

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 025 194**

51 Int. Cl.:

**C30B 23/02** (2006.01)

**C30B 29/12** (2006.01)

**C30B 35/00** (2006.01)

**H10K 71/16** (2013.01)

**H10K 85/50** (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2022** **PCT/IB2022/050763**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2022** **WO22162607**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2022** **E 22706664 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2025** **EP 4284969**

54 Título: **Método y aparato de deposición de una capa de perovskita sobre un sustrato**

30 Prioridad:

**29.01.2021 IT 202100001898**

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

**06.06.2025**

73 Titular/es:

**CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE**  
**(50.00%)**

**Piazzale Aldo Moro 7**

**00185 Roma, IT y**

**KENOSISTEC S.R.L. (50.00%)**

72 Inventor/es:

**ALBERTI, ALESSANDRA;**

**SMECCA, EMANUELE;**

**LA MAGNA, ANTONINO;**

**PERUGINI, STEFANO y**

**ABBIATI, MICHELE**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 3 025 194 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método y aparato de deposición de una capa de perovskita sobre un sustrato

## 5 ANTECEDENTES

La presente invención se refiere a un método de deposición, sobre un sustrato, de una o más capas de Perovskita, por ejemplo del tipo descrito en [1], que tiene alta calidad y elevado rendimiento técnico.

10 La presente invención también se refiere a un aparato para llevar a cabo tal método.

## ESTADO DE LA TÉCNICA

15 Los materiales híbridos de Perovskita orgánica-inorgánica (H-PSK) han atraído una enorme atención en varios campos técnicos como, por ejemplo, el fotovoltaico (véanse las referencias [2] - [5]), los LED ([6], [7]) y los fotodetectores ([8] - [10]). En el campo fotovoltaico, estos materiales, gracias a su alta absorción del espectro solar y excelente difusión de electrones y huecos de electrones foto-generados [11], se han usado para la construcción de Células Solares de Perovskita (PSC) capaces de alcanzar, sólo en 11 años, después de la primera publicación del Prof. Miyasaka sobre la tecnología, en 2009 [12], récords inesperados que superan el 25% en términos de eficiencia de conversión fotón-electrón ([13] y [14]).

25 Sin embargo, una limitación en el uso de estos materiales está representada por la limitada calidad de las capas de Perovskita (en adelante también PSK) usadas para la foto-conversión, en términos de morfología, cristalinidad y densidad de defectos ([15] - [17]). Desde este punto de vista, se ha adquirido experiencia directa sobre el papel fundamental de tales características en la durabilidad y el rendimiento de las capas de H-PSK y los dispositivos relacionados, como se describe en las publicaciones ([18] - [22]) de algunos de los inventores de la presente invención.

30 La deposición química de H-PSK sobre un sustrato, por ejemplo mediante recubrimiento por centrifugación, es el enfoque usado en primer lugar que, por un lado, permite una gran versatilidad en el procedimiento de deposición pero, por otro, no proporciona buenos resultados en términos de contaminación (por ejemplo, debido al disolvente residual dentro de la muestra o también a la necesidad de un paso de recocido después de la deposición) y escalabilidad (no permite obtener capas uniformes en muestras grandes). Aunque se han explorado soluciones, particularmente para resolver el problema de la escalabilidad, actualmente los métodos químicos no son fáciles de implementar a nivel industrial, en vista de la producción en serie.

35 Otros métodos, basados en la deposición física de vapor (o PVD), también denominados métodos de evaporación o sublimación, están intrínsecamente libres de contaminantes y son escalables. Una ventaja adicional de estos métodos reside en la alta reproducibilidad de las propiedades de las capas de H-PSK y en la posibilidad de reducir su espesor para su uso en tecnologías semitransparentes. En la bibliografía pueden encontrarse muchos ejemplos referentes a la combinación de la deposición física y los métodos químicos clásicos, por ejemplo mediante la secuenciación de  $\text{PbI}_2$  (yoduro de plomo) por recubrimiento por centrifugación y MAI (yoduro de metilamonio) por evaporación, con un tratamiento posterior a la deposición, que debe añadirse para garantizar una capa de buena calidad.

45 Los procesos de PVD son sin duda necesarios para llevar la tecnología al mercado. A partir del trabajo pionero de Liu et al. [23], que ha proporcionado las primeras pruebas de la gran estabilidad y rendimiento de las capas de H-PSK preparadas con métodos de PVD de coevaporación pura en comparación con sus contrapartidas químicas puras, se han publicado algunos trabajos sobre técnicas completamente físicas aplicadas al crecimiento de H-PSK ([24] - [26]). Estas técnicas pueden dividirse en dos categorías: evaporación estándar en condiciones de alto vacío (HV-PVD, [27]), y sublimación en espacio reducido (CSS, [28]).

50 El primer método (HV-PVD) requiere una cámara de vacío equipada con costosos sistemas de bombeo que permitan alcanzar condiciones de alto vacío para el transporte balístico de las especies sobre un sustrato. El sustrato se coloca a decenas de mm de distancia de la fuente de las especies, para garantizar el espesor y la uniformidad de la composición. Los principales inconvenientes de este enfoque son los costes de la inversión inicial y el mantenimiento, así como los materiales residuales que se pierden en las paredes de la cámara de vacío, con la consiguiente necesidad de suministro continuo de precursores.

55 El segundo método (CSS) se basa en una configuración en la que la fuente está orientada hacia el sustrato a una distancia aproximadamente igual o incluso menor de 1 mm, con el fin de garantizar una ruta corta para las especies que se depositan antes de llegar al sustrato, evitando por tanto la necesidad de condiciones de alto vacío. El inconveniente de la aplicación de la técnica CSS para la deposición de Perovskita (por ejemplo, para la deposición de  $\text{MAPbI}_3$ ) radica en la necesidad de depositar una primera capa de precursor (por ejemplo, de  $\text{PbI}_2$ ) con métodos químicos, antes de sublimar las especies orgánicas (por ejemplo, MAI, [29]) para la formación de la capa de H-PSK. Por lo tanto, es una técnica difícil de implementar, que requiere un enfoque mixto.

60  
65

En los documentos US 2020/0024733 A1 y US 2020/0328077 A1 se describen otros sistemas de deposición tradicionales que no resuelven los inconvenientes mencionados anteriormente. Los sistemas enseñados en estos documentos hacen uso de una cámara de expansión y un gas portador para transportar el material que va a ser depositado sobre un sustrato dentro de una cámara de deposición.

Por lo tanto, se requiere una mayor innovación en el campo de los métodos de deposición de Perovskita sobre un sustrato, para minimizar o eliminar los inconvenientes mencionados.

#### OBJETO DE LA INVENCION

El objeto principal de la presente invención es, por lo tanto, mejorar el estado de la técnica en el campo de la deposición de una o más capas de Perovskita, sobre por lo menos un sustrato.

Más particularmente, un objeto de la presente invención es proporcionar un método de deposición, sobre por lo menos un sustrato, de por lo menos una capa de por lo menos un precursor de PSK, método que, al contrario que los métodos tradicionales, no requiere condiciones de proceso de alto vacío.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método de deposición, sobre por lo menos un sustrato, de por lo menos una capa de por lo menos un precursor de PSK, método que minimice el desperdicio del material precursor usado.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método de deposición, sobre por lo menos un sustrato, de por lo menos una capa de por lo menos un precursor de PSK, método que puede controlarse fácilmente en lo referente a las condiciones del proceso.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un método de deposición, sobre por lo menos un sustrato, de por lo menos una capa de por lo menos un precursor de PSK, método que es ampliable a escala en términos del tamaño del sustrato sobre el que se deposita la capa precursora de PSK.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un método de deposición, sobre por lo menos un sustrato, de una capa de PSK, método que no requiere enfoques mixtos, es más simple, más eficiente y más barato de implementar, incluso a nivel industrial, que los métodos tradicionales.

Otro objeto de la presente invención no menos importante es proporcionar un aparato para la implementación de los métodos mencionados anteriormente, aparato que es rentable y fácil de implementar.

Un objeto específico de la presente invención es un método de deposición de por lo menos una capa de por lo menos un precursor de Perovskita sobre por lo menos un sustrato, mediante el uso de por lo menos una cámara de deposición, en donde:

- en dicha por lo menos una cámara de deposición se obtienen por lo menos una boca de entrada y por lo menos una boca de salida, que están configuradas para ser abiertas y cerradas selectivamente para permitir la entrada y salida de por lo menos un gas dentro y fuera de dicha por lo menos una cámara de deposición;
- dicha por lo menos una cámara de deposición, en dicha por lo menos una boca de salida de la misma, está conectada operativamente a por lo menos una bomba de vacío;
- dicha por lo menos una cámara de deposición aloja por lo menos una fuente, dicha por lo menos una fuente estando configurada para recibir por lo menos un precursor de dicha Perovskita sin usar un gas portador y dicha por lo menos una fuente teniendo por lo menos una boca de suministro configurada para permitir que un gas de dicho por lo menos un precursor de dicha Perovskita, cuando se sublima en dicha fuente, pase directamente de dicha por lo menos una fuente a dicha por lo menos una cámara de deposición sin usar un gas portador; y
- dicha por lo menos una cámara de deposición aloja por lo menos un dispositivo de soporte para dicho por lo menos un sustrato, dicho dispositivo de soporte estando configurado para soportar dicho sustrato entre por lo menos una posición de trabajo, en donde dicho por lo menos un sustrato está alineado con dicha por lo menos una boca de suministro de dicha por lo menos una fuente, a una distancia de deposición preestablecida de la misma, y una posición de reposo, en donde está separado de dicha por lo menos una boca de suministro de dicha por lo menos una fuente, a una distancia mayor que dicha distancia de deposición preestablecida;

y en donde

- dicho por lo menos un sustrato se apoya en dicha por lo menos una cámara de deposición y dicho por lo menos un precursor de dicha Perovskita se carga en dicha por lo menos una fuente de dicha por lo menos una cámara de deposición sin usar un gas portador;

dicho método comprendiendo los siguientes pasos operativos en secuencia:

- 5 A. reducir la presión en dicha por lo menos una cámara de deposición, mediante la activación de dicha bomba de vacío, hasta que se obtenga un valor de presión comprendido dentro de un intervalo de presión operativa preestablecido, en dicha por lo menos una cámara de deposición;
- B. sublimar dicho por lo menos un precursor en dicha por lo menos una fuente, hasta obtener un gas de dicho por lo menos un precursor sublimado;
- 10 C. si todavía no está en dicha posición de trabajo, llevar dicho por lo menos un sustrato a dicha posición de trabajo y dicho por lo menos un sustrato a una temperatura de trabajo preestablecida;
- D. depositar dicho por lo menos un gas de dicho por lo menos un precursor sublimado de este modo, dicho gas saliendo de dicha por lo menos una fuente (5, 5') a través de dicha por lo menos una boca de suministro (51, 51'), directamente sobre dicho sustrato sin usar un gas portador; y
- E. enfriar dicha por lo menos una fuente;

15 en donde

dicho intervalo de presión operativa preestablecida está comprendido entre  $0,1 \times 10^{-3}$  mbar y  $100 \times 10^{-3}$  mbar, opcionalmente entre  $1 \times 10^{-2}$  mbar y  $5 \times 10^{-2}$  mbar, más opcionalmente entre  $2 \times 10^{-2}$  mbar y  $4 \times 10^{-2}$  mbar y en donde dicha distancia de deposición preestablecida está comprendida entre 0,5 cm y 5 cm, opcionalmente entre 1 cm y 3 cm, más opcionalmente comprendida entre 1,5 cm y 2,5 cm.

25 De acuerdo con otro aspecto de la invención, dicha por lo menos una boca de suministro puede estar configurada para ser selectivamente abierta y cerrada, y dicho paso A puede producirse con dicha por lo menos una boca de suministro cerrada y dicho paso D puede producirse con dicha por lo menos una boca de suministro abierta.

30 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, dicho paso A puede comprender además alimentar dicho por lo menos un gas, incluyendo opcionalmente uno o más gases seleccionados entre el grupo que comprende nitrógeno, argón, neón, helio e hidrógeno, en dicha por lo menos una cámara de deposición, a través de dicha por lo menos una boca de entrada.

35 De acuerdo con otro aspecto de la invención, dicho por lo menos un valor de presión dentro de dicho intervalo de presión operativa preestablecido, en dicha por lo menos una cámara de deposición, puede obtenerse en dicho paso A:

- 35 - ajustando un flujo de alimentación de dicho por lo menos un gas en dicha por lo menos una cámara de deposición, opcionalmente manteniendo al máximo una velocidad de succión de dicha por lo menos una bomba de vacío; o
- 40 - mediante un flujo de alimentación constante de dicho por lo menos un gas en dicha por lo menos una cámara de deposición, y:
  - un ajuste de un caudal de por lo menos una válvula, opcionalmente una válvula de mariposa, a través de la cual dicha por lo menos una cámara de deposición está conectada operativamente con dicha por lo menos una bomba de vacío; y/o
  - 45 • un ajuste de una velocidad de succión de dicha por lo menos una bomba de vacío, en donde opcionalmente dicho ajuste de dicha velocidad de succión de dicha por lo menos una bomba de vacío puede llevarse a cabo continuamente o a intervalos de tiempo preestablecidos, en respuesta a un valor medido de dicha presión en dicha por lo menos una cámara de deposición.

50 De acuerdo con otro aspecto de la invención, en dicho paso B, dicha por lo menos una fuente puede calentarse hasta una temperatura de fuente comprendida entre 70°C y 800°C, opcionalmente entre 80°C y 700°C, más opcionalmente comprendida entre 100°C y 600°C y/o dicha por lo menos una cámara de deposición puede calentarse hasta una temperatura comprendida entre 40°C y 120°C, opcionalmente entre 50°C y 100°C, más opcionalmente entre 60°C y 80°C.

55 De acuerdo con otro aspecto de la invención, en dicho paso C dicho por lo menos un sustrato puede calentarse hasta una temperatura de trabajo comprendida entre 30°C y 300°C, opcionalmente comprendida entre 50°C y 200°C, más opcionalmente comprendida entre 60°C y 150°C.

60 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, si en dicho paso A dicho por lo menos un sustrato está en dicha posición de trabajo, dicho método puede comprender enfriar dicho por lo menos un sustrato, durante dichos pasos A y B, hasta una temperatura menor que una temperatura que se requiere en dicho paso B para sublimar dicho por lo menos un precursor en dicha por lo menos una fuente.

65 De acuerdo con otro aspecto de la invención, antes de dicho paso D la diferencia de presión entre dicha por lo menos una fuente y dicha por lo menos una cámara de deposición puede ser igual o mayor que  $1 \times 10^{-2}$  mbar.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, antes de dicho paso A, dicho método puede comprender dejar que dicho por lo menos un gas, opcionalmente un gas ultrapuro, opcionalmente nitrógeno, o un gas noble como argón, neón o helio, fluya a través de dicha por lo menos una cámara de deposición, desde dicha por lo menos una boca de entrada de la misma hasta dicha por lo menos una boca de salida de la misma.

