutos.

El uso de monóxido de estaño (SnO) como precursor de estaño para sintetizar perovskitas de haluro de estaño de acuerdo con la presente invención es particularmente ventajoso, porque es un precursor de estaño barato y fácil de sintetizar. En contraste, los métodos convencionales para la síntesis de perovskitas de estaño utilizan precursores de estaño más difíciles de sintetizar y más costosos, generalmente precursores de haluros de estaño como el yoduro de estaño (SnI₂), que requieren un procedimiento de síntesis sofisticado y que consume mucha energía, lo que los hace mucho más caros que el SnO.

En otra realización preferida del método de la invención, en la etapa de mezcla a) se añade el monóxido de estaño como último reactivo, después de haber mezclado al menos haluro de hidrógeno y al menos un ácido carboxílico líquido como disolvente, y después se lleva a cabo una etapa de calentamiento adicional a) a una temperatura de 100-140 °C durante al menos 15-60 minutos, preferiblemente durante 20 minutos.

En otra realización, la etapa de mezcla a) comprende agregar adicionalmente un ácido fosforoso como reductor, preferiblemente ácido hipofosforoso (H₃PO₂). Se ha observado que la adición de un ácido fosforoso a la solución de la etapa a) minimiza la oxidación del haluro disuelto (por ejemplo, yoduro, I⁻), por lo tanto, manteniendo el ion de haluro en un estado reducido y en solución, lo que asegura su disponibilidad en la solución para la próxima síntesis de la perovskita de haluro de estaño, mejorando la eficiencia de la reacción de síntesis. Esto también da como resultado un uso más eficiente del precursor de haluro de hidrógeno, ya que son esos iones de haluro disueltos en forma reducida los que tendrán lugar en la reacción de síntesis y terminarán como parte de la estructura de la perovskita de haluro de estaño finalmente sintetizada.

- 35 La etapa (b) puede realizarse con o sin agitación.

El compuesto orgánico de la etapa (b) comprende un precursor catiónico orgánico que

se va a incorporar a la estructura final de la perovskita de haluro de estaño finalmente sintetizada de acuerdo con la invención. El propósito de usar este/estos compuestos orgánicos es usarlos como precursores para proporcionar dichos cationes orgánicos a la perovskita de haluro de estaño finalmente sintetizada. De hecho, dependiendo de los 5 compuestos orgánicos utilizados, se pueden sintetizar diferentes tipos de perovskitas de haluro de estaño de diferente estructura de acuerdo con el método de la invención. En esta invención se prefieren compuestos orgánicos que comprenden grupos funcionales "amina" o "amidina". Incluso más preferidos son los reactivos como precursores orgánicos seleccionados de fenetilamina (PEA), fenetilamina sustituida en el anillo por 10 al menos un grupo halógeno, compuestos orgánicos de formamidinio, sales de formamidinio y cualquier combinación de los mismos.

La "fenetilamina sustituida en el anillo por al menos un grupo halógeno" se selecciona de 2-fluorofenetilamina, 2-clorofenetilamina, 2-bromofenetilamina, 3-fluorofenetilamina, 15 3-clorofenetilamina, 3-bromofenetilamina, 4-fluorofenetilamina, 4-clorofenetilamina, 4-bromofenetilamina, 2,3,4,5,6-pentafluorofenetilamina y cualquier combinación de los mismos.

De hecho, se descubrió sorprendentemente, que la fenetilamina, los compuestos de 20 fenetilamina sustituida en el anillo y las sales de formamidinio que no contienen halógeno, y que por ello son precursores más baratos y más fáciles de sintetizar que los correspondientes haluros orgánicos que comprenden estos cationes orgánicos (como los yoduros con estos cationes orgánicos), también son eficaces para la síntesis de las perovskitas de haluro de estaño de acuerdo con la invención. Además, se descubrió que 25 la amina orgánica 4FPEA es particularmente preferida porque proporciona una estabilidad ambiental mejorada de la perovskita finalmente sintetizada, incluso después de varios días o semanas de autoalmacenamiento en condiciones ambientales (sin necesidad de atmósfera inerte).

30 En otra realización preferida, el compuesto orgánico de la etapa b) se selecciona de fenetilamina, 4-fluoro fenetilamina (4FPEA), acetato de formamidinio, yoduro de formamidinio, y cualquier combinación de los mismos.

En una realización particular, el compuesto orgánico es fenetilamina (PEA) y/o 4-fluoro 35 fenetilamina (4FPEA).

En otra realización específica, el compuesto orgánico es acetato de formamidinio (FAAc)

y/o yoduro de formamidinio (FAI).

En otra realización más particular, el compuesto orgánico es la combinación de acetato de formamidinio (FAAc) y 4-fluoro fenetilamina (4FPEA).

5

Con este método de síntesis de la presente invención, se puede preparar una amplia variedad de perovskitas orgánicas-inorgánicas de haluro de estaño. Se pueden sintetizar perovskitas de todas las dimensiones de acuerdo con el presente método, incluyendo perovskitas tridimensionales, perovskitas quasi-bidimensionales, o 10 perovskitas en capas bidimensionales.

Algunas de las estructuras de perovskita que se pueden obtener en función de los diferentes reactivos orgánicos utilizados durante la síntesis se explicarán con más detalle como ejemplos no limitativos de tales estructuras, de la siguiente manera:

15

1) Cuando el reactivo orgánico es al menos un compuesto que comprende la sal orgánica de formamidinio, como, por ejemplo, acetato de formamidinio (FAAc), se sintetizan perovskitas del tipo FASnX_3 , como, por ejemplo, FASnI_3 cuando se usa yodo como haluro.

20

2) Cuando el reactivo orgánico es al menos un compuesto que comprende el compuesto orgánico de fenetilamina, como, por ejemplo, 4-fluoro-fenetilamina (4FPEA), se sintetizan perovskitas del tipo $(\text{4FPEA})_2\text{SnX}_4$, como, por ejemplo, $(\text{4FPEA})_2\text{SnI}_4$ cuando se usa yodo como haluro, o $(\text{4FPEA})_2\text{Sn(I/Br)}_4$ cuando se usa más de un haluro, en concreto, yodo y bromo.

25

3) Cuando los uno o más reactivos orgánicos comprenden ambos compuestos orgánicos, en concreto, fenetilamina y formamidinio, como, por ejemplo, el uso de reactivos orgánicos 4-fluoro-fenetilamina (4FPEA) y acetato de formamidinio (FAAc) para la reacción de síntesis, se sintetizan perovskitas del tipo $(\text{4FPEA})_2\text{FA}_{n-1}\text{Sn}_n\text{X}_{3n+1}$, como, por ejemplo, $(\text{4FPEA})_2\text{FA}_{n-1}\text{Sn}_n\text{I}_{3n+1}$ cuando se usa yodo como haluro.

30

Por tanto, el tipo de perovskita a sintetizar de acuerdo con la presente invención se puede adaptar de acuerdo con los uno o más haluros de hidrógeno (por ejemplo, HI) o los uno o más reactivos orgánicos (por ejemplo, 4FPEA y/o FAAC) utilizados como 35 precursores.

En una realización más preferida del método de la presente invención, las perovskitas

orgánicas-inorgánicas a base de haluro de estaño que tienen la siguiente fórmula (I) o (II):



- 5 en donde: cada X se selecciona independientemente de átomos de haluro, y A' y A son independientemente un catión orgánico seleccionado de fenetilamonio, fenetilamonio sustituido en el anillo por al menos un grupo halógeno, formamidinio y cualquier combinación de los mismos; y n es 1 o 2.
- 10 Más preferiblemente, la perovskita orgánico-inorgánica a base de haluro de estaño se selecciona de $(4\text{FPEA})_2\text{SnI}_4$, FASnI_3 , $(4\text{FPEA})_2\text{FASn}_2\text{I}_7$ y fase mixta $(4\text{FPEA})_2\text{SnI}_4/(4\text{FPEA})_2\text{FASn}_2\text{I}_7$.
- 15 El lavado de la etapa (d) se puede realizar utilizando un disolvente orgánico, como el hexano, y puede repetirse muchas veces. Como ejemplo no limitativo, se observó que, repitiendo el lavado con hexano hasta 3 veces, antes de secarse, aumentó considerablemente la pureza del polvo y los microcristales de perovskita de haluro de estaño obtenidos.
- 20 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un método para la síntesis de películas delgadas a partir de perovskitas orgánicas-inorgánicas a base de haluro de estaño sobre un sustrato, que comprende las etapas (a) a (d) del método utilizado para sintetizar las perovskitas, en el que, después de la etapa (d), se llevan a cabo las siguientes etapas:
- 25 e. disolver la perovskita sintetizada de la etapa (d) en dimetilformamida (DMF) y/o dimetilsulfóxido (DMSO),
- 30 f. depositar la solución obtenida en la etapa (e) sobre un sustrato a recubrir con la solución, preferiblemente por medio de "recubrimiento por centrifugación", formando así una película delgada sobre el sustrato, y
- g. calentar la película delgada de la etapa (f) a una temperatura de 70-90 °C por un tiempo de 1-12 minutos.
- 35 La etapa g) induce una cristalización controlada de la película delgada de perovskita. En esta etapa (g) no se usa un antisolvente.

