



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
H01L 51/42 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017116699, 12.05.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.05.2017

Дата регистрации:
11.07.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.05.2017

(45) Опубликовано: 11.07.2018 Бюл. № 20

Адрес для переписки:

121096, Москва, ул. Василисы Кожиной, 1,
Акционерное общество "ЕвроСибЭнерго",
Департамент научно-технической деятельности

(72) Автор(ы):

Белич Николай Андреевич (RU),
Гришко Алексей Юрьевич (RU),
Гудилин Евгений Алексеевич (RU),
Тарасов Алексей Борисович (RU),
Петров Андрей Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Акционерное общество "Красноярская ГЭС"
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 9391287 B1, 12.07.2016. EP
3136450 A1, 01.03.2017. US 9416279 B2,
16.08.2016. WO 2016163985 A1, 13.10.2016. EP
895278 A2, 03.02.1999.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ПЛЕНОК ПЕРОВСКИТА В УСЛОВИЯХ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ОГРАНИЧЕННОГО РОСТА

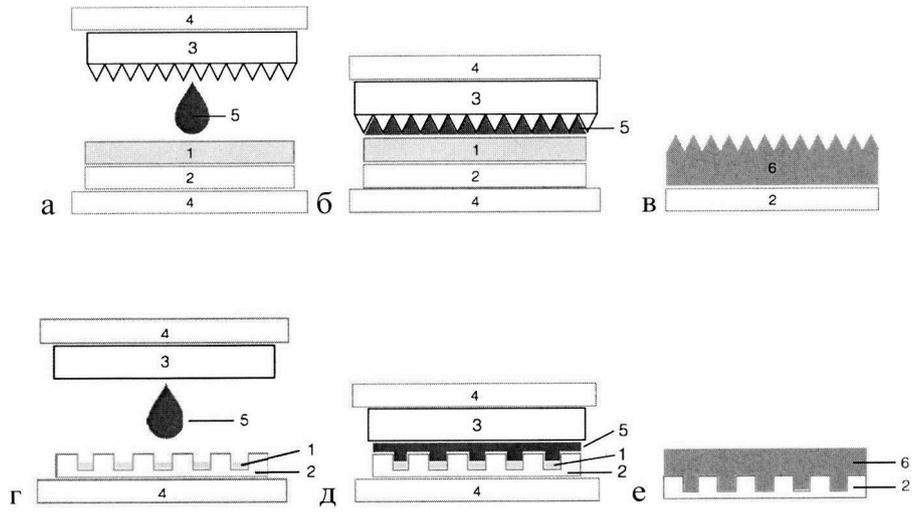
(57) Реферат:

Использование: для получения пленок органо-неорганических соединений со структурой перовскита. Сущность изобретения заключается в том, что способ получения крупнозернистых пленок перовскита с химической формулой ABX_3 характеризуется тем, что расплав $AX - nX_2$ наносят на поверхность прекурсора компонента В, распределяют по этой поверхности пластиной, содержащей рельеф, и выдерживают так до

полной конверсии прекурсора компонента В в перовскит состава ABX_3 , после чего избыток расплава $AX - nX_2$ удаляют растворителем, где $n \geq 1$, $A = CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$, $C(NH_2)_3^+$, Cs^+ , $B = Sn, Pb, Bi$, $X = Cl, Br, I$. Технический результат - обеспечение возможности увеличения сплошности покрытия и укрупнения средних размеров зерен перовскита. 1 з.п. ф-лы, 1 ил.

RU 2 661 025 С1

RU 2 661 025 С1



Фиг.1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
H01L 51/42 (2006.01)

(21)(22) Application: **2017116699, 12.05.2017**

(24) Effective date for property rights:
12.05.2017

Registration date:
11.07.2018

Priority:

(22) Date of filing: **12.05.2017**

(45) Date of publication: **11.07.2018** Bull. № 20

Mail address:

**121096, Moskva, ul. Vasilisy Kozhinoj, 1,
Aktzionernoe obshchestvo "EvrosibEnergo",
Departament nauchno-tekhnicheskoj deyatelnosti**

(72) Inventor(s):

**Belich Nikolaj Andreevich (RU),
Grishko Aleksej Yurevich (RU),
Gudilin Evgenij Alekseevich (RU),
Tarasov Aleksej Borisovich (RU),
Petrov Andrej Andreevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Aktionernoe obshchestvo "Krasnoyarskaya
GES" (RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCING COARSE-GRAIN PEROVSKITE FILMS IN CONDITIONS OF SPATIAL LIMITED GROWTH**

(57) Abstract:

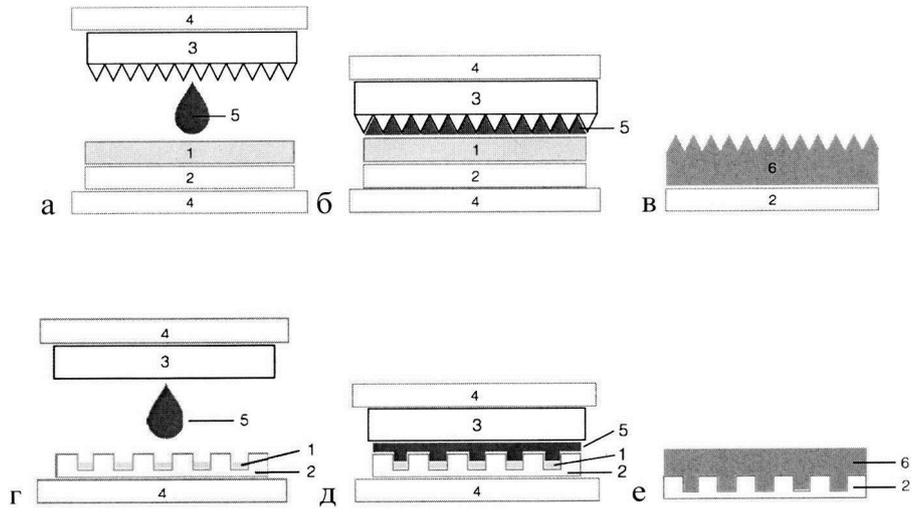
FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: use to produce films of organic-inorganic compounds with a perovskite structure. Essence of the invention lies in the fact that the method for producing coarse-grain perovskite films with the chemical formula ABX_3 characterized by the fact that the melt $AX - nX_2$ is applied to the surface of the precursor of component B, is distributed over this surface by a plate containing the relief, and is maintained so until the precursor of component B is

completely converted to the perovskite of ABX_3 , after which the excess melt of $AX - nX_2$ is removed with a solvent, where $n \geq 1$, $A = CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$, $C(NH_2)_3^+$, Cs^+ , $B = Sn, Pb, Bi$, $X = Cl, Br, I$.

EFFECT: provided possibility of increasing the continuity of the coating and enlarging the average dimensions of the perovskite grains.

1 cl, 1 dwg



Фиг.1

Область техники, к которой относится изобретение

Заявляемое изобретение относится к области материаловедения, а именно к способам получения пленок органико-неорганических соединений со структурой перовскита, которые могут быть использованы в качестве светопоглощающего слоя в перовскитных солнечных ячейках.

Уровень техники

Из уровня техники известны способы увеличения зерна перовскита путем продолжительного отжига: так из публикации Zhengguo Xiao, Qingfeng Dong, Cheng Bi, Yuchuan Shao, Yongbo Yuan, Jinsong Huang, ((Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement», Advanced Materials, 2014, v. 26 (37): 6503-6509 и из патента US 9391287 B1, H01L 51/42, опубл. 12.07.2016 известен способ отжига слоя $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при температуре 80-120°C в течение 30-180 мин, что приводило к увеличению зерна пленки перовскита до 1 мкм.

Недостатком данного метода получения крупнозернистых пленок является необходимость стадии термической обработки в сухой атмосфере, что предполагает дополнительные затраты энергии и требует наличия специального оборудования, позволяющее производить данную обработку.

Из уровня техники известны способы придания рельефа поверхности светопоглощающего слоя, на которые падает солнечное излучение: из патента US 06159445, H01L 21/306, опубл. 07.09.1982, известен способ придания рельефа поверхности светопоглощающего слоя солнечных ячеек с целью увеличения количества улавливаемого ячейкой света с помощью травления светопоглощающего слоя. В патенте US 06159445 раскрывается способ создания пирамидальных лунок на поверхности кремниевых солнечных ячеек путем травления, наличие которых позволяет уменьшить потери, возникающие из-за отражения от плоской поверхности кремниевой солнечной ячейки. Однако химическая природа соединения со структурой перовскита, для текстурирования которого был разработан заявляемый способ текстурирования, не позволяет использовать растворное травление для придания рельефа поверхности светопоглощающего слоя.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту являются методы нанопечатной литографии: из патента US 12477375, H01L 51/44, 24.12.2009 и US 12388212, H01L 31/0296, 29.09.2009 известен способ нанопечатной литографии, заключающийся в формировании рельефа поверхности посредством прижима к нему штампа с требуемым рельефом. В частности, данный подход применялся для формирования текстуры поверхности светопоглощающих слоев солнечных ячеек из органических полимеров. Данный метод, однако, не может быть напрямую использован для придания текстуры слою перовскита типа ABX_3 , где $\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$, $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$, Cs^+ , $\text{V}=\text{Sn}$, Pb и Bi , $\text{X}=\text{Br}$, I , поскольку слой перовскита является хрупким при комнатной температуре и при нагревании разлагается до перехода в жидкое/пластичное состояние.