5 También es un objeto específico de la presente invención un método de deposición, sobre por lo menos un sustrato, de por lo menos una capa de Perovskita, comprendiendo el método los siguientes pasos operativos en secuencia:

10 F. disponer por lo menos una cámara de deposición, en donde:

- en dicha por lo menos una cámara de deposición se obtienen por lo menos una boca de entrada y por lo menos una boca de suministro, configuradas para ser abiertas y cerradas selectivamente para permitir la entrada y salida de por lo menos un gas dentro y fuera de dicha por lo menos una cámara de deposición;
- 15 - dicha por lo menos una cámara de deposición, en dicha por lo menos una boca de salida de la misma, está conectada operativamente a una bomba de vacío;
- dicha por lo menos una cámara de deposición aloja por lo menos una fuente, dicha por lo menos una fuente estando configurada para recibir por lo menos un precursor de dicha Perovskita sin usar un gas portador y dicha por lo menos una fuente teniendo por lo menos una boca de suministro, para dejar que un gas de dicho por lo menos un precursor de dicha Perovskita, cuando se sublima en dicha fuente, pase directamente de dicha por lo menos una fuente a dicha por lo menos una cámara de deposición sin usar un gas portador; y
- 20 - dicha por lo menos una cámara de deposición aloja por lo menos un dispositivo de soporte para dicho por lo menos un sustrato, dicho dispositivo de soporte estando configurado para soportar dicho por lo menos un sustrato entre por lo menos una posición de trabajo, en donde dicho por lo menos un sustrato está alineado con dicha por lo menos una boca de suministro de dicha por lo menos una fuente, a una distancia de deposición preestablecida de la misma, y una posición de reposo, en donde está separado de dicha por lo menos una boca de suministro de dicha por lo menos una fuente, a una distancia mayor que dicha distancia de deposición preestablecida;

30 y en donde dicho sustrato se apoya en dicha por lo menos una cámara de deposición y dicho por lo menos un precursor de dicha Perovskita se carga en dicha por lo menos una fuente de dicha por lo menos una cámara de deposición sin usar un gas portador;

35 G. depositar por lo menos una capa de dicho por lo menos un precursor de dicha Perovskita sobre dicho por lo menos un sustrato, mediante el método descrito anteriormente;

H. depositar por lo menos una capa de otro precursor de dicha Perovskita sobre dicho por lo menos un sustrato, mediante el método descrito anteriormente; y

40 I. si en dicho sustrato, debido a una reacción química entre dicho por lo menos un precursor y dicho por lo menos otro precursor de dicha Perovskita, se obtiene el crecimiento de dicha por lo menos una capa de dicha Perovskita, interrumpiendo el método; en caso contrario

J. volver al paso H.

45 De acuerdo con otro aspecto de la invención, si sólo se aloja una fuente en dicha por lo menos una cámara de deposición, dicho método puede comprender entre dicho paso G y dicho paso H y/o, posiblemente, entre cada paso H y el siguiente, la sustitución de dicha fuente en dicha por lo menos una cámara de deposición que contiene dicho por lo menos un precursor, por otra fuente que contiene dicho por lo menos otro precursor o la sustitución, en dicha fuente, de dicho por lo menos un precursor por dicho por lo menos otro precursor; o si dicha por lo menos una cámara de deposición comprende dos o más fuentes, dicho método puede comprender cargar dicho por lo menos un precursor y dicho por lo menos otro precursor en una fuente respectiva y mover dicho sustrato entre una fuente y la otra, entre dicho paso G y dicho paso H y/o, opcionalmente, entre cada paso H y el siguiente al mismo; y si dicho método se lleva a cabo en dos o más cámaras de deposición 2, dicho método puede comprender entre dicho paso G y dicho paso H y/o, opcionalmente, entre cada paso H y el siguiente, mover dicho sustrato entre una cámara de deposición y por lo menos otra cámara de deposición.

60 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, dicho valor de presión de dicha por lo menos una cámara de deposición, un valor de presión de dicha por lo menos una fuente, dicho valor de temperatura de dicho sustrato y dicha distancia de deposición, dentro de cada paso G y H, pueden ajustarse por adelantado o continuamente o a intervalos preestablecidos durante la ejecución de dicho método.

65 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, después de la ejecución del último paso ejecutado H, dicho método puede comprender alimentar en dicha por lo menos una cámara de deposición con por lo menos un gas ultrapuro, opcionalmente seleccionado entre el grupo que comprende nitrógeno o un gas noble comprendido de argón, neón o helio.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, dicho por lo menos un precursor y dicho por lo menos otro precursor pueden seleccionarse del grupo que comprende:  $PbI_2$ , MAI, FAI, Csl,  $SnI_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $EuCl_3$ ,  $EuI_2$ , en forma de polvo, gránulos o comprimidos; y/o

en donde dicho sustrato está hecho de un material seleccionado del grupo que comprende vidrio, Silicio, PEN, PET, opcionalmente provisto de una capa superficial de ITO o PTAA o FTO o  $TiO_2$  o ZnO o dicho sustrato está hecho de Aluminio o Titanio o Carburo de Silicio.

Además, es un objeto específico de la presente invención un aparato para la deposición, sobre por lo menos un sustrato, de por lo menos una capa de por lo menos un precursor de Perovskita o de por lo menos una capa de Perovskita, que comprende:

- por lo menos una bomba de vacío;
- por lo menos una cámara de deposición conectada operativamente a dicha por lo menos una bomba de vacío, en dicha por lo menos una cámara de deposición obteniéndose por lo menos una boca de entrada y por lo menos una boca de salida, cada una de ellas configurada para ser abierta y cerrada selectivamente para permitir la entrada y salida de por lo menos un gas;
- por lo menos una fuente, alojada dentro de dicha por lo menos una cámara de deposición, dicha por lo menos una fuente estando configurada para recibir por lo menos un precursor de dicha Perovskita sin usar un gas portador y dicha por lo menos una fuente teniendo por lo menos una boca de suministro, configurada para dejar pasar un gas de dicho por lo menos un precursor de dicha Perovskita, cuando se obtiene hacia dicha fuente, desde dicha por lo menos una fuente a dicha por lo menos una cámara de deposición sin usar un gas portador;
- por lo menos un dispositivo de soporte para dicho sustrato, dicho dispositivo de soporte estando alojado en dicha por lo menos una cámara de deposición y configurado para soportar dicho sustrato entre por lo menos una posición de trabajo, en donde dicho por lo menos un sustrato está alineado con dicha por lo menos una boca de suministro de dicha por lo menos una fuente, a una distancia de deposición preestablecida de la misma, y una posición de reposo, en donde está separado de dicha por lo menos una boca de suministro de dicha por lo menos una fuente, a una distancia mayor que dicha distancia de deposición preestablecida;
- por lo menos un dispositivo de control, configurado para controlar la apertura y cierre selectivos de dicha por lo menos una boca de entrada y de dicha por lo menos una boca de salida obtenidas en dicha por lo menos una cámara de deposición, el movimiento, a través de dicho dispositivo de soporte, de dicho sustrato entre dicha posición de trabajo y dicha posición de reposo y entre dicha por lo menos una fuente y dicha por lo menos otra fuente, si está provisto en dicha por lo menos una cámara de deposición o entre dicha por lo menos una cámara de deposición y dicha por lo menos otra cámara de deposición, si está provisto en dicho aparato, la activación de dicha bomba de vacío, así como ajustar un valor de presión de dicha por lo menos una cámara de deposición, un valor de presión de dicha por lo menos una fuente, un valor de temperatura de dicho sustrato y dicha distancia de deposición, de acuerdo con uno de los métodos recordados anteriormente.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, dicha por lo menos una fuente puede comprender una cara orientada, en uso, hacia dicho sustrato, en donde se obtienen una pluralidad de bocas de suministro, opcionalmente cuatro, cada boca de suministro teniendo una configuración de planta opcionalmente rectangular u oval o circular, teniendo opcionalmente un tamaño diferente al de otras bocas de suministro de la pluralidad de bocas de suministro, si es circular, teniendo un diámetro comprendido opcionalmente entre 0,5 cm y 1,25 cm sobre la base de la geometría de dicha cámara de deposición y del número de fuentes comprendidas en dicha por lo menos una cámara de deposición, en donde el aparato puede comprender opcionalmente por lo menos un obturador para cada fuente, dicho obturador estando configurado para abrir y cerrar selectivamente sólo una o más bocas de suministro a la vez, en secuencia o simultáneamente, manteniendo cerradas las restantes.

Las reivindicaciones dependientes se refieren a realizaciones preferidas y ventajosas de la invención.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Ahora se describirá la presente invención, con propósitos ilustrativos pero no limitativos, de acuerdo con sus realizaciones preferidas, con referencia particular a los dibujos de las Figuras acompañantes, en donde:

Las Figuras 1a y 1b muestran respectivamente los pasos principales del método de la presente invención, más particularmente los pasos del método de la presente invención para la deposición de por lo menos una capa de por lo menos un precursor de Perovskita sobre por lo menos un sustrato y los pasos del método de la presente invención para la deposición de por lo menos una capa de Perovskita sobre dicho por lo menos un sustrato;

Las Figuras 2a a 2c ilustran respectivamente un sustrato durante los sucesivos pasos de implementación del método de la Figura 1b;

Las Figuras 3a a 3c son representaciones esquemáticas de los aparatos y variables de proceso implicados en la deposición de una capa de PSK sobre un sustrato de acuerdo con el método tradicional HV-PVD (Fig. 3a), el método tradicional CSS (Fig. 3b) y el método de la presente invención, respectivamente;

Las Figuras 4a y 4b muestran otra representación esquemática de algunos componentes del aparato de acuerdo con la presente invención, en dos pasos sucesivos de ejecución del método de la presente invención;

La Figura 4c es un diagrama de bloques de la cámara de deposición y los principales componentes del aparato de la presente invención conectados a la misma;

Las Figuras 5a a 5c ilustran, respectivamente, una vista inferior del aparato de la presente invención, y dos vistas en sección longitudinal, tomadas a lo largo de las líneas de sección A-A y B-B, respectivamente, de la figura 5a; y Las Figuras 6a y 6b son gráficos que ilustran los resultados de algunas pruebas comparativas realizadas para determinar la calidad de una capa de Perovskita depositada sobre un sustrato con el método de la presente invención, respecto a un método tradicional.

## REALIZACIONES DE LA INVENCION

Antes de entrar en los méritos de la invención, se especifica que en la presente descripción y en las reivindicaciones siguientes, por el término general Perovskita (PSK), se entiende un mineral que tiene tanto una composición del tipo  $ABX_3$  como una composición del tipo  $AxA'1-xByB'1-y(XzX'1-z)_3$ , en donde: A y B son cationes, A puede ser tanto orgánico como inorgánico, B es inorgánico y X es el anión que es inorgánico. Un tipo de Perovskita implicado en la presente invención se describe, por ejemplo, en el documento mencionado en la referencia bibliográfica [1].

También se especifica que el método de la presente invención se implementa por medio de un aparato (que forma parte de la presente invención y que se describirá en detalle a continuación), aparato que comprende por lo menos una cámara de deposición, representada en sus aspectos principales en las Figuras 4a a 5c, cámara de deposición que se indica en los dibujos con el número de referencia 2 y está conectada operativamente, de una manera adecuada en la materia, a una bomba de vacío 3 (véase, en particular, la Figura 4c). La bomba de vacío 3, que está colocada en comunicación fluida con la cámara de deposición 2, opcionalmente por medio de una válvula 31, opcionalmente una válvula de mariposa, está configurada para reducir la presión en la cámara de deposición 2 dentro de un intervalo de funcionamiento preestablecido  $\Delta P_c$ . La cámara de deposición 2 está configurada para soportar internamente por lo menos un sustrato 4 sobre el que se va a obtener el crecimiento de por lo menos una capa de Perovskita. El por lo menos un sustrato 4 está hecho opcionalmente de un material seleccionado entre vidrio, silicio, PEN (polietileno naftalato) o PET (polietileno tereftalato), opcional pero ventajosamente provisto de una capa superficial de ITO (óxido de indio-estaño) o PTAA (politriarilamina) o FTO (óxido de fluoroestaño) u otros óxidos metálicos (como  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ). El sustrato 4 también puede ser de aluminio, titanio o carburo de silicio.

En la por lo menos una cámara de deposición 2, que está delimitada en su parte inferior por una pared inferior 21, se aloja por lo menos una fuente 5, por ejemplo insertada directa o indirectamente en una abertura pasante respectiva obtenida en dicha pared inferior 21 (como se muestra en las Figuras 5b y 5c). Dicha fuente 5 está configurada para recibir por lo menos un precursor de la Perovskita que se desea depositar sobre el por lo menos un sustrato 4, por ejemplo  $PbI_2$  (Yoduro de plomo) o MAI (Yoduro de metilamonio) o FAI (Yoduro de formamidinio), CsI (Yoduro de cesio),  $SnI_2$  (Yoduro de estaño),  $PbCl_2$  (Cloruro de plomo),  $EuCl_3$  (Cloruro de europio),  $EuI_2$  (Yoduro de europio), en forma de polvo, eventualmente también en forma de gránulos o comprimidos.

En la por lo menos una fuente 5 hay por lo menos una boca de suministro 51 (opcionalmente configurada para estar selectivamente abierta y cerrada) configurada para permitir que un gas de precursor de Perovskita, cuando se genera de una manera conocida en el campo en la fuente 5, debido al efecto del calentamiento de la propia fuente, pase de la fuente 5 a la cámara de deposición 2 respectiva.

La por lo menos una cámara de deposición 2 está en comunicación con el exterior a través de por lo menos una boca de entrada 22 (sólo una representada en la figura 4c, 5b y 5c), opcional pero ventajosamente obtenida en la parte superior de la misma, la por lo menos una boca de entrada 22 estando configurada para ser colocada en comunicación fluida con por lo menos una fuente 24 de un gas. La por lo menos una cámara de deposición 2 también está en comunicación con el exterior a través de por lo menos una boca de salida 23 (también mostrada en la Figura 4c, 5a-5c), opcional pero ventajosamente obtenida en la pared inferior 21 de la misma o en proximidad de la misma. La por lo menos una boca de entrada 22 y la por lo menos una boca de salida 23 están configuradas para permitir, respectivamente, la entrada y la salida de un gas, como se verá mejor más adelante, por ejemplo del gas procedente de la fuente 24, en y desde la por lo menos una cámara de deposición 2.

En la por lo menos una cámara de deposición 2, se aloja por lo menos un dispositivo de soporte 6 (véanse las Figuras 4a y 4b), el dispositivo de soporte 6 estando configurado para soportar el por lo menos un sustrato 4 entre por lo menos una posición de trabajo, en la que el por lo menos un sustrato 4 está alineado con por lo menos una boca de suministro 51 de la por lo menos una fuente 5 a una distancia de deposición preestablecida  $d_w$  con respecto a la misma, y una posición de reposo, en la que el por lo menos un sustrato 4 está separado de la por lo menos una boca de suministro 51 de la por lo menos una fuente 5, opcionalmente desalineado con respecto a la misma, a una distancia mayor que la distancia de deposición preestablecida  $d_w$ .

Dicho esto, la presente invención comprende un método 1 para la deposición de por lo menos una capa de

por lo menos un precursor de Perovskita sobre por lo menos un sustrato 4, cuando dicho por lo menos un sustrato 4 está soportado en por lo menos una cámara de deposición 2 como se ha descrito anteriormente, opcionalmente en su propia posición de reposo, y cuando por lo menos un precursor de dicha Perovskita se carga en por lo menos una fuente 5 de la por lo menos una cámara de deposición 2.

Dicho método 1 comprende un primer paso operativo A en donde, por ejemplo, con la por lo menos una boca de suministro 51 cerrada de la por lo menos una fuente 5 (que está cerrada antes de la ejecución del paso A, si está abierta), se reduce la presión en la por lo menos una cámara de deposición 2, mediante la activación de la bomba de vacío 3 y, si la hay, opcionalmente mediante el control de la válvula 31, hasta que se alcanza un valor de presión de trabajo  $P_c$  dentro del intervalo de presión de trabajo preestablecido  $\Delta P_c$ . Más específicamente, si hay una válvula 31, el valor de presión  $P_c$  dentro del intervalo de trabajo  $\Delta P_c$  puede alcanzarse en la cámara de deposición 2 activando la bomba de vacío 3, hasta que se alcance un valor límite de presión de trabajo  $P_b$ , valor que es inferior o igual a la presión  $P_c$  y, por lo tanto, controlando la válvula 31, aumentando, si es necesario, la presión en la cámara de deposición 2 desde el valor  $P_b$  hasta el valor  $P_c$ .