El término "antisolvente" en el presente documento se refiere a un solvente en el que el producto (la perovskita de haluro de estaño sinterizado) es insoluble. Ejemplos de estos antidisolventes son el clorobenceno, tolueno o éter dietílico.

5 En una realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, después de la etapa (e) de crear la solución de perovskita, la solución resultante se filtra antes de la etapa (f).

10 En otra realización, después de la etapa de calentamiento (g), se realiza una segunda etapa adicional de calentamiento (h) de la película depositada, a 90-100 °C durante un tiempo de 1-12 minutos. Esta segunda etapa de calentamiento ayuda a completar la cristalización de la película.

15 En otra realización, adicionalmente agregar una sal de estaño, preferiblemente fluoruro de estaño (SnF_2), a la etapa e) de la solución. La incorporación de sales de estaño en la composición de la película de perovskita contribuye a mejorar la estabilidad, reduciendo la tendencia a la degradación y mejorando la fiabilidad del dispositivo.

20 Por otro lado, las perovskitas sintetizadas de acuerdo con el método de la presente invención pueden usarse para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Los dispositivos optoelectrónicos, fabricados a partir de las perovskitas de la invención, pueden utilizar cualquier método conocido en el estado de la técnica para fabricar dispositivos optoelectrónicos (como diodos emisores de luz de perovskita, en concreto, PeLEDs) de cualquier tipo de perovskitas. Ejemplos no limitativos de dichos métodos 25 son el recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por cuchilla, de ranura e impresión por inyección de tinta; técnicas que son compatibles para la producción en masa a gran escala.

30 Por ejemplo, los dispositivos optoelectrónicos, preferiblemente diodos emisores de luz a base de perovskita, se fabrican depositando sobre un sustrato como óxido conductor transparente (preferiblemente ITO), una capa transportadora de huecos (HTL) o una capa transportadora de electrones (ETL), dependiendo de la estructura del dispositivo, y depositando encima de dicha capa cualquier perovskita sintetizada de acuerdo con el método de la invención, o cualquier película sintetizada de acuerdo con el método de la 35 invención. Posteriormente, la HTL o la ETL, dependiendo de la estructura del dispositivo, se deposita sobre la capa de perovskita, seguido de la evaporación del contacto metálico.

Por lo tanto, un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la síntesis de dispositivos optoelectrónicos, preferiblemente diodos emisores de luz a base de perovskita (PeLED), el cual comprende las etapas del método para la síntesis de 5 perovskitas orgánicas-inorgánicas a base de haluro de estaño descritas anteriormente, y/o las etapas del método para producir una película a partir de perovskitas orgánicas-inorgánicas a base de haluro de estaño sobre un sustrato previamente descrito, y que comprende, además, las siguientes etapas:

- 10 i) depositar sobre un sustrato una capa que sirve como capa transportadora de huecos, preferiblemente una capa de PEDOT:PSS, y
j) depositar, sobre la capa transportadora de huecos, la perovskita obtenida en la etapa (d), o la película obtenida en la etapa (g) o (h).
k) depositar, encima de la perovskita o encima de la película obtenida en la etapa
15 (j), una capa de transportadora de electrones, y
l) depositar LiF/Al como contacto metálico encima de la capa transportadora de electrones de la etapa (k).

Descripción de las figuras

20 La figura 1 muestra una presentación esquemática de un método de síntesis de perovskita de haluro de estaño de acuerdo con la invención, en concreto, un polvo microcristalino de perovskita $(4\text{FPEA})_2\text{SnI}_4$, así como de películas delgadas formadas a partir de dicho polvo de perovskita $(4\text{FPEA})_2\text{SnI}_4$, en donde FPEA significa catión 4-fluorofenetilamonio.
25

La figura 2 muestra la caracterización del polvo de la perovskita $(4\text{FPEA})_2\text{SnI}_4$ (figuras 2a-2d) y de las películas delgadas (figuras 2e-2h). Fig. 2a: patrón de XRD; Fig. 2b: reflectancia; Fig. 2c: PLE y PL; y Fig. 2d: imagen SEM de los microcristales de 4FPSI 30 preparados. Fig. 2e: patrón de XRD; Fig. 2f: absorbancia; Fig. 2g: PLE y PL; y Fig. 2h: imagen SEM de película delgada de $(4\text{FPEA})_2\text{SnI}_4$ preparada con los polvo de microcristales.

35 La figura 3 muestra los patrones de XRD de los microcristales preparados y las películas delgadas de perovskita de yoduro de estaño quasi-2D (Fig. 3a) y perovskitas 3D-FASnI₃ (Fig. 3b). Los asteriscos en el panel superior de la figura 3a se asignan a la fase n=1, y los picos de baja intensidad corresponden a la fase 'n' más alta.

La figura 4a muestra el espectro de absorción UV-vis y la figura 4b muestra los espectros EL de perovskita de yoduro de estaño quasi-2D de fase mixta (fases mixtas de n=1 y n=2).

5

La figura 5 muestra las propiedades optoelectrónicas de los dispositivos LED preparados a partir de polvo microcristalino de $(4\text{FPEA})_2\text{SnI}_4$ (conocido como "polvo"), donde se caracteriza su desempeño como LED, en comparación con los LED de referencia con la perovskita $(4\text{FPEA})_2\text{SnI}_4$ fabricada a partir de reactivos/precursores tradicionales del estado de la técnica (señalado como "referencia", referencia para la cual se preparó una solución precursora de perovskita 0,16 M disolviendo SnI_2 y yoduro de 4-fluorofenetilamonio en DMF/DMSO 4:1). La comparación incluye la Fig. 5a: Voltaje, Fig. 5b: luminancia, Fig. 5c: voltaje-EQE, Fig. 5d: EQE-densidad de corriente, Fig. 5e: datos de estabilidad o EQE normalizado en función del tiempo a 3,75 V, y la Fig. 5f: los espectros de EL a diferentes voltajes aplicados, dentro del recuadro se encuentra una fotografía del dispositivo iluminando cuando se le aplica un voltaje de 3.5 V.

La figura 6 muestra el rendimiento del dispositivo de perovskita quasi-2D $(4\text{FPEA})_2\text{SnI}_4/(4\text{FPEA})_2\text{FASnI}_7$: Fig. 5a: voltaje-densidad de corriente; Fig. 5b: voltaje-luminancia, Fig. 5c: voltaje-EQE, Fig. 5d: espectros de EL a diferentes voltajes aplicados.

La figura 7 muestra el rendimiento del dispositivo el cual la emisión se encuentra en el espectro visible del naranja $(4\text{FPEA})_2\text{Sn(I/Br)}_4$: Fig. 7a: gráfica de voltaje-densidad de corriente, Fig. 7b: gráfica de voltaje-luminancia, Fig. 7c: gráfica de voltaje-EQE, Fig. 7d: espectros de EL A diferentes voltajes aplicados. Dentro del recuadro de la figura 7b se proporciona una fotografía del dispositivo en el espectro del naranja a 4 V.

La figura 8 muestra el rendimiento de un NIR PeLED de perovskita de FASnI_3 preparada siguiendo esta metodología: las gráficas de voltaje-densidad de corriente (Fig. 8a), voltaje-luminancia (Fig. 8b), voltaje-EQE (Fig. 8c) y los espectros de EL a diferentes tensiones aplicadas (Fig. 8d).