Из патента US 4565599 A, C30B 1/08, 21.01.1986 и публикации Givargizov, E.I. "Artificial epitaxy (graphoepitaxy)." Oriented Crystallization on Amorphous Substrates. Springer US, 1991. 113-220 известен метод искусственной эпитаксии (графотекстурирования), представляющий собой метод ориентированной кристаллизации, в основе которого лежит ориентирующее влияние искусственно создаваемой на поверхности аморфной подложки рельефа. При соответствии симметрии рельефа симметрии простой формы растущего кристалла, наблюдается его ориентирование вдоль линий рельефа подложки.

Направляющий кристаллизацию рельеф может быть создан на подложке или на покровном слое (накрывающем раствор/расплав, из которого происходит кристаллизация) или на подложке и покровном слое одновременно.

В отличие от метода графоэпитаксии, штамп играет роль устройства, равномерно распределяющего реакционный расплав по поверхности, ограничивая его количество, а также обеспечивает контролируруемую толщину пленки.

В отличие от метода нанопечатной литографии в заявляемом способе задание рельефа производится не за счет механической деформации, т.е. вдавливания штампа в слой материала, а за счет роста зерен перовскита в условиях ограниченной геометрии. Другими словами, зерна перовскита в ходе роста заполняют полости, задаваемые рельефом штампа.

Раскрытие изобретения

Задачей заявляемого технического решения является получение пленок перовскита в диапазоне температур 20-100°C со сплошностью 100%, заданным рельефом и средним размером зерен от 0.3 до 20 мкм.

Технический результат заключается в увеличении сплошности покрытия и в укрупнении средних размеров зерен перовскита.

Поставленная задача решается тем, что в заявляемом способе в промежуток между пленкой прекурсора компонента В и штампом наносится расплав состава $AХ - nX_2$, и выдерживается там до полной конверсии материала прекурсора компонента В с образованием пленки состава ABX_3 , после чего избыток расплава $AХ - nX_2$ удаляется растворителем или иным способом, где $n \geq 1$, $A = CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$, $C(NH_2)_3^+$, Cs^+ или их смесь; $B = Pb, Sn, Bi$; $X = Cl, Br^-, I$ или их смесь. При этом поверхность штампа, либо подложка-носитель, на которую нанесен прекурсор компонента В, обладают заданным рельефом или текстурой (например, штрихи, щели, выступы), который определяет толщину и рельеф растущей пленки перовскита ABX_3 .

Существенную роль в достижении поставленной задачи играет направленное движение границы раздела растущая пленка перовскита состава ABX_3 - расплав $AХ - nX_2$. Молярный объем перовскита состава ABX_3 больше молярного объема прекурсора компонента В (например, металлического свинца или его сплавов), поэтому конверсия металлического свинца расплавом $AХ - nX_2$ приводит к увеличению толщины пленки и движению границы раздела в направлении перпендикуляра к поверхности подложки-носителя. Рост зерен, которые достигли поверхности, продолжается в латеральном направлении, обеспечивая тем самым 100% сплошность образующейся пленки перовскита состава ABX_3 .

Краткое описание чертежей

Изобретение поясняется чертежами, где на фиг. 1 представлен вид реакционной ячейки сбоку, где а, б, в - схема получения рельефной пленки перовскита с использованием рельефного штампа; г, д, е - схема получения пленки перовскита с использованием рельефной подложки.

Позициями на фигурах обозначены:

1. Пленка прекурсора компонента В, где $B = Sn, Pb, Bi$;
2. Подложка-носитель;
3. а, б, в - Поверхность пластины штампа, содержащей рельеф; г, д, е - поверхность пластины штампа, не содержащей рельеф;
4. Устройство типа штамп для прижатия пластины;

5. Расплав состава $AX - nX_2$, где $A = CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$, $C(NH_2)_3^+$, Cs^+ ; $X = Cl, Br, I$;

6. Пленка перовскита состава ABX_3 .