Por lo tanto, el método 1 comprende un paso B posterior en donde el precursor se sublima en la por lo menos una fuente 5, hasta que se obtiene un gas de dicho precursor, y un paso C, en donde, si no se encuentra ya en la posición de trabajo, el por lo menos un sustrato 4 se coloca en eje con la por lo menos una boca de suministro 51 de la por lo menos una fuente 5, a la distancia de deposición preestablecida  $d_w$  (es decir, en su posición de trabajo) y el por lo menos un sustrato se lleva a una temperatura de trabajo  $T_w$  que se indicará más adelante.

De acuerdo con una variante del método de la presente invención, si el por lo menos un sustrato 4 sobre el que se desea depositar por lo menos una capa de por lo menos un precursor de Perovskita se encuentra ya en su posición de trabajo, el método 1 de la presente invención prevería enfriar/calentar dicho por lo menos un sustrato 4 a una temperatura de trabajo dependiendo del tipo de precursor a depositar (siempre menor que la temperatura de la fuente de precursor) opcionalmente entre  $-40^{\circ}\text{C}$  y  $300^{\circ}\text{C}$ , por medio de un sistema de refrigeración adecuado, durante los pasos A y B, para controlar el calentamiento del por lo menos un sustrato 4 durante la sublimación del precursor (paso B) y evitar cualquier contaminación, debida al sellado imperfecto de la por lo menos una fuente 5 en la cámara de deposición 2. Durante el paso C, de acuerdo con esta variante del método 1, el sustrato 4 se calentaría o enfriaría a una temperatura de trabajo  $T_w$  que se indicará más adelante.

Por lo tanto, el método 1 de la presente invención comprende un paso D en el que se produce la liberación del gas del precursor así sublimado, desde la por lo menos una fuente 5, gas que se difunde a través de la boca de suministro 51 respectiva, directamente (es decir, sin pasar por otras cámaras o elementos del sistema) hacia el por lo menos un sustrato 4 y se deposita sobre el mismo a una velocidad de deposición que varía sobre la base del precursor, de acuerdo con la presión  $P_c$  de la cámara de deposición 2, la temperatura del sustrato 4, y la distancia  $d_w$  del sustrato 4 desde la boca de suministro 51 respectiva. Si la por lo menos una boca de suministro 51 está configurada opcionalmente para ser abierta y cerrada selectivamente, y en los pasos anteriores del método está cerrada, en el paso D se abre permitiendo la salida del gas.

El método 1 comprende entonces un paso E en donde, una vez finalizado el paso D de deposición del precursor, la fuente 5 se enfría, por ejemplo esperando un cierto tiempo o activamente, mediante un sistema de refrigeración adecuado (no mostrado en las Figuras) y el por lo menos un sustrato 4 con la capa de precursor de Perovskita depositada sobre el mismo, puede moverse a la posición de reposo.

De acuerdo con un aspecto particularmente ventajoso de la invención, en el método 1 de la presente invención el intervalo de presión operacional preestablecido  $\Delta P_c$  está comprendido entre  $0,1 \times 10^{-3}$  mbar y  $100 \times 10^{-3}$  mbar, opcionalmente entre  $1 \times 10^{-2}$  mbar y  $5 \times 10^{-2}$  mbar, más opcionalmente entre  $2 \times 10^{-2}$  mbar y  $4 \times 10^{-2}$  mbar y la distancia de deposición preestablecida  $d_w$  está comprendida entre 0,5 cm y 5 cm, opcionalmente entre 1 cm y 3 cm, más opcionalmente entre 1,5 cm y 2,5 cm.

Como puede observarse (véanse, por ejemplo, las Figuras 3a a 3c), tanto la presión  $P_c$  en la por lo menos una cámara de deposición 2 como la distancia de deposición  $d_w$  del método 1 de la presente invención son intermedias con respecto a los dos métodos de deposición tradicionales HV-PVD y CSS y esto, como se observará más adelante, aporta enormes ventajas.

De acuerdo con un aspecto ventajoso de la invención, antes de el paso A del método 1, puede preverse un paso preliminar ( $A_0$ ) en donde, entre la por lo menos una boca de entrada 22 y la por lo menos una boca de salida 23, en la por lo menos una cámara de deposición 2 se suministra por lo menos un gas, opcionalmente un gas ultrapuro, seleccionado entre nitrógeno o un gas noble como argón, neón o helio. Este paso intermedio permite ventajosamente eliminar cualquier humedad presente en el interior de la por lo menos una cámara de deposición 2 así como cualquier contaminante antes de la activación de la bomba de vacío 3 y, si está prevista, de la válvula 31 de control.

De acuerdo con una variante del método de la presente invención, durante el paso A, por ejemplo, si se proporciona después de alcanzar la presión límite  $P_b$ , el método 1 puede comprender opcionalmente introducir en la

por lo menos una cámara de deposición 2, de nuevo a través de la boca de entrada 22 mencionada por lo menos un gas, opcionalmente uno o más elegidos entre nitrógeno u otro gas noble como argón, neón, helio, también en combinación con hidrógeno o mezclas de los mismos, suministrado por la fuente de gas 24 (mostrada en la Figura 4c), convenientemente conectada en sentido ascendente de la por lo menos una cámara de deposición 2. La implementación del paso A incluye, como ya se ha mencionado anteriormente, la activación de la bomba de vacío 3 y, si la hay, opcionalmente el control de la válvula 31, hasta que se alcance un valor de presión de trabajo  $P_c$  en la por lo menos una cámara de deposición 2, comprendido dentro del intervalo de presión operativa preestablecido  $P_c$ , antes del inicio del paso B.

La introducción de un gas en por lo menos una cámara de deposición 2, como el nitrógeno, puede ser ventajosa [30] para mejorar las características de la capa precursora que se va a depositar sobre el sustrato 4, también por reacción química con el mismo.

A este respecto, se observa que de acuerdo con un aspecto particularmente ventajoso de la presente invención, en el paso A puede obtenerse un valor de presión  $P_c$  dentro del intervalo de presión preestablecido  $\Delta P_c$ , en el interior de la por lo menos una cámara de deposición 2:

- si el método 1 de la presente invención se lleva a cabo sin introducir un gas noble o nitrógeno también en combinación con hidrógeno o mezclas de los mismos, en la por lo menos una cámara de deposición 2, dependiendo del vacío máximo de la bomba de vacío 3 conectada a la misma por lo menos una cámara de deposición 2; o
- si el método 1 de la presente invención se realiza con la introducción de un gas en por lo menos una cámara de deposición 2:
  - regulando el flujo de suministro de gas noble o nitrógeno, también en combinación con hidrógeno o mezclas de los mismos, dentro de la por lo menos una cámara de deposición 2, por medio de una válvula, opcionalmente una válvula de mariposa (no mostrada en los dibujos), situada en sentido ascendente de la por lo menos una cámara de deposición 2, entre la fuente de gas 24 y la propia cámara de deposición 2, opcionalmente manteniendo al máximo la velocidad de succión de la bomba de vacío 3; o
  - mediante el suministro del gas noble o nitrógeno también en combinación con hidrógeno o mezclas de los mismos, en el interior de la por lo menos una cámara de deposición 2, a un flujo constante, y ajuste del caudal de la válvula 31 y/o ajuste de la velocidad de succión de la bomba de vacío 3 (Figura 4c).

Ese ajuste de la presión  $P_c$  en la por lo menos una cámara de deposición 2 puede producirse ajustando continuamente o a intervalos predeterminados la apertura y cierre (o el caudal) de la válvula 31, en respuesta a un valor de presión  $P_c$  en el interior de la por lo menos una cámara de deposición 2, por ejemplo medido a través de un vacuómetro Pirani (representado en la Figura 4c con la referencia 25) u otro dispositivo adecuado.

De acuerdo con el método de la presente invención, en el paso B la por lo menos una fuente 5 se lleva a una temperatura de fuente  $T_s$  entre 70°C y 800°C, opcionalmente entre 80°C y 700°C, más opcionalmente entre 100°C y 600°C, que permita una buena velocidad de sublimación del precursor contenido en la misma y que regule la presión interna correspondiente de la fuente 5, sin alterar su estado (por ejemplo, la temperatura de fuente  $T_s$  debe ser tal que no provoque la fusión del precursor). A modo de ejemplo no limitativo, si el precursor cargado en la fuente es  $PbI_2$ , la temperatura de la fuente  $T_s$  se sitúa entre 250°C y 400°C, opcionalmente entre 300°C y 370°C, más opcionalmente entre 320°C y 350°C.

Todavía de acuerdo con el método de la presente invención, en el paso B la por lo menos una cámara de deposición 2 se calienta ventajosamente, de una manera conocida en la técnica, a una temperatura entre 40°C y 120°C, opcionalmente entre 50°C y 100°C, más opcionalmente entre 60°C y 80°C.

De acuerdo con otro aspecto ventajoso de la invención, al final del paso C, es decir, antes de iniciar la deposición real del precursor sobre el por lo menos un sustrato 4, el por lo menos un sustrato 4 se lleva a una temperatura de trabajo  $T_w$  comprendida entre 30°C y 300°C, opcionalmente entre 50°C y 200°C, más opcionalmente entre 60°C y 150°C. La temperatura a la que se lleva el por lo menos un sustrato 4 depende del precursor que vaya a depositarse sobre el mismo. Simplemente a modo de ejemplo no limitativo, cabe señalar que, si el precursor cargado en la fuente es  $PbI_2$ , la temperatura de trabajo  $T_w$  se encuentra entre 90°C y 150°C, opcionalmente entre 110°C y 140°C, más opcionalmente entre 120°C y 130°C.

En el método 1 de la presente invención, antes del paso D, la diferencia de presión  $\Delta P_{sc}$  entre el ambiente interno de la por lo menos una fuente 5 y la por lo menos una cámara de deposición 2 es igual o mayor que  $1 \times 10^{-2}$  mbar. Como también se verá a continuación, con esta diferencia de presión y las condiciones de trabajo descritas anteriormente es posible controlar eficazmente el proceso de deposición del precursor sobre el por lo menos un sustrato 4.

El método 1 descrito anteriormente para la deposición de por lo menos una capa de por lo menos un precursor

de PSK sobre por lo menos un sustrato 4 se usa ventajosamente en un método 10 de deposición de por lo menos una capa de Perovskita sobre por lo menos un sustrato 4, que es el objeto de la presente invención y se implementa de la manera descrita a continuación.

5 Para obtener el crecimiento de una capa de PSK sobre por lo menos un sustrato 4 (véase en particular la Figura 1b), el método 10 comprende los siguientes pasos operativos en secuencia:

- 10 F. disponer por lo menos una cámara de deposición 2 del tipo descrito anteriormente, en donde el por lo menos un sustrato 4 esté soportado, opcionalmente en posición de reposo, y en donde por lo menos un precursor de la Perovskita se carga en la por lo menos una fuente (5, 5') de la por lo menos una cámara de deposición 2;
- G. depositar por lo menos una capa del por lo menos un precursor (Pbl<sub>2</sub>) de dicha Perovskita sobre el por lo menos un sustrato 4, mediante el método 1 descrito anteriormente;
- H. depositar por lo menos una capa del por lo menos otro precursor (MAI) de dicha Perovskita sobre el por lo menos un sustrato 4, mediante el método 1 descrito anteriormente; y
- 15 I. si en el por lo menos un sustrato 4, debido a una reacción química entre el por lo menos un precursor (Pbl<sub>2</sub>) y el por lo menos otro precursor (MAI), se obtiene el crecimiento de esa por lo menos una capa de Perovskita, interrumpiendo el método; de lo contrario
- J. repetir el paso H con por lo menos otro precursor.

20 El método 10 de la presente invención prevé, en otras palabras, dependiendo del tipo de PSK a formar sobre el por lo menos un sustrato 4 y de acuerdo con el número de precursores con los que se puede obtener dicho PSK, dos o más pasos de deposición de sus precursores, de acuerdo con los métodos descritos anteriormente, en la misma cámara de deposición 2 o en varias cámaras de deposición 2 conectadas entre sí, de tal manera que el por lo menos un sustrato 4, al pasar de una cámara de deposición a otra, pueda permanecer opcionalmente en condiciones de vacío, por ejemplo en condiciones de presión similares a las obtenidas en las cámaras de deposición 2 entre las que se desplaza.

30 Si el método 10 de la presente invención se lleva a cabo en una única cámara de deposición 2 que comprende una única fuente 5 (caso no representado en los dibujos), esto implica que el método 10, entre el paso G y el paso H y/u opcionalmente entre cada paso H y el siguiente, comprende la sustitución en la cámara de deposición 2 de la fuente 5 que contiene el por lo menos un precursor (por ejemplo, Pbl<sub>2</sub>) por otra fuente 5' que contiene el por lo menos otro precursor (por ejemplo, MAI) o la sustitución, en la fuente 5, del por lo menos un precursor (por ejemplo, Pbl<sub>2</sub>) por el por lo menos otro precursor (por ejemplo, MAI).

35 Si, por el contrario, el método 10 de la presente invención se lleva a cabo en una única cámara de deposición 2 que comprende dos o más fuentes, el método 10 de la presente invención comprende cargar el precursor respectivo en cada una de las fuentes respectivas (5, 5') y mover el sustrato 4 entre una fuente (por ejemplo 5 en las Figuras 4a a 5c) y la otra (por ejemplo 5' en las Figuras 4a a 5c), entre el paso G y el paso H y/o, posiblemente, entre cada paso H y el siguiente, por ejemplo si las fuentes 5 fueran más de dos.

40 De nuevo, en el caso (no mostrado en los dibujos) en donde el método 10 de la presente invención se lleva a cabo en una pluralidad de cámaras de deposición 2 conectadas entre sí de la manera adecuada descrita anteriormente, en donde cada cámara de deposición 2 comprende una única fuente 5 o más fuentes (5, 5'), el método 10, dependiendo de la configuración del sistema, entre el paso G y el paso H y/o, posiblemente entre cada paso H y el siguiente, puede comprender:

- la sustitución de la fuente 5 de una cámara de deposición 2 que contenga por lo menos un precursor por otra fuente 5' que contenga el por lo menos otro precursor o la sustitución, en dicha fuente 5, del por lo menos un precursor por el por lo menos otro precursor; y/o
- 50 - el desplazamiento del por lo menos un sustrato 4 entre una fuente 5 y otra 5', incluso varias veces, en la misma cámara de deposición 2 o entre una cámara de deposición y otra.

Al final del último paso H realizado por el método, antes de detener el método 10 y retirar el sustrato 4 de la por lo menos una cámara de deposición 2, la presente invención comprende opcionalmente un paso adicional F<sub>0</sub>, en donde la por lo menos una cámara de deposición 2 se llena con un gas ultrapuro, opcionalmente nitrógeno o un gas noble como argón, neón o helio, tanto para permitir la ventilación de la por lo menos una cámara de deposición 2 como para proteger de la contaminación el por lo menos un sustrato 4 sobre el que se ha depositado la capa de PSK.

60 De acuerdo con un aspecto particularmente ventajoso de la invención, en el método 1 y por lo tanto en el método 10, la presión P<sub>c</sub> en la por lo menos una cámara de deposición 2, el valor de presión P<sub>s</sub> en cada fuente 5, el valor de temperatura del sustrato T<sub>s</sub> y la distancia de deposición d<sub>w</sub>, en las pasos A a F, son ajustables de antemano y la apertura y cierre selectiva de la por lo menos una boca de entrada 22 y de la boca de salida 23 obtenidas en la por lo menos una cámara de deposición 2, la apertura y cierre selectiva de la por lo menos una boca de suministro (51, 51'), el desplazamiento, por medio del dispositivo de soporte 6, del por lo menos un sustrato 4 entre su posición de trabajo y su posición de reposo y entre una fuente 5 y la otra 5', si la hay en por lo menos una cámara de deposición

2, o entre una cámara de deposición 2 y la otra, cuando la hay, y la activación de la bomba de vacío 3 así como la apertura y cierre de la válvula 31 (para ajustar su potencia) están configurados para ser ajustados, por ejemplo por un operador, por ejemplo manualmente o por medio de un dispositivo de control adecuado (no representado en las Figuras) en donde está instalada una aplicación para el control manual o automático de los parámetros de funcionamiento del aparato mencionados anteriormente y la activación y desactivación de sus componentes.