EJEMPLOS

35

Se proporcionan algunos ejemplos para la síntesis de diferentes perovskitas orgánicas-inorgánicas de haluro de estaño de acuerdo con el método de síntesis de la presente

invención, lo que permite sintetizar diferentes perovskitas de este tipo con diferentes fórmulas estructurales. Los ejemplos también revelan la síntesis de películas delgadas a partir de algunas de estas perovskitas, así como el uso de dichas perovskitas para la fabricación de diodos emisores de luz a base de perovskita (PeLEDs):

5

Ejemplo 1: Síntesis de polvo de $(4FPEA)_2SnI_4$, 3 ml de ácido acético (99-100% de pureza), 0,2 ml de HI (57 % en peso en H_2O destilada, y estabilizado, 99,95% de pureza) y 0,05ml de H_3PO_2 se introdujeron juntos en un matraz de 3 bocas bajo una atmósfera inerte (bajo N_2), y fue tratada durante 30 minutos a temperatura ambiente ($30\text{ }^\circ C$) para estabilizar el yodo oxidado del HI. El H_3PO_2 (50 et. % en H_2O) se utiliza para reducir las cantidades de trazas de yodo oxidado en HI. Una apariencia de rojo tenue a incoloro confirma la estabilización del HI en presencia de H_3PO_2 . En la siguiente etapa, se introdujo 1 mmol de SnO y la temperatura se elevó a $100\text{ }^\circ C$. La solución se trató durante 30 minutos a $100\text{ }^\circ C$ hasta que adquirió un color naranja, lo que confirmó la formación *in situ* de SnI_2 . En la siguiente etapa, se añadieron a la solución 0,26 ml de 4-fluorofenetilamina (líquido puro con pureza >98 %) y la temperatura de reacción se elevó a $135\text{ }^\circ C$ y se trató durante 15 minutos. La solución se enfrió en un baño de hielo (2 min, ~ 30 - $15\text{ }^\circ C$), y el producto se recogió mediante filtración por succión al vacío. El polvo se lavó con hexano seguido de filtración por succión al vacío para recoger el polvo 3 veces para eliminar el exceso de yodo del producto y finalmente se secó. Después de este procedimiento, se obtiene una perovskita de $(4FPEA)_2SnI_4$ en forma de un polvo sólido (abreviado 4FPSI).

Ejemplo 2: Síntesis de polvo de $(4FPEA)_2Sn(I/Br)_4$, se siguió la misma metodología que para $(4FPEA)_2SnI_4$, excepto por la adición de una mezcla de haluros de hidrógeno (0,15 ml de HI y 0,05 ml de HBr) en lugar de solo HI.

Ejemplo 3: Elaboración de una película delgada de $(4FPEA)_2SnI_4$: comprende la adición de 0,1 mmol (90,67 mg) de polvo de 4FPSI y 2 mg de SnF_2 en 1 ml de solución 4:1 DMF+DMSO dentro de una caja de guantes con una atmósfera controlada de N_2 , la solución es agitada durante 30 minutos y filtrar con un filtro de PTFE hidrófilo con un tamaño de poro de 0,45 μm . La solución fue depositada por revestimiento por centrifugación sobre un sustrato de vidrio a 800 de aceleración y 4000 rpm durante 1 minuto. La película se recoció a $70\text{ }^\circ C$ durante 1 min seguido de 12 minutos a $90\text{ }^\circ C$. La deposición de la capa activa de los dispositivos PeLED también siguió el mismo procedimiento, dando como resultado la deposición de una capa activa de dispositivos LED emisores de rojo.

El esquema de la síntesis completa y el procedimiento de deposición de película delgada de $(4\text{FPEA})_2\text{SnI}_4$ se presenta en la figura 1. En resumen, en la figura 1 se puede observar una mezcla de SnO y HX (donde X es Br y/o I) en ácido acético, y la adición 5 del compuesto orgánico a una temperatura de 100 °C compuesto orgánico. A continuación, la mezcla se enfria con hielo hasta una temperatura en el intervalo de 99-15 °C (por ejemplo, hasta 15 °C), que conduce a la cristalización de la perovskita en polvo. Después de la filtración al vacío (paso simbolizado por la flecha que apunta hacia el sureste), un polvo sólido de $4\text{FPEA}_2\text{SnI}_4$ se obtiene como se muestra en la figura 1, 10 que se redissuelve en una mezcla de DMF+DMSO (simbolizado por la flecha que apunta hacia el sureste). Después de la correspondiente deposición de la solución sobre un sustrato, se obtiene una película delgada como la que se muestra en la figura 1. También hay que destacar que se sigue el mismo protocolo de síntesis para la preparación de perovskitas quasi-2D $(4\text{FPEA})_2\text{FA}_{n-1}\text{Sn}_n\text{I}_{3n+1}$ y perovskitas 3D-FASnI₃.

15

Ejemplo 4: Síntesis de perovskitas de formamidinio (FA) de haluro de estaño, es decir, microcristales de FASnX₃ de perovskita/polvo: Este tipo de perovskita se sintetiza cuando se utiliza como reactivo iv un reactivo que comprende fenetilamina. En el presente ejemplo, se usó acetato de formamidinio (FAAc) como reactivo de 20 formamidinio, junto con HI como precursor de haluro. Para sintetizar **polvo de FASnI₃**, 3 ml de ácido acético, 0,2 ml de HI y 0,05 ml de H₃PO₂ se introdujeron juntos en un matraz de 3 bocas en atmósfera inerte y se trajeron durante 30 minutos siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente. En la siguiente etapa, se introdujo 1 mmol de SnO, y se elevó la temperatura a 100 °C y se trató durante 30 minutos. Después de la 25 aparición del color naranja, se añadieron a la solución 0,104 g de acetato de formamidinio, el color del polvo precipitado cambió de naranja a negro al instante, confirmando la formación de microcristales de perovskita de FASnI₃, y luego se mantuvo durante 2-3 minutos a 100 °C para completar la reacción. La solución caliente se filtró con succión al vacío para recoger el producto. El polvo se lavó con hexano 3 veces 30 seguido de filtración por succión al vacío para eliminar el exceso de yodo del producto.

Ejemplo 5: El método de preparación de **películas delgadas a partir de FASnI₃ previamente sintetizado** comprende: añadir 0,8 mmol (435,6 mg) de polvo de FASnI₃ y 12,48 mg de SnF₂ en 1 ml de solución 1:9 DMF+DMSO dentro de una caja de guantes 35 con una atmósfera inerte de N₂, seguido de una agitación continua durante 30 minutos, y filtrar con un filtro hidrofílico de PTFE con un tamaño de poro de 0,45 µm. La solución fue depositada por recubrimiento por centrifugación sobre un sustrato de vidrio a 800 de

aceleración y una velocidad de 4000 rpm durante 50 segundos. En esta ocasión, se utilizó clorobenceno como antisolvente, el cual se depositó sobre el sustrato en rotación en el segundo 20 después de haber comenzado. Después del proceso de recubrimiento por centrifugación, la película se recoció a 70 °C durante 1 min seguido de 20 minutos
5 a 100 °C.

Ejemplo 6: Síntesis de perovskitas de haluro de estaño formamidinio (FA) y fenetilamonio (PEA), en concreto, microcristales de perovskita/polvo de (PEA)₂FA_{n-1}Sn_nX_{3n+1}: Este tipo de perovskitas se sintetizan cuando una mezcla de al

10 menos un reactivo que comprende fenetilamina y al menos un reactivo que comprende formamidinio se utilizan como reactivo iv. En el presente ejemplo, se usó acetato de

formamidinio (FAAc) como reactivo de formamidinio, y 4-fluorofenetilamina (4FPEA) como reactivo de fenetilamina, junto con HI como precursor de haluro. Para sintetizar

polvo de (4FPEA)₂FA_{n-1}Sn_nI_{3n+1}, 3 ml de ácido acético, 0,2 ml de HI y 0,05 ml de H₃PO₂

15 fueron integrados juntos en un matraz de 3 bocas en atmósfera inerte y se trajeron durante 30 minutos siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente. En la siguiente etapa, se introdujo 1 mmol de SnO, se elevó la temperatura a 100 °C y se trató durante 20-30 minutos. En la siguiente etapa, se añadió a la solución una cantidad

20 calculada (2/n*1 mmol) de 4-fluorofenetilamina, seguido de la adición de la cantidad calculada ((n-1)/n*1 mmol) de acetato de formamidinio, mientras se mantiene a 100 °C y se trata durante 15 minutos. La solución se enfrió en un baño de hielo y el producto se

recogió mediante filtración por succión al vacío. El polvo se lavó con hexano 3 veces para eliminar el exceso de yodo del producto.