Осуществление изобретения

5 Предлагаемое изобретение поясняется чертежами: на Фиг. 1 представлена реакционная ячейка (вид сбоку). Реакционная ячейка состоит из слоя-прекурсора компонента В (1, фиг. 1а), нанесенного на подложку-носитель (2, фиг. 1а), поверхность с требуемым рельефом (3, фиг. 1а) или без рельефа (3, фиг. 1г), устройства типа штамп (микроштамп), обеспечивающего прижатие перечисленных компонентов друг к другу

10 (4, фиг. 1а).
Способ получения слоя материала со структурой перовскита с химической формулой ABX_3 в условиях пространственного ограничения роста заключается в том, что расплав $AX - nX_2$ (5) наносят на поверхность слоя прекурсора компонента В (1, фиг. 1а) или на рельефную поверхность штампа (3, фиг. 1а), или на рельефную поверхность подложки-носителя (2, фиг. 1г), с нанесенным на нее слоем прекурсора компонента В (1, фиг. 1г),

15 которые затем приводят в соприкосновение друг с другом посредством применения внешнего давления (4, фиг. 1) и выдерживают так до полной конверсии прекурсора компонента В (1, фиг. 1б) в пленку перовскита состава ABX_3 (6, фиг. 1в), после чего избыток расплава $AX - nX_2$ удаляют растворителем (например, изопропанолом), где

20 $n \geq 1$, $A = CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$, $C(NH_2)_3^+$, Cs^+ , $B = Sn, Pb, Bi$, $X = Br, I$.

Пример 1. (а, б, в)

На пластинку стекла площадью 1 см^2 с нанесенной термическим испарением пленкой

25 металлического свинца толщиной 230 нм помещали 4 мкл расплава состава $CH_3NH_3I:I_2$ (1:2, мольн.), который равномерно распределяли по поверхности. Через 1.5 минуты к этой поверхности с помощью зажимов прижимали гибкую дифракционную решетку из полиэтилентерефталата (1000 линий/мм). Процесс проводили при 20, 50 и 100°C . Через 20 минут избыток расплава, содержащий CH_3NH_3I и I_2 , удаляли путем промывания

30 изопропанолом, после чего разбирали реакционную ячейку.

Пример 2 (а, б, в).

На пластинку стекла площадью 1 см^2 с нанесенной пленкой перовскита $CH_3NH_3PbI_3$ помещали 4 мкл расплава состава $CH_3NH_3I:I_2$ (1:2, мольн.), который равномерно

35 распределяли по поверхности. К этой поверхности с помощью зажимов прижимали гибкую дифракционную решетку из полиэтилентерефталата (1000 линий/мм). Процесс проводили при 20, 50 и 100°C . Через 20 минут избыток расплава, содержащий CH_3NH_3I и I_2 , удаляли путем промывания изопропанолом, после чего разбирали реакционную ячейку.

40 Пример 3. (г, д, е) На пластинку стекла 1 см^2 со слоем TiO_2 , нанесенным золь-гель методом под штампом с рельефом, методом термического испарения наносили пленку металлического свинца толщиной 230 нм и помещали 4 мкл расплава состава $CH_3NH_3I:I_2$ (1:2, в мольном соотношении), который равномерно распределяли по поверхности.

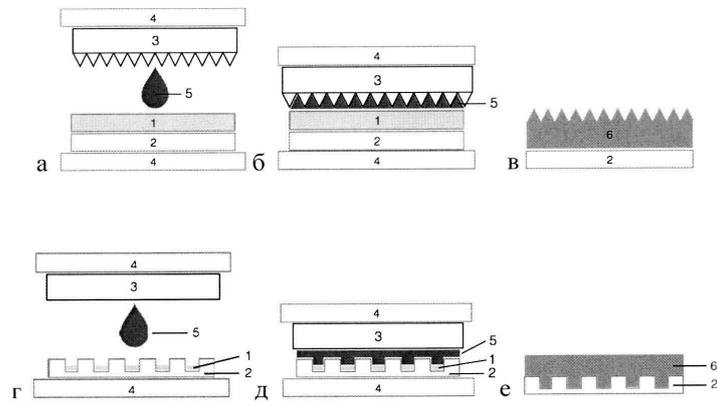
45 Через 1.5 минуты к этой поверхности с помощью зажимов прижимали плоскую пластинку из стекла и выдерживали всю конструкцию в собранном состоянии в течение 20 минут. Процесс проводили при 20, 50 и 100°C . После этого избыток расплава, содержащий CH_3NH_3I и I_2 , удаляли путем промывания изопропанолом и разбирали

реакционную ячейку.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения крупнозернистых пленок перовскита с химической формулой ABX_3 , характеризующийся тем, что расплав $AX - nX_2$ наносят на поверхность прекурсора компонента В, равномерно распределяют расплав по этой поверхности и прижимают пластиной, содержащей рельеф, и выдерживают так до полной конверсии прекурсора компонента В в перовскит состава ABX_3 , после чего избыток расплава $AX - nX_2$ удаляют растворителем, где $n \geq 1$, $A = CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$, $C(NH_2)_3^+$, Cs^+ , $B = Sn$, Pb , Bi , $X = Cl$, Br , I .

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что расплав $AX - nX_2$ наносят на рельефную поверхность подложки-носителя, с нанесенным на нее слоем прекурсора компонента В и прижимают к этой поверхности штампом с заданным рельефом.



Фиг.1.