A continuación, a modo de ejemplo no limitativo, se proporciona un ejemplo de aplicación de la presente invención, para obtener el crecimiento de PSK, específicamente de  $\text{MAPbI}_3$ , sobre un sustrato de vidrio.

De acuerdo con el método 10 de la presente invención, los polvos respectivos de precursores ( $\text{PbI}_2$ , MAI), en cantidad entre 2g y 8g, se cargan en el paso F en dos fuentes 5 y 5' de una cámara de deposición 2, las fuentes configuradas para ser abiertas y cerradas selectivamente. El consumo medio para la deposición de un solo precursor se sitúa ventajosamente entre 2 mg y 5 mg, dependiendo del tamaño del sustrato 4, por lo que resulta bastante evidente que las fuentes (5, 5'), una vez cargadas, pueden usarse varias veces en el método de la presente invención antes de que sea necesario proceder a una nueva recarga (el consumo medio de precursor puede estimarse en aproximadamente 2g/año). De esta manera, parece bastante evidente cómo el método 10 de la presente invención es ventajoso con respecto a los métodos tradicionales de HV-PVD y CSS que, al tener consumos de precursor más elevados, por ejemplo del orden de 2g/mes, para la deposición sobre sustratos 4 de igual tamaño, requieren actividades de rellenado y mantenimiento más frecuentes. En el paso F también se coloca el sustrato 4 sobre el dispositivo de soporte 6 en su posición de reposo.

De acuerdo con el método 10 de la presente invención, en el paso G, antes de comenzar la sublimación del primer precursor (correspondiente al paso A del método 1), la cámara de deposición 2 es atravesada por un flujo de nitrógeno ultrapuro (paso A<sub>0</sub>), para eliminar cualquier humedad presente en la cámara de deposición 2 y cualquier contaminante presente en la misma.

En este punto, la cámara de deposición 2 se llena de nitrógeno y, gracias a la activación de la bomba de vacío 3 y, si la hay, opcionalmente mediante el control de la válvula 31, la presión  $P_c$  en la cámara de deposición se lleva dentro del intervalo preestablecido  $\Delta P_c$  de  $2\text{-}5 \times 10^{-2}$  mbar, que puede monitorizarse ventajosamente, de manera adecuada, por medio del mencionado vacuómetro Pirani 25 que funciona en el intervalo comprendido entre 10 mbar y  $10^3$  mbar. A continuación, se sublima el precursor ( $\text{PbI}_2$ ) en la primera fuente 5 calentando la propia fuente 5, de una manera conocida. A modo de ejemplo, para un precursor del tipo  $\text{BX}_2$  como  $\text{PbI}_2$ , la temperatura de la fuente es igual a  $350^\circ\text{C}$ , en cualquier caso entre  $300^\circ\text{C}$  y  $380^\circ\text{C}$  dependiendo de las condiciones de proceso preestablecidas. En este punto, la diferencia de presión  $\Delta P_{sc}$  entre el interior de la fuente 5 y la cámara de deposición 2 es de aproximadamente  $1 \times 10^{-2}$  mbar, lo que permite controlar las propiedades del gas precursor (su cinética, su energía, etc.) según se desee. Durante el calentamiento de la primera fuente 5, la cámara de deposición 2 se calienta a una temperatura  $T_w$  menor de  $100^\circ\text{C}$  (como se ha descrito anteriormente) y se mantiene a esa temperatura hasta el final del proceso de deposición de PSK.

En cuanto la fuente 5 ha alcanzado la temperatura de trabajo requerida (le lleva aproximadamente 50 minutos), el sustrato 4 se lleva a la posición de trabajo alineado con su boca de suministro 51, a una distancia  $d_w$  entre 0,5 cm-5cm y se abre la boca de suministro 51. En ese momento, el gas precursor sale libremente de la fuente y se deposita sobre el sustrato, en un intervalo de tiempo que varía de acuerdo con el espesor del precursor que debe depositarse sobre el sustrato 4. A modo de ejemplo, una velocidad de deposición de  $\text{PbI}_2$  con el sustrato a una temperatura de la fuente 5  $T_s$  igual a  $350^\circ\text{C}$  y a una presión en la cámara de deposición 2 igual a  $4 \times 10^{-2}$  mbar es de aproximadamente 3 nm/min. Durante la deposición, el sustrato se mantiene a una temperatura de aproximadamente  $120^\circ\text{C}$ . En este momento, una vez se ha completado la deposición, el sustrato 4 se lleva a la posición de reposo, durante un intervalo de tiempo necesario para que la primera fuente 5 se enfríe. Dicho intervalo de tiempo puede reducirse, por ejemplo, enfriando activamente la fuente 5, de manera conocida, por medio de un sistema de refrigeración adecuado (no representado en las Figuras).

A continuación, de acuerdo con el paso H del método 10 de la presente invención, se calienta una segunda fuente 5' a una temperatura necesaria para la sublimación del otro precursor del tipo AX. A modo de ejemplo, para un precursor del tipo AX como el MAI, la temperatura de la fuente es igual a  $135^\circ\text{C}$ , en cualquier caso entre  $100^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$  dependiendo de las condiciones de proceso preestablecidas. Tan pronto como la fuente 5' ha alcanzado la temperatura de trabajo requerida (le lleva aproximadamente 15 minutos), el sustrato 4 se coloca en la posición de trabajo alineado con su boca de suministro 51', a una distancia  $d_w$  entre 0,5 cm y 5cm y se abre la boca de suministro 51'. En ese momento, el gas precursor sale libremente de la fuente y se deposita sobre el sustrato, en un intervalo de tiempo que varía de acuerdo con el espesor deseado del precursor que se desea depositar sobre el sustrato. A modo de ejemplo, una velocidad de deposición de MAI con el  $\text{PbI}_2$  a una temperatura de la fuente 5'  $T_s$  igual a  $135^\circ\text{C}$  y a una presión en la cámara de deposición 2 igual a  $4 \times 10^{-2}$  mbar es de aproximadamente 2,5 nm/min. Durante la deposición, el sustrato se mantiene a una temperatura de aproximadamente  $75^\circ\text{C}$ . En este punto, una vez que se ha completado la deposición, el sustrato 4 se pone en posición de reposo, durante un intervalo de tiempo necesario para que se enfríe la fuente 5'. Ese intervalo de tiempo puede reducirse, por ejemplo, enfriando activamente la fuente 5', mediante el sistema de refrigeración adecuado mencionado anteriormente.

Como en el caso de deposición de  $\text{MAPbI}_3$ , en el método de la presente invención el crecimiento de la capa de PSK se produce en dos pasos, en el paso 1 finaliza el método 10. Si, por el contrario, la PSK a depositar sobre el sustrato fuera del tipo  $\text{AxA}'_1\text{-xByB}'_1\text{-y(XzX}'_1\text{-z)}$ , por ejemplo si se tratara de una Perovskita mixta que tuviera la siguiente fórmula  $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y}(\text{I}_2\text{Br}_{1-z})_3$ , el método 10 comprendería, por ejemplo, la ejecución de tantos pasos de deposición como precursores a depositar, y por tanto tendríamos:

- un primer paso G, en donde se deposita el precursor de tipo  $\text{BX}_2$ ;
- un segundo paso H, en donde se deposita el precursor de tipo  $\text{B}'\text{X}'_2$ ;
- un tercer paso H', en donde se deposita el precursor de tipo AX;
- y un cuarto paso H', en donde se deposita el precursor de tipo  $\text{A}'\text{X}'$ .

Para demostrar la eficacia del método 10 de la presente invención, se presentan los resultados de los ensayos comparativos realizados, en los que se depositó una capa de PSK sobre un sustrato 4 con el método de la presente invención (Figura 6a) y con el método de HV tradicional -PVD (Figura 6b). En particular, las Figuras 6a y 6b ilustran la alta calidad de la capa de PSK depositada sobre el sustrato 4, en términos de características estructurales mediante la implementación del método de la presente invención, las condiciones de proceso principales del cual se detallan a continuación:

- temperatura del primer precursor  $\text{PbI}_2$  (es decir, de la primera fuente 5) igual a  $350^\circ\text{C}$ ,
- temperatura del segundo precursor MAI (es decir, de la primera fuente S') igual a  $135^\circ\text{C}$ ,
- presión en la cámara de deposición 2  $P_c$  igual a  $4 \times 10^{-2}$  mbar,
- en donde, durante la deposición de  $\text{PbI}_2$ , el sustrato se mantuvo a  $120^\circ\text{C}$ , y durante la deposición de MAI, el sustrato se mantuvo a  $75^\circ\text{C}$ ,
- distancia de deposición  $d_w$  entre la fuente y el sustrato igual a 2 cm,
- intervalo de tiempo de deposición de  $\text{PbI}_2=30\text{min}$ ,
- intervalo de tiempo de deposición de MAI=60min,
- espesor de la capa de  $\text{MAPbI}_3$  obtenida, igual a 180nm.

En las Figuras 6a y 6b se evalúa la calidad de la capa de  $\text{PbI}_2$  depositada sobre la base de la curva de distribución del eje de crecimiento de los planos reticulares (curva de balanceo) obtenida a partir de un análisis por rayos X realizado sobre el sustrato con PSK. La forma de dicha curva de distribución y su anchura a media altura (Anchura Completa a media altura - FWHM) muestran cómo el material depositado sobre el sustrato de acuerdo con el método de la presente invención es un material ordenado con una alta calidad del orden reticular atómico (El "orden reticular" de la Figura 6a es evidentemente superior al de la Figura 6b), al igual que en un material ideal, es decir, un material bien ordenado a nivel atómico y con un bajo número de imperfecciones reticulares.

Dicho esto, el método descrito anteriormente puede implementarse ventajosamente por medio de un aparato, indicado en las Figuras con el número de referencia 100, para la deposición sobre un sustrato 4 de por lo menos una capa de por lo menos un precursor de un PSK o de por lo menos ese PSK, que también constituye el objeto de la presente invención e incluye:

- por lo menos una bomba de vacío 3;
- por lo menos una cámara de deposición 2 conectada operativamente con la por lo menos una bomba de vacío 3, opcionalmente a través de una válvula 31, opcionalmente por lo menos una válvula de mariposa, en la por lo menos una cámara de deposición 2 obteniéndose por lo menos una boca de entrada 22 y por lo menos una boca de salida 23, cada una configurada para ser abierta y cerrada selectivamente para permitir la entrada y salida de por lo menos un gas, tal como se ha descrito anteriormente;
- por lo menos una fuente (5, 5'), alojada en el interior de la por lo menos una cámara de deposición 2, la fuente (5, 5') estando configurada para recibir por lo menos un precursor de la Perovskita y por lo menos una boca de suministro (51, 51'), opcionalmente configurada para ser abierta y cerrada selectivamente, configurada para dejar pasar un gas del por lo menos un precursor de dicha Perovskita, cuando se obtiene en la fuente (5, 5'), desde la por lo menos una fuente (5, 5') hacia la por lo menos una cámara de deposición (2);
- por lo menos un dispositivo de soporte 6 para el sustrato 4, el dispositivo de soporte estando alojado en la por lo menos una cámara de deposición 2 y configurado para soportar dicho sustrato 4 entre por lo menos una posición de trabajo, en donde está alineado con por lo menos una boca de suministro (51, 51') de una fuente respectiva (5, 5'), a una distancia de deposición preestablecida  $d_w$  de la misma, y una posición de reposo, en donde está separado de la por lo menos una boca de suministro (51, 51') de la fuente (5, 5'), opcionalmente no alineado con la misma, a una distancia mayor que la distancia de deposición preestablecida  $d_w$ ;
- por lo menos un dispositivo de control (no representado en los dibujos), configurado para controlar la apertura y cierre selectivos de la por lo menos una boca de entrada 22 y de la por lo menos una boca de salida 23 obtenidas en la por lo menos una cámara de deposición 2, la apertura y cierre selectivos opcionales de la por lo menos una boca de suministro (51, 51'), el desplazamiento, a través del dispositivo de soporte 6, del soporte 4 entre su posición de trabajo y su posición de reposo y entre una fuente 5 y la otra 5', si la hay en la por lo menos una cámara de deposición 2, o entre una cámara de deposición 2 y la otra, cuando la hay, y la

activación de la bomba de vacío 3, la apertura y cierre de la válvula 31 si la hay, así como para imponer un valor de presión  $P_c$  en la por lo menos una cámara de deposición 2, un valor de presión  $P_c$  en la por lo menos una fuente (5, 5'), un valor de temperatura  $T_w$  del sustrato 4 y la distancia de deposición preestablecida  $d_w$ .

5 El aparato 100 de la presente invención también puede comprender:

- por lo menos una fuente de gas 24, como se ha descrito anteriormente, conectada en sentido ascendente de la por lo menos una cámara de deposición 2 y en comunicación fluida con la misma a través de la por lo menos una boca de entrada 22; y
- 10 - por lo menos una válvula 31, entre por lo menos una boca de salida 23 de la por lo menos una cámara de deposición 2 y la bomba de vacío 3, en comunicación fluida con la misma.

15 Con tal configuración, el aparato 100 de acuerdo con la presente invención puede obtener, por medio del dispositivo de control mencionado anteriormente, un valor de presión  $P_c$  dentro de la por lo menos una cámara de deposición 2, en el intervalo de presión preestablecido  $\Delta P_c$ :

- en función del vacío máximo de la bomba de vacío 3, conectada a la cámara de deposición 2; o
- si lo hay, ajustando el flujo de suministro del gas noble o nitrógeno, también en combinación con hidrógeno o mezclas de los mismos, dentro de la cámara de deposición 2, por medio de una válvula, opcionalmente una
- 20 válvula de mariposa, situada en sentido ascendente de la cámara de deposición 2, entre la fuente de gas 24 y la propia cámara de deposición 2, opcionalmente manteniendo al máximo la velocidad de succión de la bomba de vacío 3; o
- si lo hay, introduciendo el gas en la cámara de deposición 2 a un flujo constante y ajustando la velocidad de succión de la bomba de vacío 3 y/o ajustando el caudal de la válvula 31.

25 El ajuste de la presión  $P_c$  en el interior de la por lo menos una cámara de deposición 2 efectuado por el dispositivo de control puede tener lugar de manera continua o a intervalos predeterminados, por ejemplo en respuesta a un valor de la presión  $P_c$  en el interior de la por lo menos una cámara de deposición 2, por ejemplo medido por un vacío Pirani de vacuómetro Pirani 25 u otro dispositivo adecuado al efecto.