25 **Ejemplo 7:** El método de preparación de películas delgadas de las perovskitas previamente sintetizadas de (4FPEA)₂FA_{n-1}Sn_nX_{3n+1} comprende: añadir 0,1 mmol del polvo (~140 mg; considerando la masa molar para n=2 de polvo de (4FPEA)₂FA_{n-1}Sn_nI_{3n+1}) y 2 mg de SnF₂, y disolviéndolos en 1 ml de solución de DMF+DMSO 4:1

dentro de una caja de guantes en una atmósfera rellena de N₂, agitando durante 1 hora y filtrando con un filtro de PTFE hidrófilo con un tamaño de poro de 0,45 µm. La solución filtrada se depositó por revestimiento por centrifugación sobre un sustrato de vidrio a

800 de aceleración y velocidad de 4000 rpm. La película se recoció a 70 °C durante 1 min seguido de 12 minutos a 90 °C. La deposición de la capa activa para los dispositivos PeLEDs también siguió el mismo procedimiento.

Ejemplo 8: Caracterización de las perovskitas anteriores

Para estudiar la fase cristalina del polvo preparado de perovskita 4FPSI, se realizó difracción de rayos X (XRD), y su patrón obtenido se presenta en la Figura 2a. El patrón de XRD proporciona la réplica de los picos (00l), donde la distancia entre los picos repetidos determina la distancia interplanar entre las capas inorgánicas. La figura 2b

- 5 proporciona el espectro de reflectancia del polvo 4FPSI. Los espectros de fotoluminiscencia (PL) y excitación de fotoluminiscencia (PLE) se presentan en la figura 2c, donde la distancia más corta entre el máximo PLE y el máximo PL representa la naturaleza de la emisión de banda a banda. La imagen SEM proporcionada en la figura 2d representa la morfología de los microcristales de perovskita 4FPSI que tienen un
10 tamaño de alrededor de 22 µm.

La figura 2 (e-h) proporciona el conjunto de caracterizaciones de la película delgada de 4FPSI preparada a partir de la recristalización del polvo de microcristales de 4FPSI. El patrón de XRD de película delgada 4FPSI presentado en la figura 2e es muy similar e a

- 15 los patrones de XRD del polvo 4FPSI, confirma la misma fase después de la recristalización. El espectro de absorción UV-vis se proporciona en la figura 2f, una fuerte absorción en los 615 nm, es la absorción óptica típica de las perovskitas de yoduro de estaño puro-2D ($n=1$) (Lanzetta, L. et al., ACS Energy Letters, 2017, 2 (7), 1662–1668). El espectro de PL y el espectro de PLE correspondiente se proporcionan en la
20 figura 2g, que tienen un pico de PL de una sola banda centrado en 633 nm. El pico de PL de la película delgada 4FPSI es distinto al de los microcristales antes de recristalizar, lo cual se debe a la cristalinidad de alto orden de los microcristales de perovskita 2D. Los microcristales de perovskita 2D proporcionan emisiones superpuestas distintas de doble banda, originadas a partir del estado electrónico de capas aisladas de Sn-I (banda
25 de mayor energía) y de los bordes de los microcristales de perovskita (banda de menor energía) (Nawale, V. V. et al., The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124 (38), 21129–21136). La emisión de la banda inferior originada en los bordes del microcristal de perovskita 2D es mayormente invisible en las películas delgadas y en los nanocristales, por lo tanto, la banda de menor energía está ausente en la película
30 delgada 4FPSI. La figura 2h proporciona la imagen SEM de una película delgada de 4FPSI, desde donde podemos ver una superficie bien cubierta y libre de poros, permitiendo una mejor inyección de carga con menos pérdidas.

Se siguió la misma estrategia de síntesis del ejemplo 3 para la preparación de las

- 35 películas delgadas de FASnI₃ (ejemplo 5), que fueron probadas más a fondo para los dispositivos LED eficientes y así justificar la prueba de concepto. En este sentido, también se sintetizó perovskita de yoduro de estaño quasi-2D introduciendo tanto el

formamidinio (FA^+) y cationes 4FPEA, que formó fase mixta de $(\text{4FPEA})_2\text{SnI}_4$ ($n=1$) y $(\text{4FPEA})_2\text{FASn}_2\text{I}_7$ ($n=2$) (ejemplos 6 y 7). Adaptando la relación entre FA^+ y 4FPEA se controló la formación de fase mixta de perovskitas de yoduro de estaño cuasi-2D. A partir de este intento, la emisión roja se puede ajustar de 630 nm a 890 nm.

5

Los patrones de XRD de película delgada de perovskita cuasi-2D de fase mixta y precursores de polvo preparados (ejemplos 7 y 6 respectivamente) se proporcionan en la figura 3a. Ambos patrones de XRD de los microcristales cuasi-2D preparados y las películas delgadas recristalizadas tienen una fase de mezcla de $(\text{4FPEA})_2\text{SnI}_4$ ($n=1$) y $(\text{4FPEA})_2\text{FASn}_2\text{I}_7$ ($n=2$). Después de la recristalización en la película, se observa una fase más pura de la perovskita cuasi-2D, en comparación con el polvo de microcristales preparado, lo que evidenció que la recristalización mitiga una cierta cantidad de impurezas. Los patrones de XRD del polvo de FASnI_3 y las películas delgadas (figura 3b) se muestran bien emparejados con la referencia de la red ortorrómbica (grupo espacial Amm2) a Sánchez-Díaz, J. et al Joule 2022, 6 (4), 861-883.

Las características ópticas de las perovskitas cuasi-2D de fase mixta se proporcionan en la figura 4. La figura 4a proporciona la absorbancia UV-vis de la película delgada de perovskita cuasi-2D, lo que implica que la banda de absorción de $n = 1$ (~ 615 nm) y $n = 2$ (~ 675 nm) corrobora bien con los patrones de XRD. Sorprendentemente, una perovskita cuasi-2D de fase mixta mostró una luminancia mejorada en electroluminiscencia que surge principalmente de $n = 1$ (630 nm) y una pequeña contribución de $n = 2$ (700), presentada en la Figura 4b.

25 **Ejemplo 9:**

Fabricación de dispositivos PeLED:

Los sustratos de ITO (óxido de indio y estaño) se limpian con agua jabonosa, etanol, acetona e isopropanol, respectivamente, en un baño ultrasónico durante 15 min cada uno.

Siguiendo el procedimiento de limpieza, los sustratos se secaron con flujo de N_2 . Los sustratos limpios y secos se trataron con UV-Ozono durante 20 minutos. Seguido de este paso, una capa de PEDOT:PSS se depositó como capa transportadora de huecos (HTL), y la solución se preparó de la siguiente manera: se añadieron 5 mg/ml de nicotinamida (Nico) al PEDOT:PSS (Nico-PEDOT:PSS), para ajustar la función de trabajo y tener una mejor alineación con la capa de Perovskita (hecha a partir de la perovskita sintetizada en los ejemplos 1, 2, 4, 6) a depositar de acuerdo con la presente invención. La solución de Nico-PEDOT:PSS se sonicó durante 5 minutos y luego se filtró

con un filtro de PVDF de 0,45 µm y se recubrió por centrifugación a 3500 rpm durante 40 s sobre los sustratos y se recoció a 130 °C durante 20 min. Después de la deposición del HTL, las muestras se transfirieron a una caja de guantes rellena de N₂ para la deposición de la película de perovskita (hecha a partir de la perovskita sintetizada en el

5 ejemplo 1, 2, 4, 6). Finalmente, los sustratos se transfirieron a una cámara de evaporación para evaporar 40 nm de PO-T2T como una capa transportadora de electrones (ETL), 1 nm de LiF y 100 nm de Al como contacto metálico. El área del dispositivo PeLED fue definida por la máscara de evaporación, que era de 0,08 cm².

10 El rendimiento del dispositivo LED de perovskita 4FPSI preparada con polvo de microcristales en comparación con el uso de precursores 4FPSI tradicionales (indicados como "referencia") se proporciona en la figura 5. En la figura 5a-b se proporciona una comparación de las características de densidad de corriente (J_{sc})-voltaje (V) y luminancia-voltaje entre los dispositivos PeLED de 4FPSI a base de microcristales de 15 referencia, respectivamente. La J_{sc} es muy similar para ambos casos, sin embargo, la luminancia es más prominente en el caso del polvo microcristalino inventado, logrando 170 Cd.m⁻² frente a 115 Cd.m⁻² para los precursores tradicionales, que es uno de los de mayor luminancia entre los LED a base de estaño. En ambos casos, los dispositivos muestran un voltaje de encendido relativamente bajo de aproximadamente 1,7 V, pero, 20 en términos de EQE, los dispositivos preparados con el polvo de microcristales muestran un EQE promedio de ~0,9% (figura 5c), frente a 0,23% para la referencia, que también se encuentra entre los rendimientos más altos reportados. La figura 5d proporciona el gráfico del comportamiento del EQE a diferentes J_{sc}. La comparación de la estabilidad entre el polvo y los LED a base de 4FPSI de referencia a un J_{sc} continuo de 3,75 mA.cm⁻² 25 se proporciona en la figura 5e. El dispositivo a base de polvo tiene una vida media (τ_{50}) de 100 min en comparación con los 79 min de la muestra de referencia, que muere rápidamente después de los próximos 30 minutos, mientras que el LED a base de polvo aún conserva el 30 % del EQE inicial incluso después de 200 min. La figura 5f proporciona un conjunto de espectros de EL a diferentes voltajes aplicados, en el 30 recuadro se proporciona una fotografía de la iluminación de los dispositivos aplicándoles un voltaje continuo de 3,5 V.

Para probar que el método de síntesis es válido para otros sistemas, los PeLED se prepararon utilizando películas delgadas (ejemplo 7) recristalizadas a partir del polvo de 35 perovskita quasi-2D (ejemplo 6), y el rendimiento del dispositivo se proporciona en la figura 6. Las características de densidad de corriente-voltaje y luminancia-voltaje de los dispositivos se proporcionan en la figura 6a-b, respectivamente. Se observa que la

incorporación de un ion de FA^+ conduce a la formación de perovskita de fase mixta quasi-2D (fase mixta de $n=1$ y $n=2$) que promueve una mayor luminancia en comparación con la fase pura $n=1$ (figura 6b). La luminancia máxima es de unas 278,7

5 cd. m^{-2} a 3 V, que es una de las luminancias más altas obtenidas según los informes de la literatura hasta donde sabemos. Los dispositivos muestran incluso un voltaje de encendido aún más bajo de 1,5 V, en comparación con la perovskita 2D pura, con un EQE promedio de ~0,43 % (figura 6c). La figura 6d proporciona un conjunto de espectros de EL a diferentes voltajes aplicados, donde el aporte proviene de $n=1$ (633 nm) y de $n=2$ (700 nm).

10

Para validar esta metodología, se introdujo ácido bromhídrico (HBr) en la síntesis de $(\text{4FPEA})_2\text{Sn}(\text{I}/\text{Br})_4$ para ajustar la brecha energética y, por lo tanto, los espectros de EL para obtener un color de LED diferente. Con la adición de 25 % de HBr y 75 % de HI, se fabricó un LED a base de perovskita de estaño que emite en el naranja, donde el 15 espectro de EL se ajustó desde 633 nm (emisión de rojo) hasta 590 nm. La figura 7 muestra los parámetros del LED y los espectros de EL. La luminancia y el EQE no son tan altos como los LEDs que emiten en el rojo, pero según nuestro conocimiento, este es uno de los primeros reportes para una perovskita a base de Sn que proporciona EL en el naranja con una emisión de banda a banda.

20

Los polvos de perovskita de FASnI_3 preparados, se implementaron para la fabricación de dispositivos PeLED libres de Pb con emisión en el infrarrojo (NIR). Este método también es prometedor para la fabricación de dispositivos PeLED NIR libres de Pb de bajo coste utilizando la metodología inventada. La figura 8 proporciona los parámetros 25 correspondientes extraídos de los LEDs y los espectros de EL a diferentes voltajes aplicados.

REIVINDICACIONES

1. Método para la síntesis de perovskitas orgánicas-inorgánicas a base de haluro de estaño, que comprende las etapas de:

- 5 a. mezclar al menos un haluro de hidrógeno seleccionado de HCl, HBr y HI como fuente de haluro, al menos un ácido carboxílico líquido con una longitud de cadena de carbono de 1 a 4 átomos de carbono como disolvente y monóxido de estaño como precursor de estaño,
- 10 b. agregar a la mezcla de la etapa (a) al menos un compuesto orgánico seleccionado de fenetilamina, fenetilamina sustituida en el anillo por al menos un grupo halógeno, sal de formamidinio y cualquier combinación de los mismos, y calentar la mezcla final a una temperatura de 100-140 °C durante un tiempo de 5-60 minutos,
- 15 c. enfriar la mezcla obtenida en la etapa (b) hasta una temperatura de 99-15 °C,
- d. filtrar la mezcla obtenida en la etapa (c), lavar la fracción sólida y secar la fracción sólida lavada, obteniendo así perovskitas orgánicas-inorgánicas secas y sólidas a base de haluro de estaño.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un haluro de hidrógeno es HI, o una combinación de HI y HBr.

3. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el ácido carboxílico es ácido acético y/o el ácido carboxílico está presente en la mezcla de la etapa (d) entre 84-85 % en peso.

25 4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la etapa (a) comprende mezclar en una atmósfera inerte, preferiblemente una atmósfera de N₂.

30 5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la etapa a) comprende mezclar bajo agitación a 1200-1500 rpm y a una temperatura de al menos 100-140 °C durante 5-60 minutos, preferiblemente 20 minutos.

35 6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde en la etapa de mezcla a) se añade el monóxido de estaño después de haber mezclado al menos un haluro de hidrógeno y al menos un ácido carboxílico líquido con una longitud de cadena de carbono de 1 a 4 átomos de carbono, y luego se lleva a cabo una etapa

de calentamiento adicional a1) a una temperatura de al menos 100-140 °C durante al menos 15 minutos.

7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la mezcla de la etapa a) comprende, además, un ácido fosforoso, preferiblemente ácido hipofosforoso.

8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el compuesto orgánico de la etapa b) se selecciona de fenetilamina, 4-fluoro fenetilamina, acetato de formamidinio, yoduro de formamidinio y cualquier combinación de los mismos.

9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el compuesto orgánico de la etapa b) es acetato de formamidinio y 4-fluoro fenetilamina.

10. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde las perovskitas orgánicas-inorgánicas a base de haluro de estaño tienen la siguiente fórmula (I) y/o (II):



en donde: cada X se selecciona independientemente de átomos de haluro, y

A y A' son independientemente un catión orgánico; y

n es 1 o 2.

11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la perovskita orgánica-inorgánica a base de haluro de estaño se selecciona de $(4FPEA)_2SnI_4$, $FASnI_3$ y fase mixta $(4FPEA)_2SnI_4/(4FPEA)_2FASn_2I_7$.

12. Método para producir una película a partir de perovskitas orgánicas-inorgánicas a base de haluro de estaño sobre un sustrato, que comprende las etapas (a) a (d) del método descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que, después de la etapa (d), se llevan a cabo las siguientes etapas:

e) disolver la perovskita sintetizada obtenida en la etapa (d) en dimetilformamida y/o dimetilsulfóxido,

f) depositar la solución obtenida en la etapa (e) sobre un sustrato a recubrir con la solución de la etapa (e), preferiblemente por medio de "recubrimiento por centrifugación", formando así una película sobre el sustrato, y

g) calentar la película al menos a 70-90 °C durante un tiempo de 1-12 minutos.

13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde, después de la etapa (e), la solución resultante se filtra antes de la etapa (f).

5

14. Método de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, en donde, después de la etapa de calentamiento (g), se realiza una segunda etapa adicional de calentamiento (h) de la película depositada al menos a 90-100 °C durante un tiempo de 1-12 minutos.

10 15. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde la etapa (e) comprende agregar adicionalmente una sal de estaño, preferiblemente fluoruro de estaño.

15 16. Proceso para la síntesis de dispositivos optoelectrónicos, preferiblemente diodos emisores de luz a base de perovskita, que comprende las etapas del método descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, o las etapas del método descrito en cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, y que comprende, además, las siguientes etapas:

- i) depositar sobre un sustrato una capa que sirve como capa transportadora de huecos, preferiblemente una capa de PEDOT:PSS, y
- j) depositar, encima de la capa transportadora de huecos, la perovskita obtenida en la etapa (d), o la película obtenida en la etapa (g) o (h).
- k) depositar, encima de la capa de perovskita de la etapa (j), una capa transportadora de electrones, y
- 25 l) depositar LiF/Al como contacto metálico encima de la capa transportadora de electrones de la etapa (k).