30 De acuerdo con una realización preferida del aparato 100 de la presente invención, cada cámara de deposición 2 está delimitada inferiormente por una pared inferior 21 que soporta dos fuentes (5, 5'). El dispositivo de soporte 6 alojado en la cámara de deposición 2 respectiva (mostrado sólo en las figuras 4a y 4b) comprende ventajosamente una bandeja 61, fijada rígidamente a una varilla 62, opcionalmente en el centro de la misma, varilla

35 62 que está conectada de manera móvil a una pared que delimita la cámara de deposición 2 desde arriba, opcionalmente rotatoria alrededor de su propio eje longitudinal. En la bandeja 61 hay por lo menos un asiento de carcasa configurado para alojar el sustrato 4. El movimiento de la varilla 62 y, por tanto, de la bandeja 61 fijada rígidamente a la misma provoca el desplazamiento del sustrato 4 alojado en el asiento de la carcasa, entre la posición de reposo mencionada anteriormente y una posición de trabajo mencionada anteriormente. El asiento de la carcasa

40 está delimitado por una abertura pasante que expone una zona del sustrato 4 hacia la fuente o fuentes (5, 5') instaladas en la cámara de deposición 2. De acuerdo con una variante de la presente invención, en la bandeja 61 de la presente invención pueden obtenerse varios asientos de carcasa, de forma y tamaño variables, por ejemplo de forma cuadrada que van desde 1,5 cm x 1,5 cm hasta 15 cm x 15 cm, que por tanto permiten implementar el método de la presente invención con sustratos 4 que también tienen cada vez dimensiones diferentes, ligeramente mayores que los asientos

45 de carcasa respectivos, o permiten implementar el método de la presente invención en varios sustratos al mismo tiempo, dependiendo del número y configuración de las fuentes instaladas en la cámara de deposición 2. En cualquier caso, al experto en la técnica no le resultará difícil comprender que son posibles otras formas del dispositivo de soporte 6 y que entran dentro del alcance de la presente invención, siempre que permitan desplazar el soporte 4 entre su posición de trabajo y su posición de reposo, entre una fuente y otra y, si está previsto, entre una cámara de deposición

50 2 y otra.

De acuerdo con un aspecto ventajoso de la invención, el dispositivo de soporte 6 de cada cámara de deposición 2 puede ser calentado y enfriado, mediante un sistema de calentamiento y enfriamiento adecuado no representado en los dibujos, con el fin de calentar y enfriar el por lo menos un sustrato 4 alojado en el mismo, que

55 debe mantenerse dentro del intervalo de temperaturas notificado anteriormente durante la implementación del método de la invención. El sistema de calentamiento y enfriamiento del dispositivo de soporte 6 permite implementar un blindaje de tipo térmico y evita que el calentamiento de una fuente en la cámara de deposición 2 afecte a la temperatura del sustrato 4, cuando no es requerido por el método de la invención.

60 El dispositivo de soporte 6 está hecho de un material que está configurado para conducir térmicamente bien y al mismo tiempo resistir la corrosión. De acuerdo con una realización preferida, dada a modo de ejemplo no limitativo, el dispositivo de soporte 6 puede estar hecho de aluminio o cobre y puede estar recubierto en la superficie con una capa de óxido.

65 Ventajosamente, el aparato 100 de la presente invención puede comprender además por lo menos un

obturador (7, 7') para cada fuente (5, 5'), dicho obturador (7, 7') está configurado para abrir selectivamente una o más bocas de suministro (51, 51'), para cada fuente (5, 5'), de manera secuencial o simultánea, según las necesidades, manteniendo cerradas las restantes. De esta manera, dependiendo de la posición mutua asumida entre el sustrato 4 en posición de trabajo y la boca o bocas de suministro (51, 51') de la fuente (5, 5'), es posible, mediante el control del obturador (7, 7'), obtener la apertura de una o más bocas de suministro (51, 51') y controlar por tanto la deposición del precursor sobre una zona más o menos amplia de una cara del sustrato 4 que, en uso, está alineado con la fuente (5, 5') respectiva. Gracias al uso del obturador (7, 7'), se obtiene también la protección mecánica de una fuente (5, 5') respecto de las otras (5, 5), se evita la contaminación cruzada entre los precursores contenidos en ellas y, además, se aumenta la fiabilidad del método.

También hay que tener en cuenta que una fuente puede protegerse térmicamente de las demás regulando también activamente su temperatura  $T_s$  por medio de un sistema de refrigeración adecuado. De esta manera, se evita la sublimación del precursor contenido en la misma y, por lo tanto, la contaminación cruzada con el precursor o precursores de la otra fuente o fuentes.

El obturador (7, 7') de cada fuente, como puede observarse en las figuras, comprende por lo menos una varilla (71, 71') que se extiende opcionalmente desde la pared inferior 21 que delimita desde abajo la cámara de deposición, dicha varilla (71, 71') está configurada para rotar alrededor de un eje de pivote coincidente con su propio eje longitudinal y tiene un extremo libre (710, 710') sustancialmente al mismo nivel de la cara de la fuente (5, 5') en donde está o están formadas la boca o bocas de suministro (51, 51'). El obturador (7, 7') comprende además un elemento tipo placa 72 unido rígidamente a dicho extremo libre (710, 710') y configurado para ser rotado alrededor del eje de pivote coincidente con el eje longitudinal de la varilla 71, por lo que puede moverse entre una primera posición, en donde cierra todas las salidas de suministro (51, 51') obtenidas en la fuente (5, 5') respectiva y las respectivas segundas posiciones de trabajo en donde sólo una o varias de ellas quedan abiertas. En cualquier caso, el experto en la técnica no tendrá dificultad en comprender cómo pueden implementarse otras formas del obturador (7, 7') de cada fuente pueden y entrar dentro del alcance de protección de la presente invención, siempre que permitan abrir y cerrar selectivamente una o varias bocas de suministro (51, 51') de cada fuente (5, 5').

Como alternativa al obturador (7, 7') para cada fuente, el aparato 100 de la presente invención puede configurarse para controlar el escape del gas precursor de Perovskita que se va a depositar, desde la fuente (5, 5') respectiva en donde está contenido, con intervalos de tiempo comparables a los del movimiento del obturador (7, 7'), ajustando la presión  $P_c$  en el interior de la cámara de deposición 2. De hecho, si ésta es elevada con respecto a la presión  $P_s$  en el interior de la fuente (superior a un cierto valor umbral que depende del precursor), el gas precursor no podrá alcanzar el sustrato 4 y, por lo tanto, depositarse sobre el mismo. Por el contrario, si se redujera la presión  $P_c$  en el interior de la cámara de deposición 2 (por debajo de un valor umbral que depende del precursor), el gas precursor podría alcanzar el sustrato 4 y, por lo tanto, depositarse sobre el mismo. Ajustando la presión  $P_c$  en el interior de la cámara de deposición 2, es posible por tanto aplicar el mismo efecto de apertura y cierre de la boca o bocas de suministro (51, 51') obtenido a través del obturador (7, 7').

A la vista de lo anterior es bastante evidente que el método y el aparato de acuerdo con la invención, supera los inconvenientes descritos en la introducción. De hecho, los métodos y el aparato de deposición descritos permiten trabajar en condiciones de vacío "no alto", contrariamente a los sistemas tradicionales, y disponer el sustrato 4 a una distancia intermedia respecto a lo permitido hasta ahora por los mismos métodos tradicionales (véanse en particular las Figuras 3a y 3b) con enormes ventajas tanto en términos de coste de los equipos como en términos de desperdicio y dispersión de los precursores usados en cada cámara de deposición 2 y en términos de las consiguientes operaciones de limpieza y mantenimiento necesarias.

No sólo eso, los métodos de la presente invención permiten regular un mayor número de parámetros del proceso (presión de la cámara de deposición 2, presión de cada fuente, valor de temperatura del sustrato y distancia de deposición) en comparación con los métodos tradicionales, como se indica en las Figuras 3a y 3b, y esto permite ajustar con precisión el espesor (que puede ser incluso la mitad o 1/3 del espesor que pueden obtenerse con los métodos tradicionales) y la calidad del material depositado sobre el sustrato 4.

Una ventaja adicional está representada por la fácil y rápida transferencia del precursor sobre un sustrato 4 correspondiente, y la posibilidad, configurando adecuadamente el aparato 100 con el número deseado de cámaras de deposición (posiblemente conectadas entre sí para mantener el vacío en el pasaje de este sustrato 4 entre una cámara y otra) y fuentes (5, 5') de aplicar secuencialmente varias capas del mismo precursor o de diferentes precursores sobre el mismo sustrato 4, sin necesidad de abrir y cerrar la cámara de deposición 2, o sobre más sustratos al mismo tiempo, de acuerdo con las varias necesidades. A modo de ejemplo, gracias al método y aparato de la presente invención es posible depositar por lo menos una capa de Perovskita sobre por lo menos un sustrato 4, mediante un método 10:

- que comprende n pasos de deposición secuenciales, en donde se deposita una capa de un precursor en cada paso (véase el método secuencial de 2 pasos descrito anteriormente para la deposición de  $\text{MAPbI}_3=\text{PbI}_2+\text{MAI}$ ); o

- que comprende la deposición secuencial de capas atómicas alternas de precursores de Perovskita, en un proceso de múltiples pasos (denominado capa por capa) en donde un sustrato 4 se lleva alternativamente entre una fuente y otra para la deposición, en cada fuente, de una capa atómica del precursor respectivo.

En lo que respecta a la calidad de la capa de PSK depositada, como puede observarse en los resultados presentados en las Figuras 6a y 6b, la calidad de las capas de PSK obtenidas gracias a la presente invención permite reducir el espesor de la capa de PSK depositada y la cantidad de material usado con el doble beneficio de poder obtener capas semitransparentes de PSK que, por lo tanto, pueden usarse fácilmente en los campos requeridos (como se ha mencionado en el campo de las células solares) y la reducción de costes.

Además, el método de la presente y el aparato para su aplicación permiten la escalabilidad requerida. De hecho, el sustrato 4 al que puede aplicarse el método de la presente invención puede tener dimensiones que varían, por ejemplo, entre 1,5 cm x 1,5 cm hasta más de 15 cm x 15 cm. Esto hace que el método de la presente invención sea más interesante desde el punto de vista de su aplicación industrial a gran escala. De hecho, el método de la presente invención puede implementarse ventajosamente para recubrir sustratos para elaborar células solares de Perovskita.

En lo que antecede se han descrito las realizaciones preferidas y se sugirieron algunas modificaciones de la presente invención, pero debe entenderse que los expertos en la técnica pueden realizar modificaciones y cambios sin apartarse del alcance relativo de la protección, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Así, por ejemplo, las bocas de suministro (51,51') pueden ser cuatro en número para cada fuente (5, 5'), obtenidas en un elemento tapón que cierra cada fuente (5, 5') por la parte superior y, si son de forma circular, pueden tener un diámetro diferente, dependiendo de la geometría de la cámara de deposición 2, de la trayectoria que debe recorrer el gas precursor para llegar al sustrato 4, de la trayectoria seguida por el sustrato 4 para pasar entre su posición de reposo y su posición de trabajo y de su tamaño.

Como ya se ha mencionado anteriormente, con los métodos 1 y 10 y el aparato 100 de la presente invención, el número de fuentes (5, 5') en cada cámara de deposición 2 puede adaptarse a la necesidad, por composición y número de cationes (A, B) y aniones (X). Además, por medio el dispositivo de control del aparato 100 de la invención es posible definir el tiempo de residencia del sustrato en cada fuente (5, 5') y es posible establecer una secuencia de repeticiones de deposición ad hoc, para obtener la deposición capa a capa de diferentes precursores de PSK, a fin de permitir el crecimiento de estructuras estratificadas de PSK de diferentes composiciones.

Además, el aparato 100, en su configuración más simple, comprende por lo menos una cámara de deposición 2 y por lo menos una bomba de vacío 3 conectada a la misma. De acuerdo con una configuración más compleja, el aparato 100 comprende, además de la por lo menos una cámara de deposición 2 y la por lo menos una bomba de vacío 3 conectada a la misma, también una fuente 24 de gas, conectada en sentido ascendente de la por lo menos una cámara de deposición 2, y en comunicación fluida con por lo menos una boca de entrada 22 de esta última, y por lo menos una válvula 31, conectada entre la por lo menos una cámara de deposición 2 y la por lo menos una bomba de vacío 3, en comunicación fluida con las mismas.

De acuerdo con otra variante del aparato 100 de la presente invención, contrariamente a lo ilustrado en las Figuras, la por lo menos una boca de entrada 22 de la por lo menos una cámara de deposición 2 puede obtenerse en la pared inferior 21 de dicha cámara de deposición, mientras que la por lo menos una boca de salida 23 puede formarse en la parte superior de la por lo menos una cámara de deposición 2.

Por último, los intervalos de temperatura indicados en la presente descripción se refieren a los precursores para los que se han proporcionado. Evidentemente, estos intervalos de temperatura varían en función del precursor de Perovskita que se deposite en cada sustrato 4.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Luis K. Ono, Emilio J. Juárez-Pérez, and Yabing Qi, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 30197-30246.
- [2] Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, Nature, 2013, 499, 316-9.
- [3] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. Il Seok, Nature, 2015, 517, 476-480.
- [4] A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, Chem. Rev., 2019, 119, 3036-3103.
- [5] W. Huang, J. S. Manser, P. V. Kamat and S. Ptasińska, Chem. Mater., 2015, acs.chemmater.5b04122.
- [6] M. Zhang, F. Yuan, W. Zhao, B. Jiao, C. Ran, W. Zhang and Z. Wu, Org. Electron. physics, Mater. Appl., 2018, 60, 57-63.
- [7] V. Adinolfi, W. Peng, G. Walters, O. M. Bakr and E. H. Sargent, Adv. Mater., 2018, 30, 1-13.
- [8] J. Zhou and J. Huang, Adv. Sci., 2018, 5.
- [9] N. Patel, S. Dias and S. B. Krupanidhi, J. Electron. Mater., 2018, 47, 2306-2315.

- [10] H. W. Chen, N. Sakai, A. K. Jena, Y. Sanehira, M. Ikegami, K.-C. Ho and T. Miyasaka, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6, 1773-1779.
- [11] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza and H. J. Snaith, *Science*, 2013, 342, 341-344.
- 5 [12] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6050-1
- [13] W. S. Yang, B.-W. Park, E. H. Jung and N. J. Jeon, *Science* (80-), 2017, 356, 1376-1379.
- [14] <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200925.pdf>
- [15] Y. Zhao and K. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 4175-4186.
- 10 [16] Yang, W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., & Seok, S. I. (2015). High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348(6240), 1234-1237. <https://doi.org/10.1126/science.aaa9272>
- [17] A. Ng, Z. Ren, Q. Shen, S. H. Cheung, H. C. Gokkaya, S. K. So, A. B. Djurisic, Y. Wan, X. Wu and C. Surya, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 32805-32814.
- 15 [18] Alberti, A.; Deretzis, I.; Mannino, G.; Smecca, E.; Giannazzo, F.; Listorti, A.; Colella, S.; Masi, S.; La Magna, A. Nitrogen soaking promotes lattice recovery in polycrystalline hybrid perovskites. *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1803450.
- [19] Alberti, A.; Deretzis, I.; Mannino, G.; Smecca, E.; Sanzaro, S.; Numata, Y.; Miyasaka, T.; La Magna, A. Revealing a discontinuity in the degradation behavior of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> during thermal operation. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 13577-13585.
- 20 [20] Alberti, A.; Bongiorno, C.; Smecca, E.; Deretzis, I.; La Magna, A.; Spinella, C. Pb clustering and PbI<sub>2</sub> nanofragmentation during methylammonium lead iodide perovskite degradation. *Nat. Commun.* 2019, 10, 2196.
- [21] Giovanni Mannino, Ioannis Deretzis, Emanuele Smecca, Antonino La Magna, Alessandra Alberti, Davide Ceratti, David Cahen, Temperature-Dependent Optical Band Gap in CsPbBr<sub>3</sub>, MAPbBr<sub>3</sub>, and FAPbBr<sub>3</sub> Single Crystals *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 2490!2496.
- 25 [22] Alberti, A.; Smecca, E.; Sanzaro, S.; Mannino, G.; Deretzis, I.; La Magna, A. Hybrid perovskites for photovoltaics: Story, challenges and opportunities. *Riv. Nuovo Cimento* 2019, 7, 301-366.
- [23] M. Liu, M. B. Johnston and H. J. Snaith, *Nature*, 2013, 501, 395-398.
- [24] W. A. Dunlap-shohl, E. T. Barraza, A. Barrette, K. Gundogdu, D. Adrienne and D. B. Mitzi, 1-10.
- 30 [25] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, *Nature*, 2015, 517, 476-480.
- [26] B. Danekamp, N. Droseros, F. Palazon, M. Sessolo, N. Banerji and H. J. Bolink. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 36187-36193.
- [27] L. K. Ono, S. Wang, Y. Kato, S. R. Raga, Y. Qi, fabrication of semi-transparent perovskite films with centimeter scale superior uniformity by the hybrid deposition method, *Energy Env. Sci*, 7, 3989, 2014.
- 35 [28] *ACS Applied Energy Mat.* 2018, 1, 3843.
- [29] Leilei Gu, Shubo Wang, Xiang Fang, Di Liu, Yibo Xu, Ningyi Yuan, and Jianning Ding High-Performance Large-Area Perovskite Solar Cells Enabled by Confined Space Sublimation *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 33870-33878.
- [30] Alessandra Alberti, Ioannis Deretzis, Giovanni Mannino, Emanuele Smecca, Filippo Giannazzo, Andrea Listorti, Silvia Colella, Sofia Masi, and Antonino La Magna; *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1803450.
- 40

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un método (1) de deposición de por lo menos una capa de por lo menos un precursor de Perovskita sobre por lo menos un sustrato (4), mediante el uso de por lo menos una cámara de deposición (2), en donde:

- 5
- en dicha por lo menos una cámara de deposición (2) se obtienen por lo menos una boca de entrada (22) y por lo menos una boca de salida (23), configuradas para ser abiertas y cerradas selectivamente para permitir la entrada y salida de por lo menos un gas dentro y fuera de dicha por lo menos una cámara de deposición (2);
  - 10 - dicha por lo menos una cámara de deposición (2), en dicha por lo menos una boca de salida (23) de la misma, está conectada operativamente a por lo menos una bomba de vacío (3);
  - dicha por lo menos una cámara de deposición (2) aloja por lo menos una fuente (5, 5'), dicha por lo menos una fuente (5, 5') estando configurada para recibir por lo menos un precursor de dicha Perovskita sin usar un gas portador, y dicha por lo menos una fuente (5, 5') teniendo por lo menos una boca de suministro (51, 51'), configurada para permitir que un gas de dicho por lo menos un precursor de dicha Perovskita, cuando se sublima en dicha fuente (5, 5'), pase directamente desde dicha por lo menos una fuente (5, 5') hacia dicha por lo menos una cámara de deposición (2) sin usar un gas portador; y
  - 15 - dicha por lo menos una cámara de deposición (2) aloja por lo menos un dispositivo de soporte (6) para dicho por lo menos un sustrato (4), dicho dispositivo de soporte (6) estando configurado para soportar dicho sustrato (4) entre por lo menos una posición de trabajo, en donde dicho por lo menos un sustrato (4) está alineado con dicha por lo menos una boca de suministro (51,51') de dicha por lo menos una fuente (5, 5'), a una distancia de deposición preestablecida  $d_w$  de la misma, y una posición de reposo, en donde está separada de dicha por lo menos una boca de suministro (51, 51') de dicha por lo menos una fuente (5, 5'), a una distancia mayor que dicha distancia de deposición preestablecida  $d_w$ ;
  - 20
  - 25

en el que

- dicho por lo menos un sustrato (4) se soporta en dicha por lo menos una cámara de deposición (2) y dicho por lo menos un precursor de dicha Perovskita se carga en dicha por lo menos una fuente (5, 5') de dicha por lo menos una cámara de deposición (2) sin usar un gas portador;
- 30

dicho método (1) comprendiendo los siguientes pasos operativos en secuencia:

- A. reducir la presión en dicha por lo menos una cámara de deposición (2), mediante la activación de dicha bomba de vacío (3), hasta obtener un valor de presión  $P_c$  comprendido dentro de un intervalo de presión operacional preestablecido  $\Delta P_c$ , en dicha por lo menos una cámara de deposición (2);
- B. sublimar dicho por lo menos un precursor en dicha por lo menos una fuente (5, 5'), hasta obtener un gas de dicho por lo menos un precursor sublimado;
- 35 C. si todavía no está en dicha posición de trabajo, llevar dicho por lo menos un sustrato (4) en dicha posición de trabajo y dicho por lo menos un sustrato (4) a una temperatura de trabajo preestablecida  $T_w$ ;
- 40 D. depositar dicho por lo menos un gas de dicho por lo menos un precursor sublimado de este modo, dicho gas saliendo de dicha por lo menos una fuente (5, 5') a través de dicha por lo menos una boca de suministro (51,51'), directamente sobre dicho sustrato (4) sin usar un gas portador; y
- E. enfriar dicha por lo menos una fuente (5, 5');
- 45

en donde

- dicho intervalo de presión operativa preestablecida  $\Delta P_c$  está comprendido entre  $0,1 \times 10^{-3}$  mbar y  $100 \times 10^{-3}$  mbar, opcionalmente entre  $1 \times 10^{-2}$  mbar y  $5 \times 10^{-2}$  mbar, más opcionalmente entre  $2 \times 10^{-2}$  mbar y  $4 \times 10^{-2}$  mbar y en donde dicha distancia de deposición preestablecida  $d_w$  está comprendida entre 0,5 cm y 5 cm, opcionalmente entre 1 cm y 3 cm, más opcionalmente comprendida entre 1,5 cm y 2,5 cm.
- 50

2. El método (1) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha por lo menos una boca de suministro (51, 51') está configurada para ser abierta y cerrada selectivamente, en donde dicho paso A se produce con dicha por lo menos una boca de suministro (51, 51') cerrada y en donde dicho paso D se produce con dicha por lo menos una boca de suministro (51, 51') abierta.

- 55

3. El método (1) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde dicho paso A comprende además alimentar dicho por lo menos un gas, que opcionalmente incluye uno o más gases seleccionados entre el grupo que comprende nitrógeno, argón, neón, helio e hidrógeno, en dicha por lo menos una cámara de deposición (2), a través de dicha por lo menos una boca de entrada (22).

- 60

4. El método (1) de acuerdo con la reivindicación 3, en donde dicho por lo menos un valor de presión  $P_c$  dentro de dicho intervalo de presión operativa preestablecido  $\Delta P_c$ , en dicha por lo menos una cámara de deposición (2), se obtiene en dicho paso A:

- 65

- ajustando un flujo de alimentación de dicho por lo menos un gas en dicha por lo menos una cámara de deposición (2), manteniendo opcionalmente al máximo una velocidad de succión de dicha por lo menos una bomba de vacío (3); o
  - mediante un flujo de alimentación constante de dicho por lo menos un gas en dicha por lo menos una cámara de deposición (2), y:
    - o un ajuste de un caudal de por lo menos una válvula (31), opcionalmente una válvula de mariposa, a través de la cual dicha por lo menos una cámara de deposición (2) está conectada operativamente con dicha por lo menos una bomba de vacío (3); y/o
    - o un ajuste de una velocidad de succión de dicha por lo menos una bomba de vacío (3), en donde opcionalmente dicho ajuste de dicha velocidad de succión de dicha por lo menos una bomba de vacío (3) se lleva a cabo de manera continua o a intervalos de tiempo preestablecidos, en respuesta a un valor medido de dicha presión  $P_c$  en dicha por lo menos una cámara de deposición (2).
5. El método (1) de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde en dicho paso B, dicha por lo menos una fuente (5, 5') se calienta hasta una temperatura de fuente  $T_s$  comprendida entre 70°C y 800°C, opcionalmente entre 80°C y 700°C, más opcionalmente comprendida entre 100°C y 600°C y/o dicha por lo menos una cámara de deposición (2) se calienta hasta una temperatura comprendida entre 40°C y 120°C, opcionalmente entre 50°C y 100°C, más opcionalmente entre 60°C y 80°C.
6. El método (1) de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde en dicho paso C dicho por lo menos un sustrato (4) se calienta hasta una temperatura de trabajo  $T_w$  comprendida entre 30°C y 300°C, opcionalmente comprendida entre 50°C y 200°C, más opcionalmente comprendida entre 60°C y 150°C.
7. El método (1) de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde si en dicho paso A dicho por lo menos un sustrato (4) está en dicha posición de trabajo, dicho método comprende enfriar dicho por lo menos un sustrato (4), durante dichos pasos A y B, hasta una temperatura inferior a una temperatura que se requiere en dicho paso B para sublimar dicho por lo menos un precursor en dicha por lo menos una fuente (5, 5').
8. El método (1) de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde antes de dicho paso D la diferencia de presión  $\Delta P_{sc}$  entre dicha por lo menos una fuente (5, 5') y dicha por lo menos una cámara de deposición (2) es igual o mayor de  $1 \times 10^{-2}$  mbar.
9. El método (1) de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde antes de dicho paso A, dicho método (1) comprende dejar fluir dicho por lo menos un gas, opcionalmente un gas ultrapuro, opcionalmente nitrógeno, o un gas noble como argón, neón o helio, a través de dicha por lo menos una cámara de deposición (2), desde dicha por lo menos una boca de entrada (22) de la misma hasta dicha por lo menos una boca de salida (23) de la misma.
10. Un método (10) de deposición de por lo menos una capa de Perovskita sobre por lo menos un sustrato (4), que comprende los siguientes pasos operativos en secuencia:
- F. disponer por lo menos una cámara de deposición (2), en donde:
- en dicha por lo menos una cámara de deposición (2) se obtienen por lo menos una boca de entrada (22) y por lo menos una boca de salida (23), configuradas para ser abiertas y cerradas selectivamente con el fin de permitir la entrada y salida de por lo menos un gas dentro y fuera de dicha por lo menos una cámara de deposición (2);
  - dicha por lo menos una cámara de deposición (2), en dicha por lo menos una boca de salida (23) de la misma, está conectada operativamente a una bomba de vacío (3);
  - dicha por lo menos una cámara de deposición (2) aloja por lo menos una fuente (5, 5'), dicha por lo menos una fuente (5, 5') estando configurada para recibir por lo menos un precursor de dicha Perovskita sin usar un gas portador y dicha por lo menos una fuente (5, 5') teniendo por lo menos una boca de suministro (51, 51'), para permitir que un gas de dicho por lo menos un precursor de dicha Perovskita, cuando se sublima en dicha fuente (5, 5'), pase directamente desde dicha por lo menos una fuente (5, 5') a dicha por lo menos una cámara de deposición (2) sin usar un gas portador; y
  - dicha por lo menos una cámara de deposición (2) aloja por lo menos un dispositivo de soporte (6) para dicho por lo menos un sustrato (4), dicho dispositivo de soporte (6) estando configurado para soportar por lo menos un sustrato (4) entre por lo menos una posición de trabajo, en donde dicho por lo menos un sustrato (4) está alineado con dicha por lo menos una boca de suministro (51, 51') de dicha por lo menos una fuente (5, 5'), a una distancia de deposición preestablecida  $d_w$  de la misma, y una posición de reposo, en donde está separado de dicha por lo menos una boca de suministro (51, 51') de dicha por lo menos una fuente (5, 5'), a una distancia mayor que dicha distancia de deposición preestablecida  $d_w$ ;

y en donde

dicho sustrato (4) se soporta en dicha por lo menos una cámara de deposición (2) y dicho por lo menos un precursor de dicha Perovskita se carga en dicha por lo menos una fuente (5, 5') de dicha por lo menos una cámara de deposición (2) sin usar un gas portador;

- 5 G. depositar por lo menos una capa de dicho por lo menos un precursor de dicha Perovskita sobre dicho por lo menos un sustrato (4), mediante el método (1) de acuerdo con cualquier reivindicación anterior;  
 H. depositar por lo menos una capa de dicho por lo menos otro precursor de dicha Perovskita sobre dicho por lo menos un sustrato (4), mediante el método (1) de acuerdo con cualquier reivindicación anterior; y  
 I. si sobre dicho sustrato (4), debido a una reacción química entre dicho por lo menos un precursor y dicho por lo menos otro precursor de dicha Perovskita, se obtiene el crecimiento de dicha por lo menos una capa de dicha Perovskita, interrumpir el método; en caso contrario  
 10 J. volver al paso H.

11. El método (10) de acuerdo con la reivindicación 10, en donde:

- 15 - si en dicha por lo menos una cámara de deposición (2) sólo se aloja una fuente (5, 5'), dicho método (10) comprende entre dicho paso G y dicho paso H y/o, si es aplicable, entre cada paso H y el siguiente, la sustitución de dicha fuente (5, 5') en dicha por lo menos una cámara de deposición (2) que contiene dicho por lo menos un precursor por otra fuente (5',5) que contiene dicho por lo menos otro precursor o la sustitución, en dicha fuente (5, 5'), de dicho por lo menos un precursor por dicho por lo menos otro precursor;  
 20 o  
 - si dicha por lo menos una cámara de deposición (2) comprende dos o más fuentes (5, 5'), dicho método (10) comprende cargar dicho por lo menos un precursor y dicho por lo menos otro precursor en una fuente respectiva (5, 5') y desplazar dicho sustrato (4) entre una fuente (5, 5') y la otra, entre dicho paso G y dicho paso H y/o, en su caso, entre cada paso H y el siguiente; y  
 25

en donde

- si dicho método se lleva a cabo en dos o más cámaras de deposición (2), dicho método (10) puede comprender desplazar dicho sustrato (4) entre una cámara de deposición (2) y por lo menos otra cámara de deposición (2), entre dicho paso G y dicho paso H y/o, si es aplicable caso, entre cada paso H y el siguiente.  
 30

12. El método (10) de acuerdo con reivindicación 10 u 11, en donde dicho valor de presión ( $P_c$ ) de dicha por lo menos una cámara de deposición (2), un valor de presión ( $P_s$ ) de dicha por lo menos una fuente (5, 5'), dicho valor de temperatura de dicho sustrato  $T_w$  y dicha distancia de deposición  $d_w$ , dentro de cada paso G y H, se ajustan por adelantado o continuamente o a intervalos preestablecidos durante la ejecución de dicho método.  
 35

13. El método (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde después de la ejecución del último paso H ejecutado, dicho método comprende alimentar dicha por lo menos una cámara de deposición (2) con por lo menos un gas ultrapuro, opcionalmente seleccionado entre el grupo que comprende nitrógeno o un gas noble comprendido entre argón, neón o helio.  
 40

14. El método (10) de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde dicho por lo menos un precursor y dicho por lo menos otro precursor se seleccionan del grupo que comprende:  $PbI_2$ , MAI, FAI, Csl,  $SnI_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $EuCl_3$ ,  $Eul_2$ , en forma de polvo, gránulos o comprimidos; y/o  
 45

en donde dicho sustrato está hecho de un material seleccionado del grupo que comprende vidrio, Silicio, PEN, PET, opcionalmente provisto de una capa superficial de ITO o PTAA o FTO o  $TiO_2$  o ZnO o dicho sustrato está hecho de Aluminio, Titanio o Carburo de Silicio.