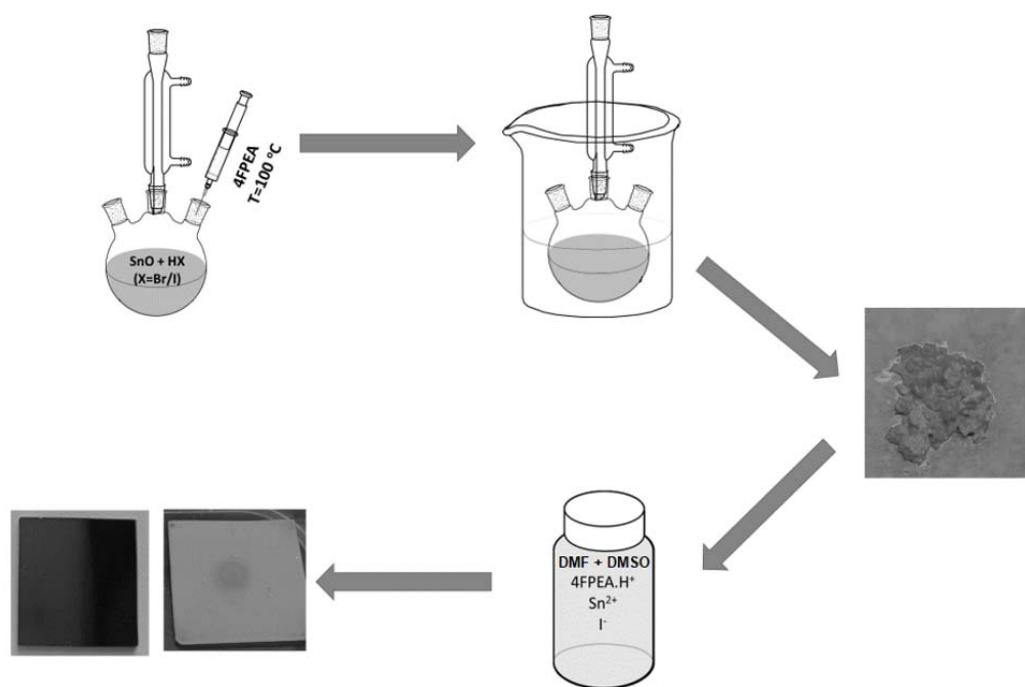


Fig. 1

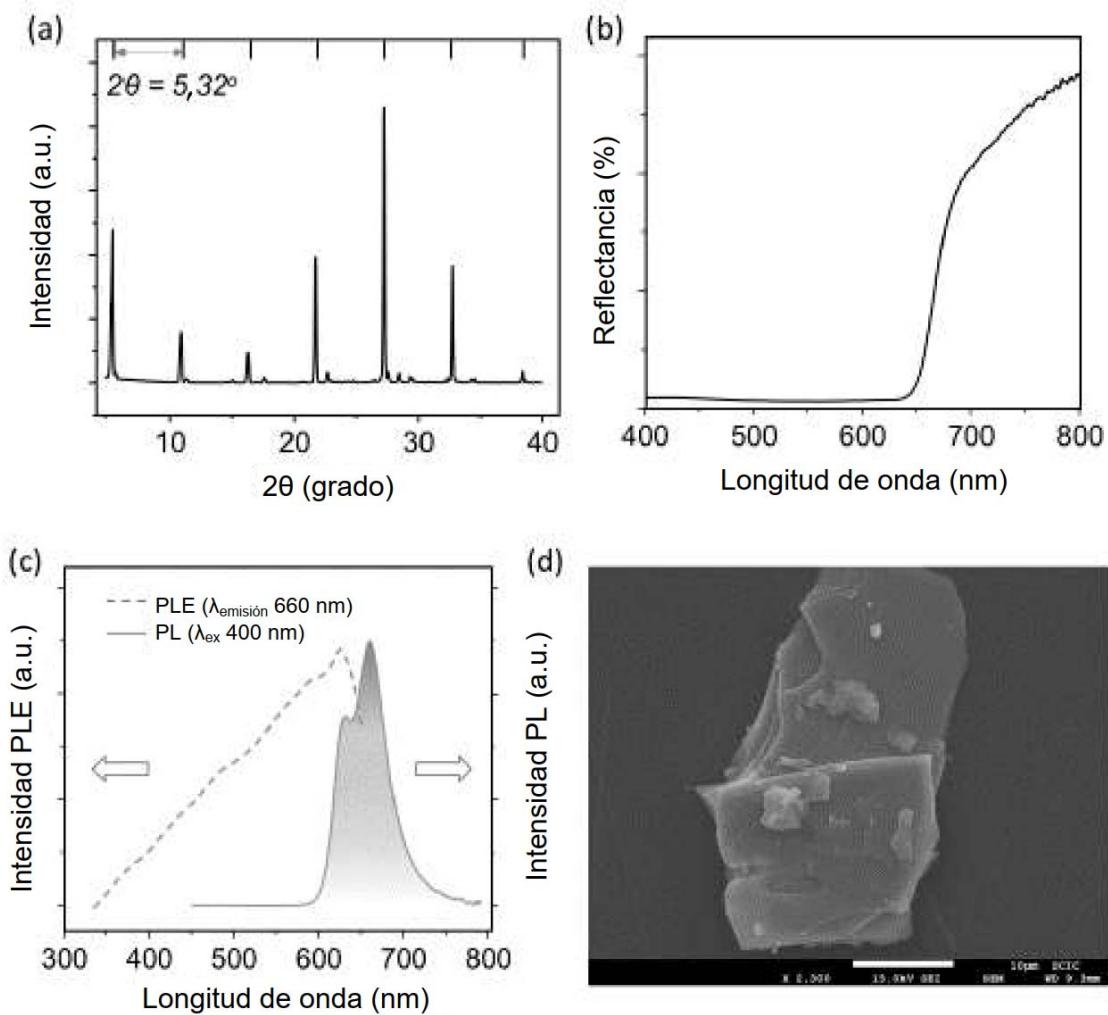


Fig. 2

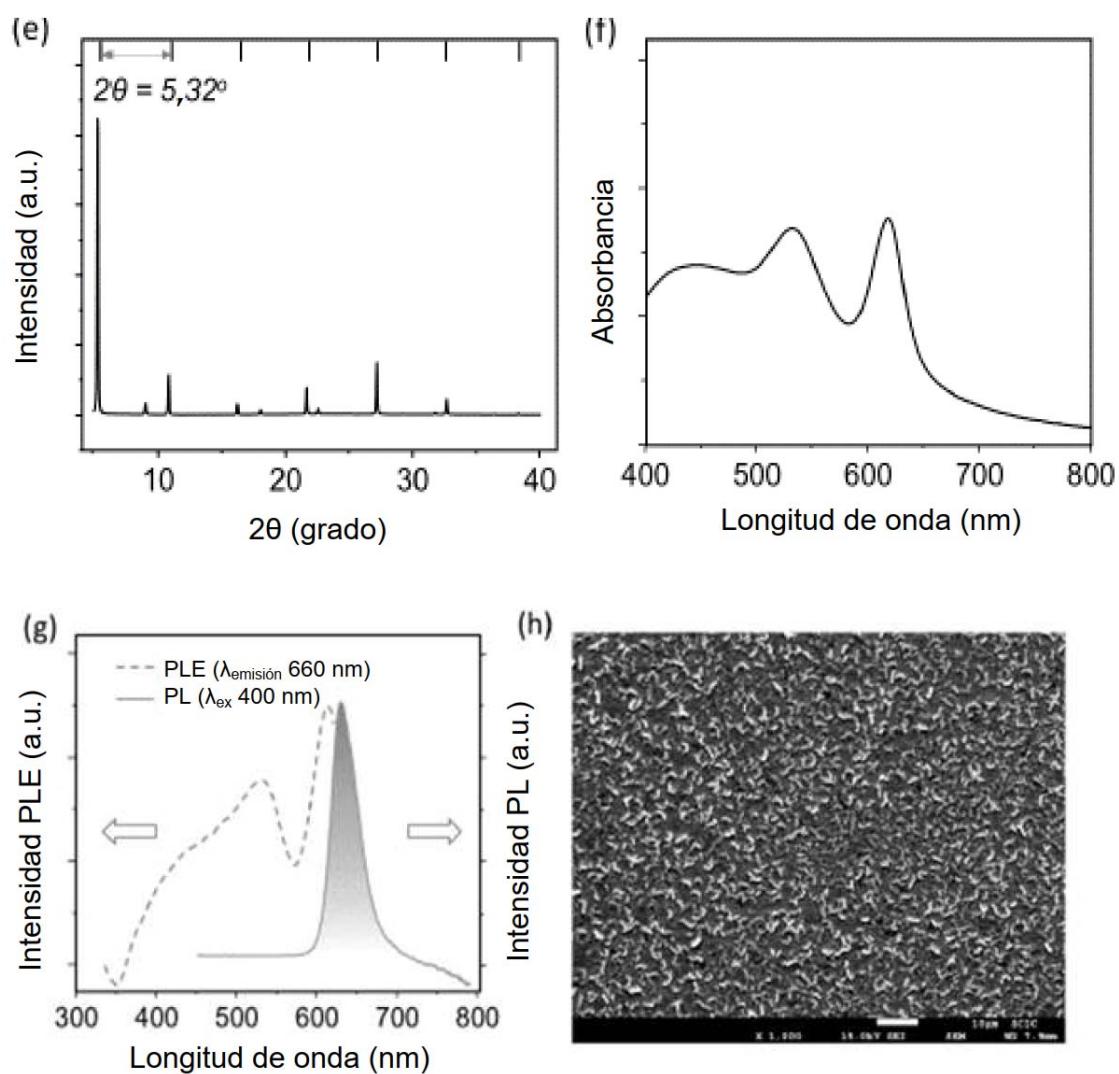


Fig. 2 continuación