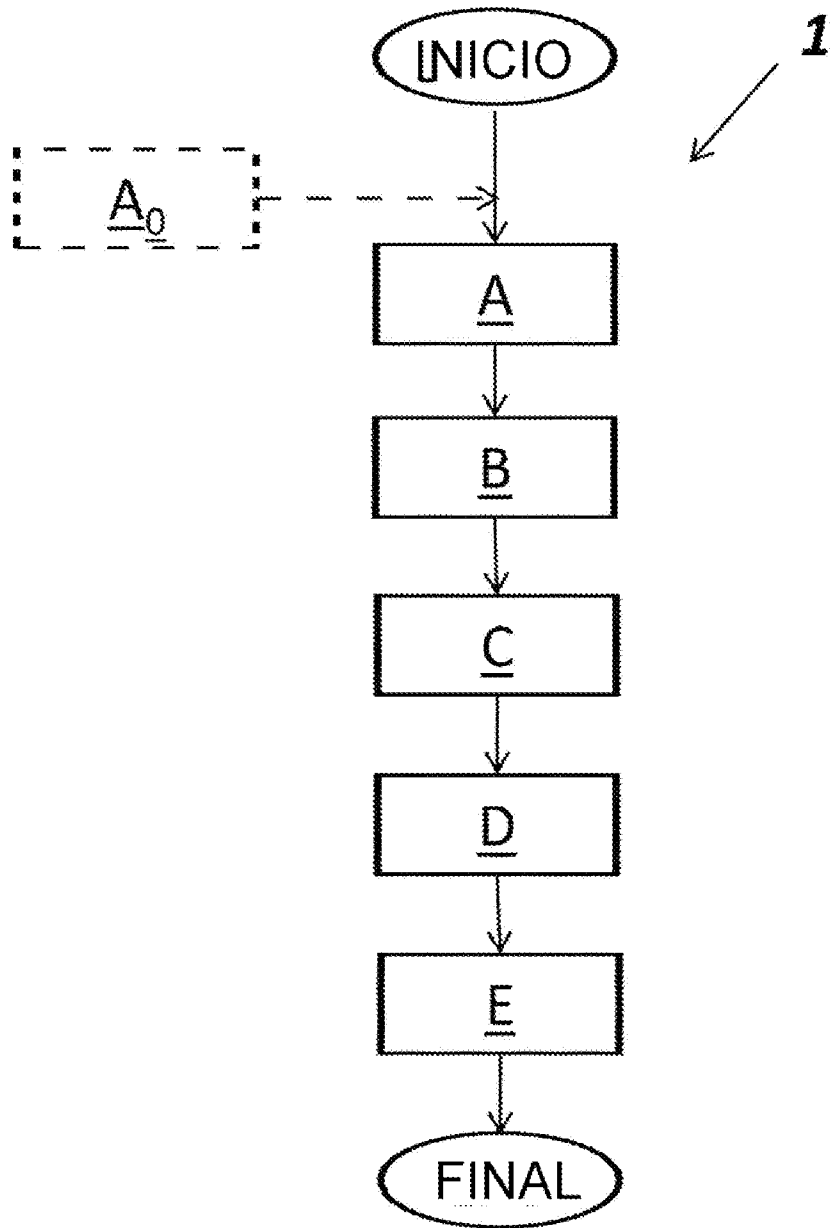
15. Un aparato (100) para la deposición, sobre por lo menos un sustrato (4), de por lo menos una capa de por lo menos un precursor de Perovskita o de por lo menos una capa de Perovskita, que comprende:

- por lo menos una bomba de vacío (3);  
 - por lo menos una cámara de deposición (2) conectada operativamente a dicha por lo menos una bomba de vacío (3), en dicha por lo menos una cámara de deposición (2) obteniéndose por lo menos una boca de entrada (22) y por lo menos una boca de salida (23), cada una de ellas configurada para ser abierta y cerrada selectivamente para permitir la entrada y salida de por lo menos un gas;  
 - por lo menos una fuente (5, 5'), alojada dentro de dicha por lo menos una cámara de deposición (2), dicha por lo menos una fuente (5, 5') estando configurada para recibir por lo menos un precursor de dicha Perovskita sin usar un gas portador y dicha por lo menos una fuente (5, 5') teniendo por lo menos una boca de suministro (51, 51'), configurada para permitir que un gas de dicho por lo menos un precursor de dicha Perovskita, cuando se obtiene en dicha fuente (5, 5'), pase directamente desde dicha por lo menos una fuente (5, 5') hacia dicha por lo menos una cámara de deposición (2) sin usar un gas portador;  
 - por lo menos un dispositivo de soporte (6) para dicho sustrato (4), dicho dispositivo de soporte (6) estando alojado en dicha por lo menos una cámara de deposición (2) y configurado para soportar dicho sustrato (4)  
 55  
 60  
 65

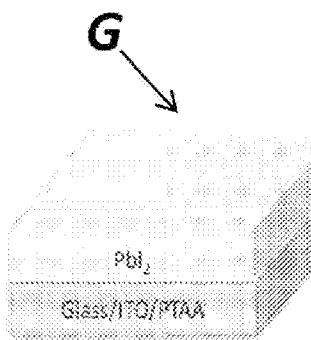
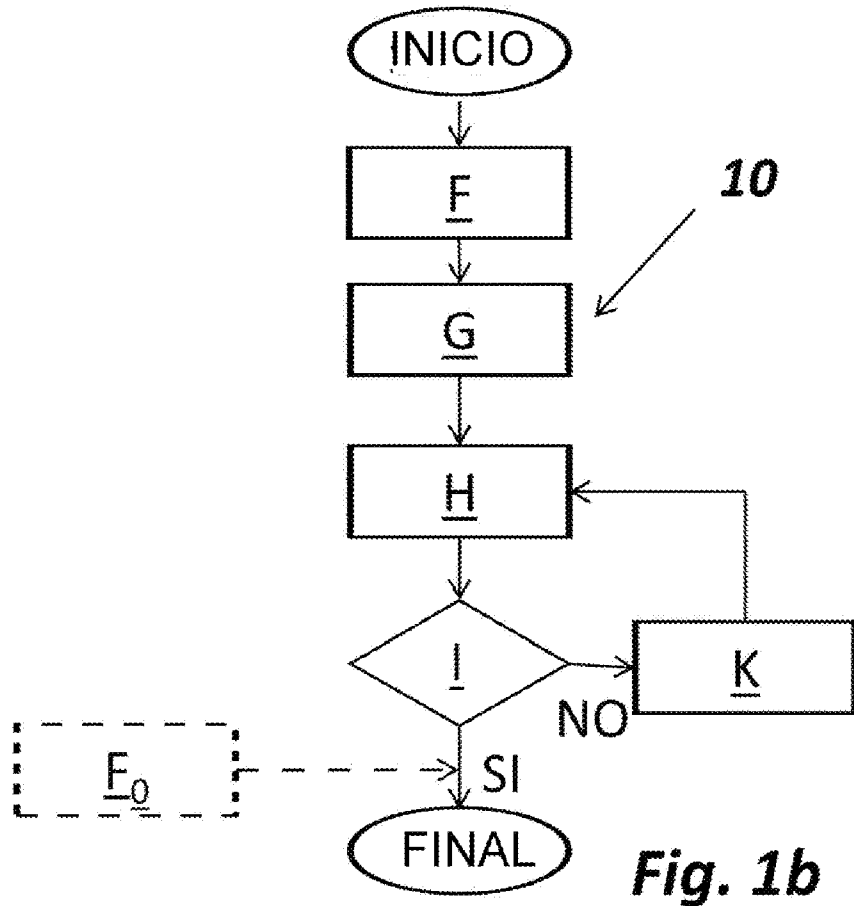
entre por lo menos una posición de trabajo, en donde dicho por lo menos un sustrato (4) está alineado con dicha por lo menos una boca de suministro (51,51') de dicha por lo menos una fuente (5, 5'), a una distancia de deposición preestablecida  $d_w$  de la misma, y una posición de reposo, en donde está separado de dicha por lo menos una boca de suministro (51,51') de dicha por lo menos una fuente (5, 5'), a una distancia mayor que dicha distancia de deposición preestablecida  $d_w$ ;

- por lo menos un dispositivo de control, configurado para controlar la apertura y cierre selectivos de dicha por lo menos una boca de entrada (22) y de dicha por lo menos una boca de salida (23) obtenidas en dicha por lo menos una cámara de deposición (2), el movimiento, a través de dicho dispositivo de soporte (6), de dicho sustrato (4) entre dicha posición de trabajo y dicha posición de reposo y entre dicha por lo menos una fuente (5) y dicha por lo menos otra fuente (5'), si se proporciona en dicha por lo menos una cámara de deposición (2), o entre dicha por lo menos una cámara de deposición (2) y dicha por lo menos otra cámara de deposición (2), si se proporciona en dicho aparato (100), la activación de dicha bomba de vacío (3), así como ajustar un valor de presión  $P_c$  de dicha por lo menos una cámara de deposición (2), un valor de presión  $P_s$  de dicha por lo menos una fuente (5, 5'), un valor de temperatura de dicho sustrato  $T_w$  y dicha distancia de deposición  $d_w$ , de acuerdo con el método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior.

16. El aparato (100) de acuerdo con la reivindicación 15, en donde dicha por lo menos una fuente (5, 5') comprende una cara orientada, en uso, hacia dicho sustrato (4), en donde se obtienen una pluralidad de bocas de suministro (51, 51'), opcionalmente cuatro, cada boca de suministro (51, 51') teniendo una configuración de planta opcionalmente rectangular u oval o circular, teniendo opcionalmente un tamaño diferente al de otras bocas de suministro de la pluralidad de bocas de suministro (51, 51'), si son circulares, teniendo un diámetro comprendido opcionalmente entre 0,5 cm y 1,25 cm, sobre la base de la geometría de la cámara de deposición (2) y del número de fuentes (5, 5') comprendidas en dicha por lo menos una cámara de deposición (2), en donde el aparato comprende opcionalmente por lo menos un obturador (7, 7') para cada fuente (5, 5'), dicho obturador (7, 7') estando configurado para abrir y cerrar selectivamente sólo una o más bocas de suministro (51, 51') a la vez, en secuencia o simultáneamente, manteniendo cerradas las restantes.

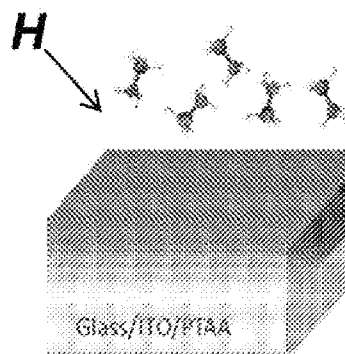


**Fig. 1a**



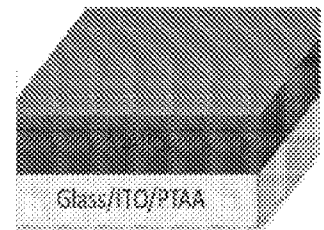
P1=Pbl<sub>2</sub>

**Fig. 2a**



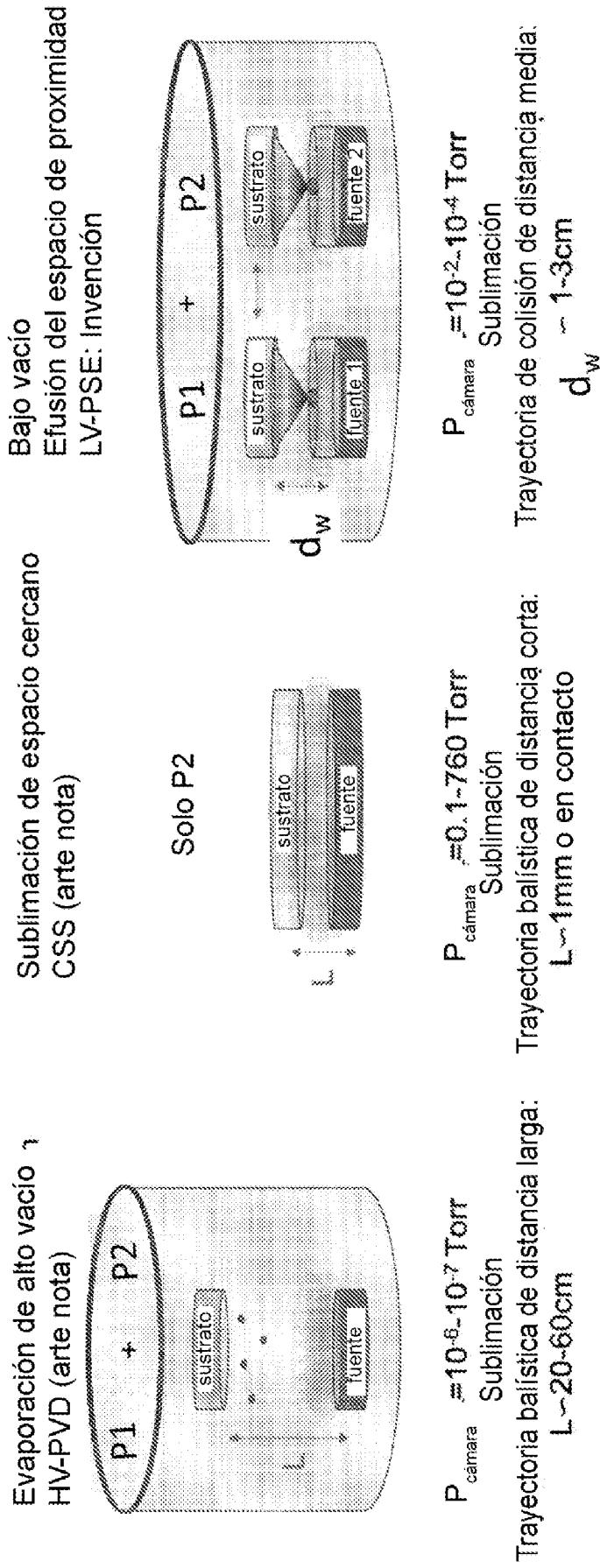
P2=MAI

**Fig. 2b**



P1+P2=MAPbl<sub>3</sub>  
(Perovskita)

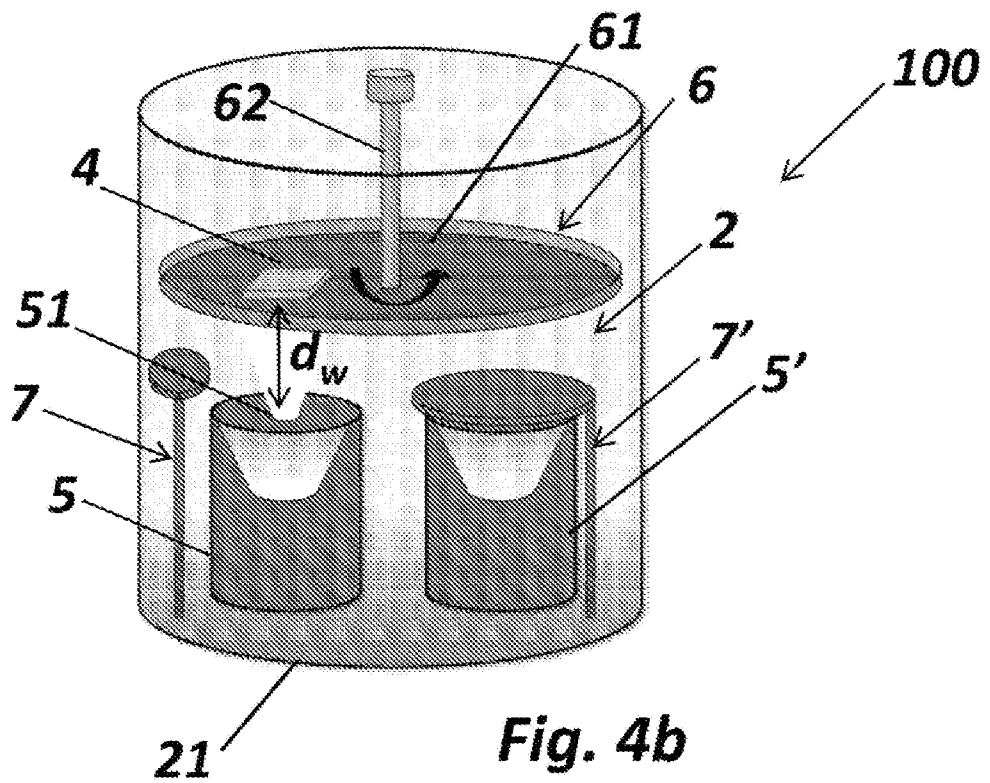
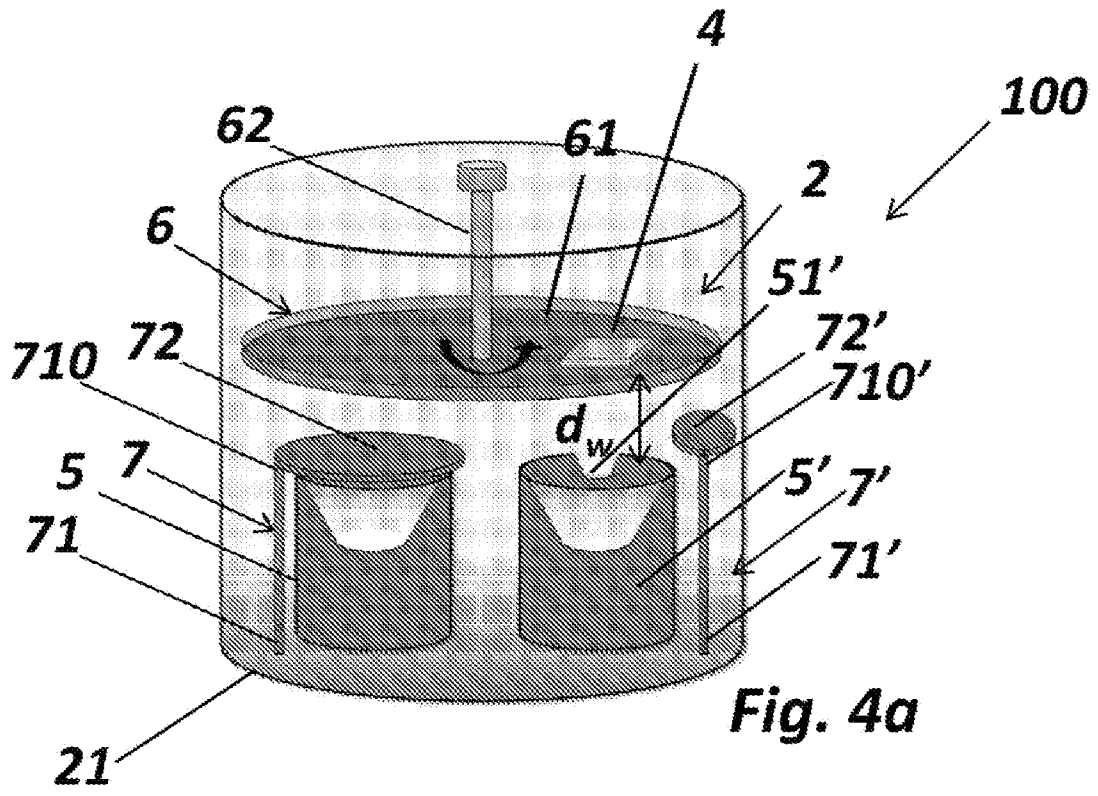
**Fig. 2c**

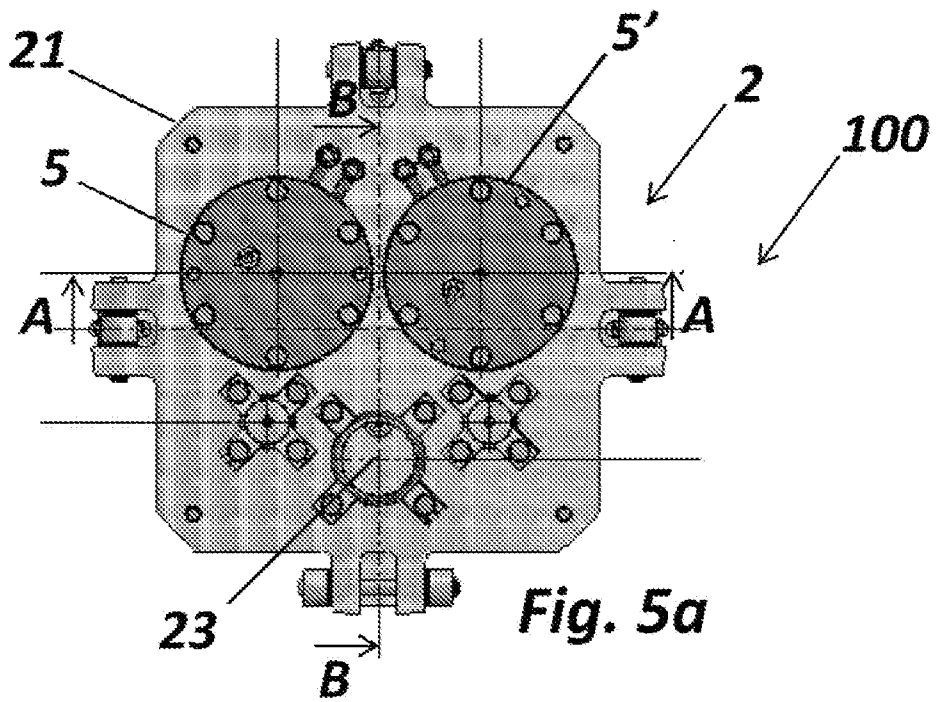
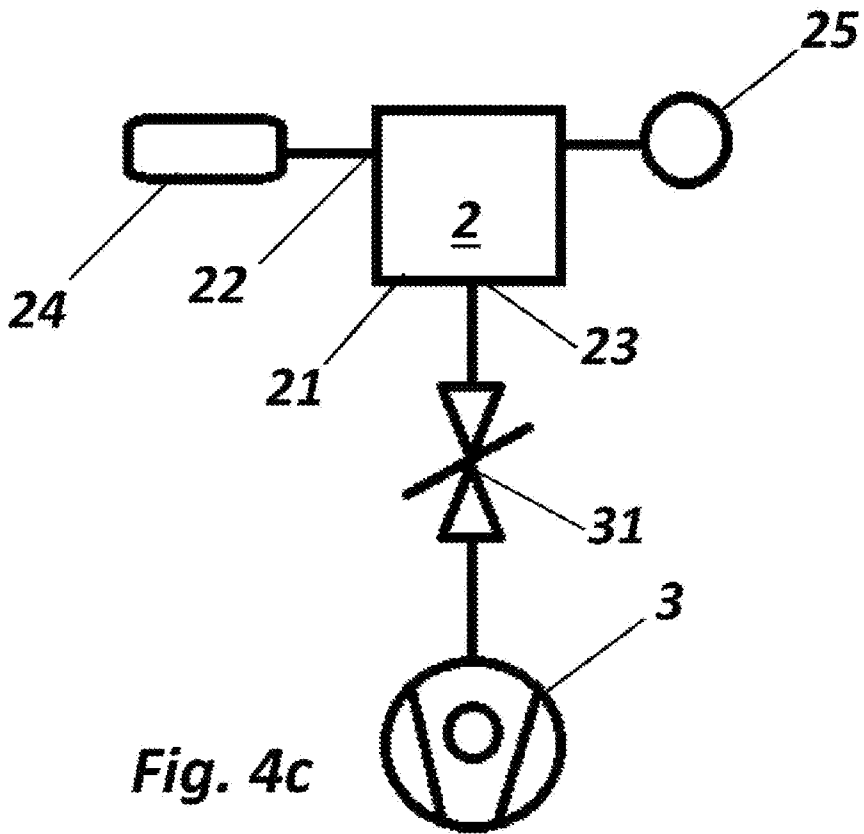


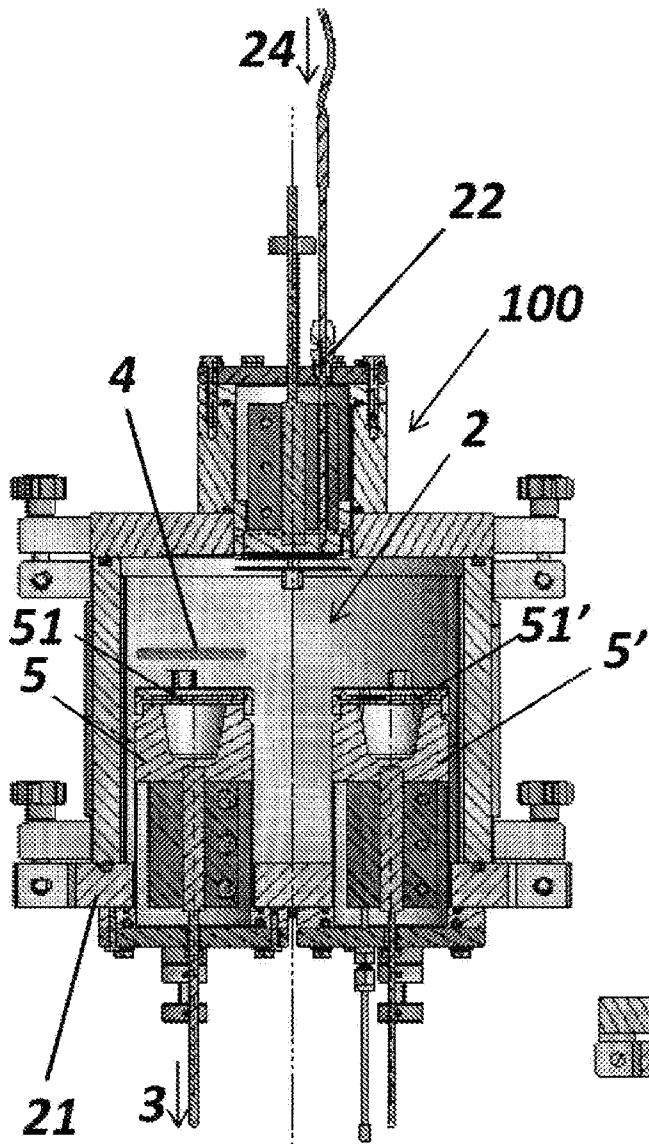
**Fig. 3a**

**Fig. 3b**

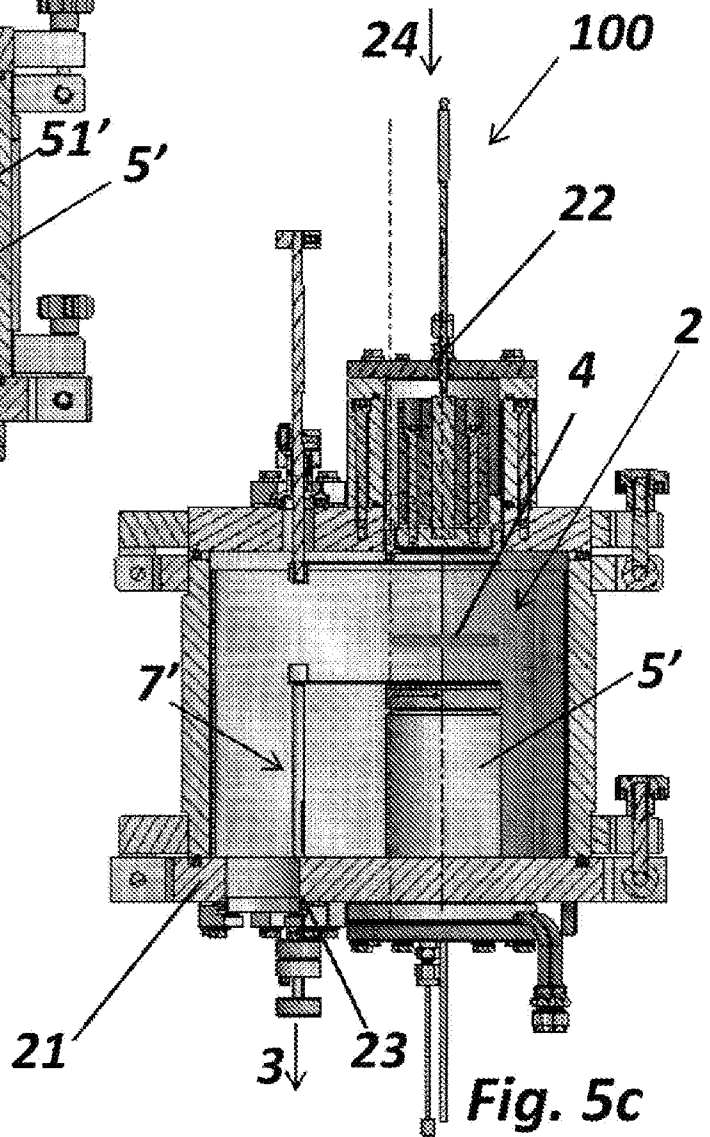
**Fig. 3c**







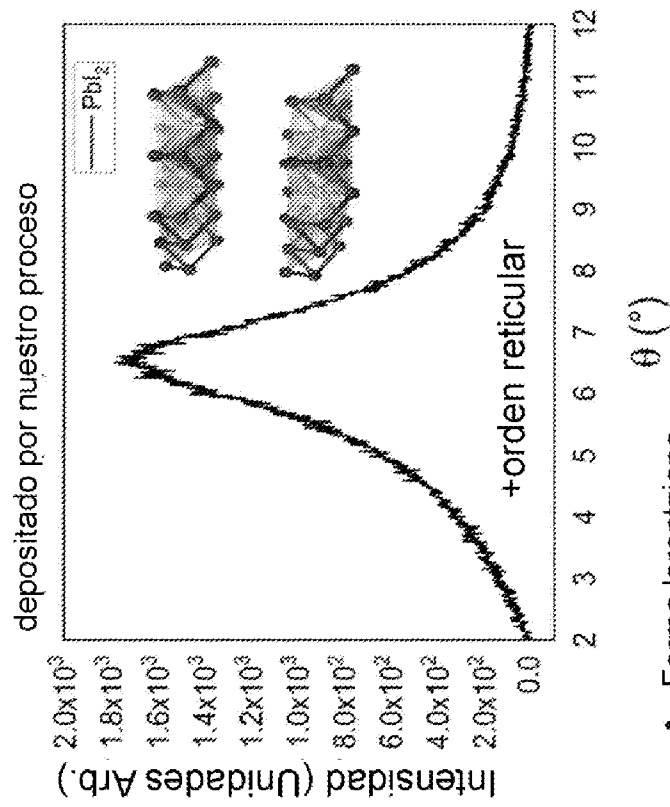
**Fig. 5b**



**Fig. 5c**

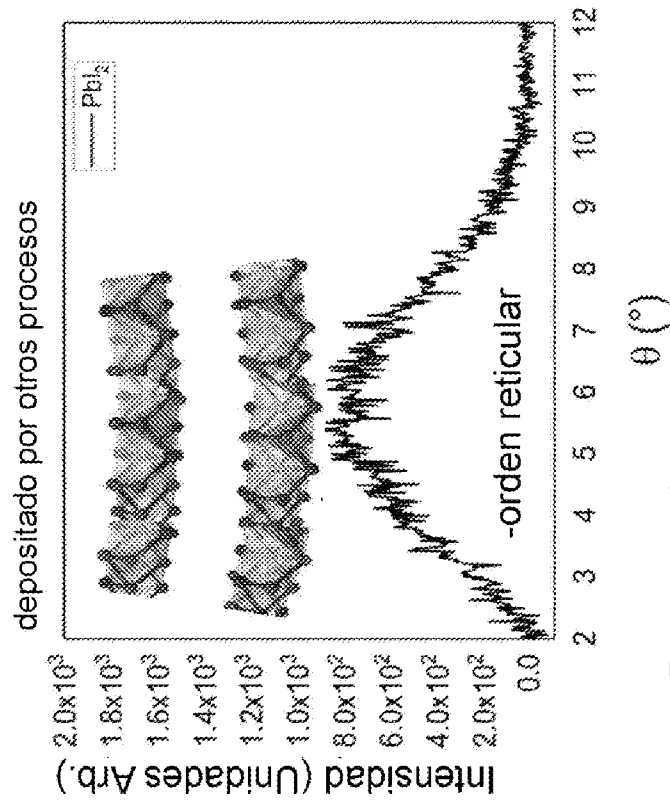
## A dep: Calidad de la película

P1 =  $\text{PbI}_2$



- Forma lorentziana
- Alta intensidad
- FWHM  $2^\circ$

**Fig. 6a**



- Forma gaussiana
- Baja intensidad
- FWHM  $4.1^\circ$

**Fig. 6b**