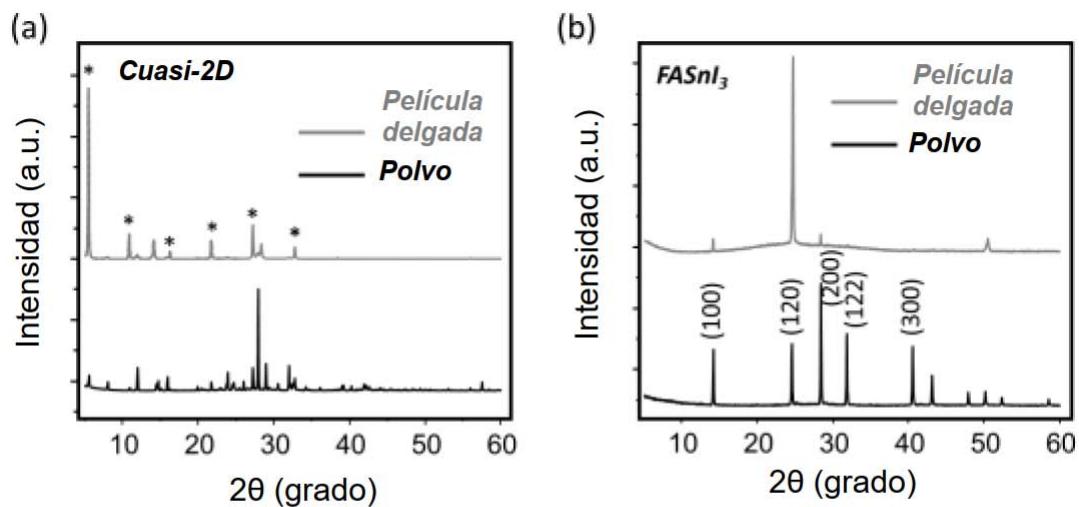


Fig. 3

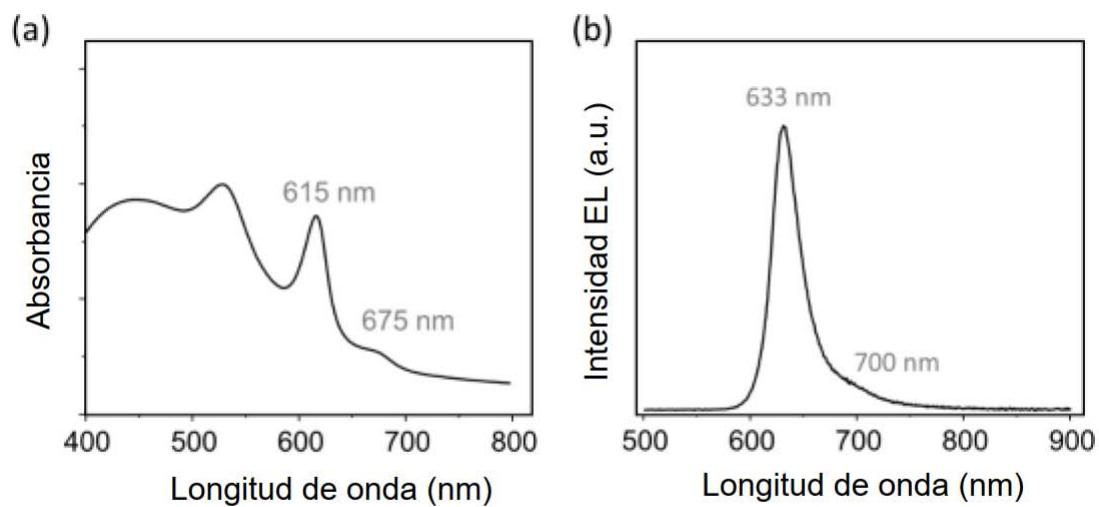
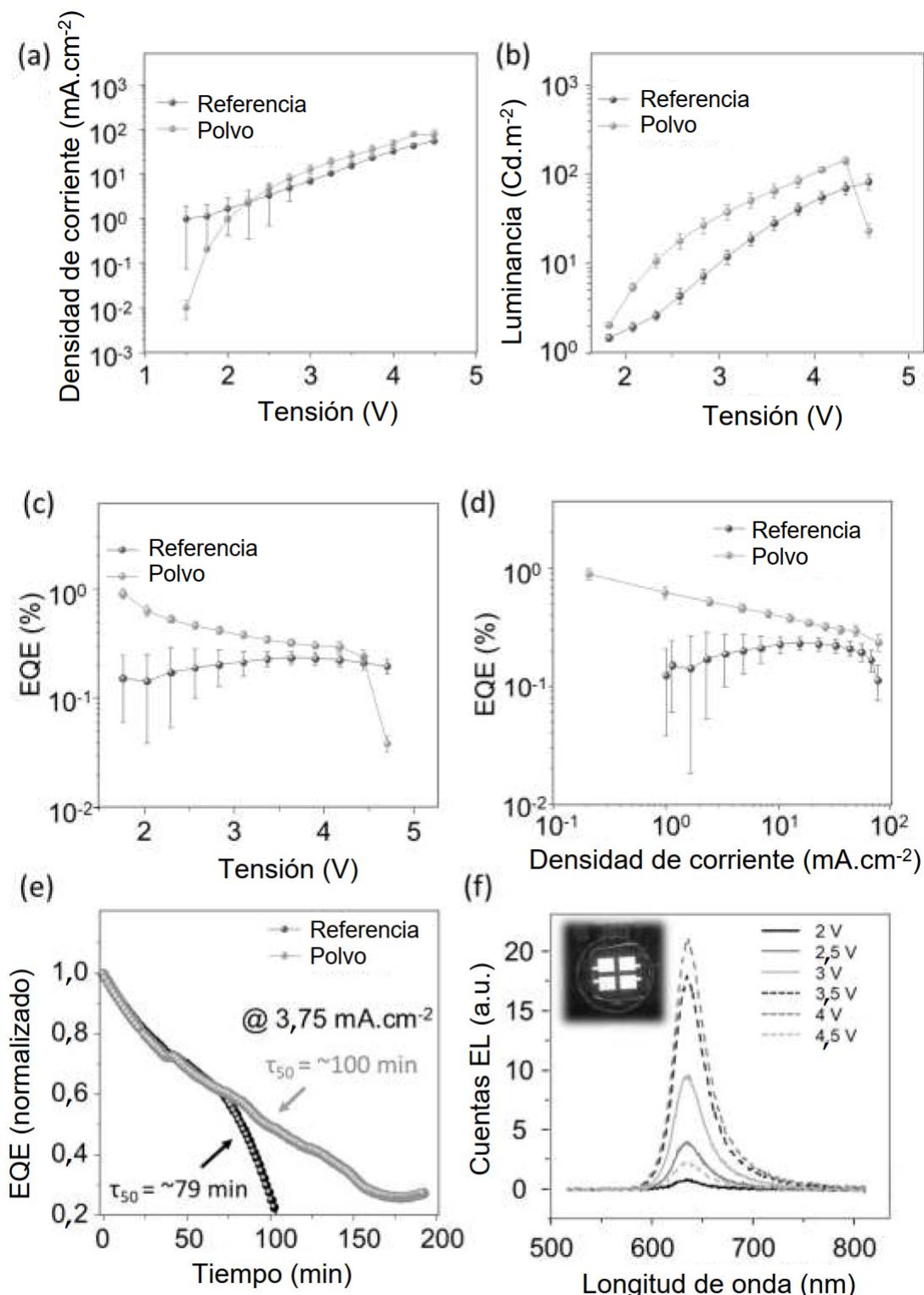
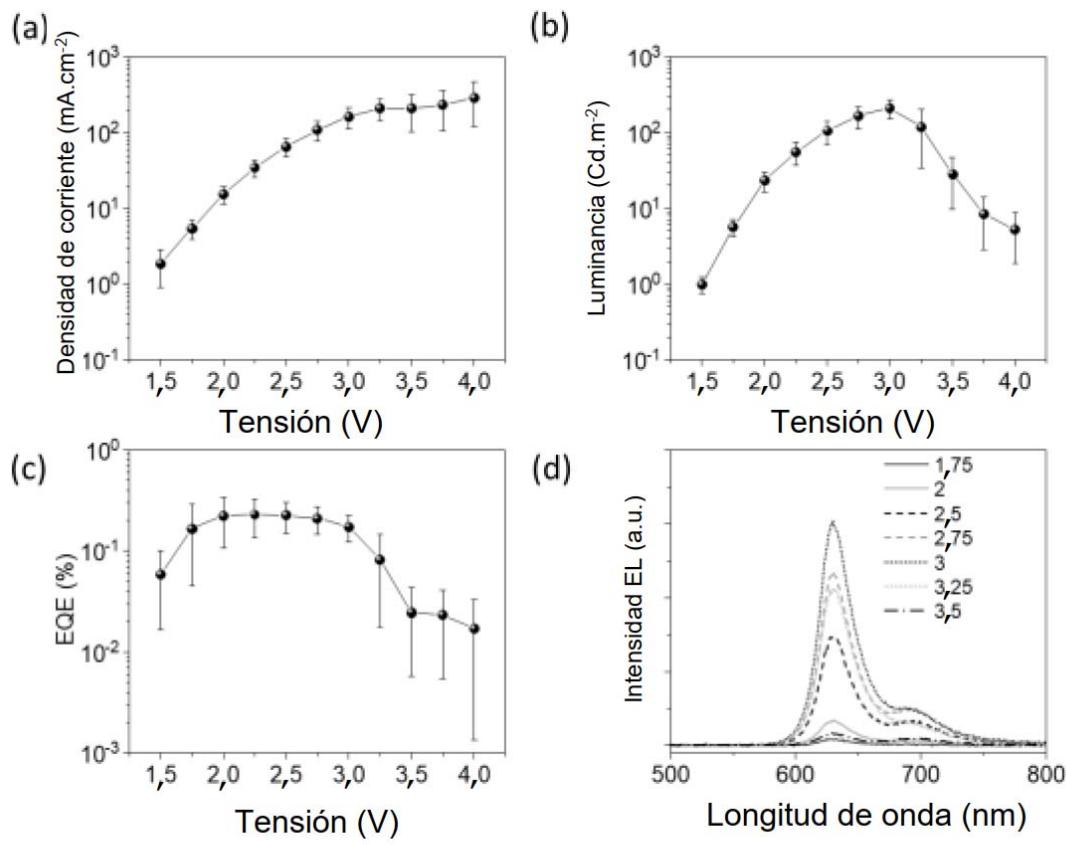


Fig. 4

**Fig. 5**

**Fig. 6**

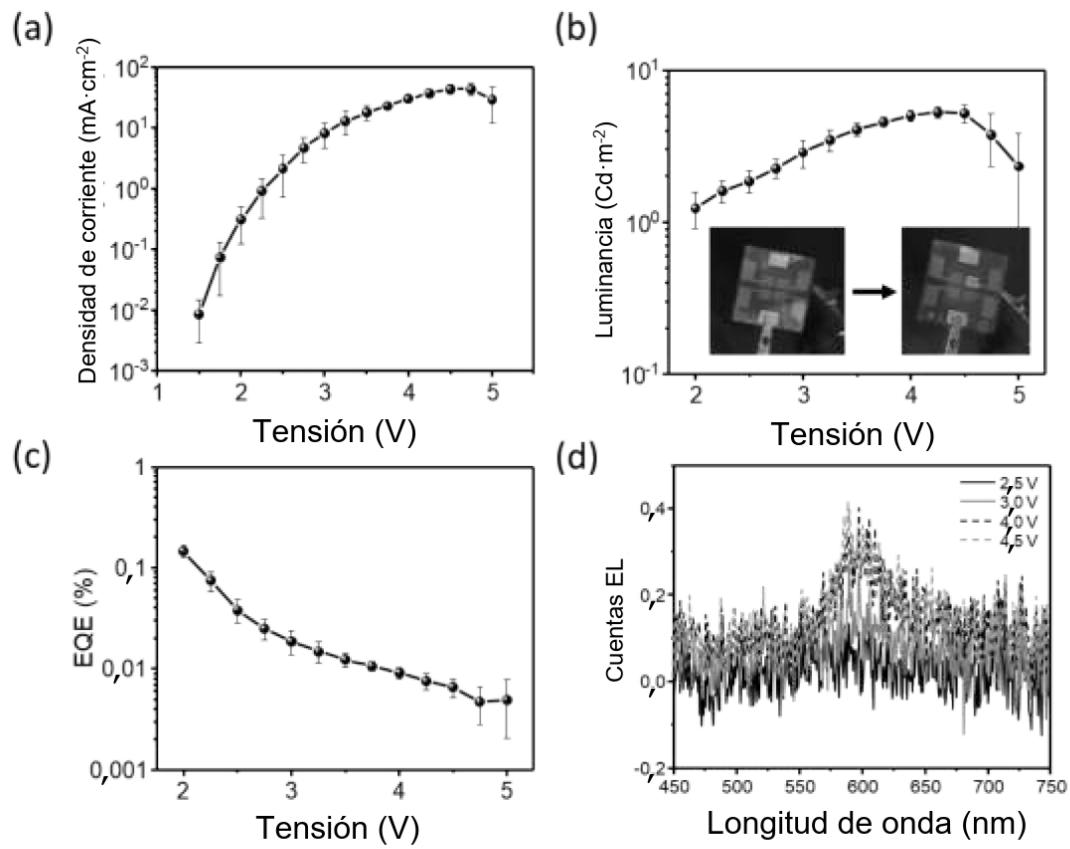


Fig. 7



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202330563

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 05.07.2023

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.: **H10K30/00** (2023.01)
H10K85/50 (2023.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | 56 Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| A | SANCHEZ-DIAZ, J., et al., Tin perovskite solar cells with >1,300 h of operational stability in N2through a synergistic chemical engineering approach, Joule, 20/04/2022, Vol. 6, Nº 4, Páginas 861 - 883, ISSN 2542-4351 (Electronic), <DOI: doi:10.1016/j.joule.2022.02.014 pubmed:35711469>; resumen, apartado: "Experimental procedures". | 1-16 |
| A | LUNG-CHIEN, C., et al., Perovskite CsPbBr ₃ Quantum Dots Prepared Using Discarded Lead-Acid Battery Recycled Waste. Energies, 28/02/2019, Vol. 12, Nº 6, páginas 1117 (8 pp.), ISSN 1996-1073 (print), <DOI: doi: 10.3390/en12061117>; resumen, apartado: "Materials and Methods". | 1-16 |
| A | HUANG, J.-H., et al., Direct Conversion of CH ₃ NH ₃ PbI ₃ from Electrodeposited PbO for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells, Scientific Reports, 29/10/2015, Vol. 5, páginas Article No.: 15889, ISSN 2045-2322(print) ISSN 2045-2322(electronic), <DOI: doi:10.1038/srep15889>; resumen, apartado: "Methods". | 1-16 |
| A | YONG, L., et al., Acetic Acid Assisted Crystallization Strategy for High Efficiency and Long-Term Stable Perovskite Solar Cell, Advanced Science, 30/11/2019, Vol. 7, Nº 5, páginas 1903368 (10 pp.), ISSN 2198-3844 (print), <DOI: doi:10.1002/advs.201903368>; resumen, "apartado: Experimental Section". | 1-16 |
| A | ZHAO, Q., et al., Improving the photovoltaic performance of perovskite solar cells with acetate, Scientific Reports, 09/12/2016, Vol. 6, páginas Article No.: 38670, ISSN 2045-2322(print) ISSN 2045-2322(electronic), <DOI: doi: 10.1038/srep38670>; resumen, apartado: "Methods". | 1-16 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
21.11.2023

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

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

H10K

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, INSPEC, MEDLINE, COMPENDEX, BIOSIS