

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C23C 26/00 (2021.08); H01L 51/44 (2021.08); H01L 31/0216 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2020142589, 23.12.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
23.12.2020Дата регистрации:  
30.08.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.12.2020

(43) Дата публикации заявки: 23.06.2022 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 30.08.2022 Бюл. № 25

Адрес для переписки:

119234, Москва, ул. Ломоносовский проспект,  
27, строение 1, Московский государственный  
университет имени М.В. Ломоносова, Фонд  
"Национальное интеллектуальное развитие"

(72) Автор(ы):

Гудилин Евгений Алексеевич (RU),  
Тарасов Алексей Борисович (RU),  
Белич Николай Андреевич (RU),  
Ивлев Павел Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Московский государственный  
университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ)  
(RU),  
Акционерное Общество "Красноярская ГЭС"  
(RU),  
Тарасов Алексей Борисович (RU),  
Белич Николай Андреевич (RU),  
Гудилин Евгений Алексеевич (RU),  
Ивлев Павел Андреевич (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: WO 2017195191 A8, 27.12.2018. RU  
2685296 C1, 17.04.2019. RU 2712151 C1,  
24.01.2020. RU 2731704 C2, 08.09.2020. CN  
106206949 A, 07.12.2016. CN 107210373 A,  
26.09.2017.(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЁНКИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСНОГО  
ГАЛОГЕНИДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области материаловедения, а именно к способу получения плёнки органо-неорганического комплексного галогенида с перовскитоподобной структурой. Указанная пленка может быть использована для производства полупроводниковых устройств. На первой стадии проводят формирование слоя реагента В или В' в виде пленки на верхнем слое подложки, выполненном из материала, инертного по отношению к реагентам В или В', АХ и Х<sub>2</sub>. На второй стадии осуществляют приведение поверхности слоя реагента В или В' во

взаимодействие с реагентами АХ и Х<sub>2</sub>. На третьей стадии обеспечивают протекание реакционной конверсии нанесённых реагентов. Для осуществления второй стадии подложку с упомянутой пленкой погружают в раствор смеси реагентов АХ и Х<sub>2</sub> в органическом растворителе. Выдерживают до завершения реакционной конверсии с обеспечением протекания реакции

$$В + АХ + Х_2 \rightarrow А_nВХ_{(nz+k)} \text{ или}$$

$$В' + АХ + Х_2 \rightarrow А_nВХ_{(nz+k)} + Y'.$$

При этом В – представляет собой металл, В' – оксид или соль В, АХ – галогенид, Х<sub>2</sub> – молекулярный галоген,

A – представляет собой органический катион или смесь органических и неорганических катионов.  
 $A_nBX_{(nz+k)}$  – представляет собой органо-неорганический комплексный галогенид (ОНКГ),  
Y' – побочный продукт реакции,  $z = 1, 2$ ;  $k = 2, 3, 4$ ;  $0 < n \leq 4$ , включая нецелочисленные значения n.  
Обеспечивается повышение однородности получаемых пленок органо-неорганических

комплексных галогенидов за счет уменьшения количества сквозных отверстий и снижения шероховатости поверхности пленок, что способствует повышению эффективности пленок при их использовании в качестве светопоглощающего материала в тонкопленочных солнечных элементах. 14 з.п. ф-лы, 4 ил., 3 табл., 5 пр.

RU 2779015 C2

RU 2779015 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C23C 26/00* (2006.01)  
*H01L 51/48* (2006.01)  
*H01L 31/0216* (2014.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C23C 26/00 (2021.08); H01L 51/44 (2021.08); H01L 31/0216 (2021.08)*(21)(22) Application: **2020142589, 23.12.2020**(24) Effective date for property rights:  
**23.12.2020**Registration date:  
**30.08.2022**

Priority:

(22) Date of filing: **23.12.2020**(43) Application published: **23.06.2022 Bull. № 18**(45) Date of publication: **30.08.2022 Bull. № 25**

Mail address:

119234, Moskva, ul. Lomonosovskij prospekt, 27,  
stroenie 1, Moskovskij gosudarstvennyj universitet  
imeni M.V. Lomonosova, Fond "Natsionalnoe  
intelektualnoe razvitiie"

(72) Inventor(s):

**Gudilin Evgenij Alekseevich (RU),  
Tarasov Aleksej Borisovich (RU),  
Belich Nikolaj Andreevich (RU),  
Ivlev Pavel Andreevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj  
universitet imeni M.V. Lomonosova" (MGU)  
(RU),  
Aktzionernoe Obshchestvo "Krasnoyarskaya  
GES" (RU),  
Tarasov Aleksej Borisovich (RU),  
Belich Nikolaj Andreevich (RU),  
Gudilin Evgenij Alekseevich (RU),  
Ivlev Pavel Andreevich (RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF FILM OF ORGANO-INORGANIC COMPLEX HALOGENIDE**

(57) Abstract:

FIELD: materials science.

SUBSTANCE: invention relates to the field of material science, namely to a method for the production of film of organo-inorganic complex halogenide with a perovskite-like structure. The specified film can be used for the production of semiconductor devices. At the first stage, a layer of a reagent B or B' in the form of film is formed on the upper layer of substrate, made of material inert relatively to reagents B or B', AX, and X<sub>2</sub>. At the second stage, the surface of the layer of the reagent B or B' is brought into interaction with reagents AX and X<sub>2</sub>. At the third stage, the reaction conversion of applied reagents is provided. For the implementation of the second stage, substrate with the mentioned film is immersed in a solution of a mixture of reagents AX and X<sub>2</sub> in an organic solvent. Substrate is kept until the reaction conversion is completed with provision of a

reaction of  $B + AX + X_2 \rightarrow A_nBX_{(nz+k)}$  or  $B' + AX + X_2 \rightarrow A_nBX_{(nz+k)} + Y'$ . At the same time, B is metal, B' is oxide or salt of B, AX is halogenide, X<sub>2</sub> is molecular halogen, A is organic cation or a mixture of organic and inorganic cations. A<sub>n</sub>BX<sub>(nz+k)</sub> is organo-inorganic complex halogenide (OICH), Y' is a side product of the reaction, z = 1, 2; k = 2, 3, 4; 0 < n ≤ 4, including non-integer values of n.

EFFECT: increase in homogeneity of the resulting films of organo-inorganic complex halogenides is provided due to the reduction in a number of through holes and reduction in roughness of a film surface, which contributes to an increase in the efficiency of films, when they are used as light-absorbing material in thin-film solar cells.

15 cl, 4 dwg, 3 tbl, 5 ex

RU 2 779 015 C 2

RU 2 779 015 C 2

### Область техники

Заявляемое изобретение относится к области материаловедения, а именно, к способам получения пленок кристаллических материалов. Полученная заявляемым способом пленка кристаллического материала может быть использована, например, для

5 производства полупроводниковых устройств, в частности, солнечных элементов.

### Уровень техники

Органо-неорганические комплексные галогениды и, в частности, перовскитоподобные галогениды свинца являются перспективными материалами для применения в полупроводниковых устройствах, например, в качестве светопоглощающего материала

10 в солнечных элементах, фотодетекторах, светодиодах и др. Тонкие пленки данных соединений используют для создания планарных полупроводниковых устройств, например, солнечных элементов. В настоящий момент существует широкий ряд способов получения пленок гибридных галогенидов свинца с перовскитоподобной структурой для создания солнечных элементов на их основе - т.н. перовскитных солнечных

15 элементов. В обзорной статье (Park, Nam-Gyu, and Kai Zhu. "Scalable fabrication and coating methods for perovskite solar cells and solar modules." Nature Reviews Materials (2020): 1-18.) раскрыты основные разрабатываемые масштабируемые подходы для синтеза пленок гибридных галогенидов свинца на сегодняшний день. Чаще всего, получение подобных соединений можно рассматривать как бинарную реакцию между солью свинца и

20 органическим галогенидом, например, для т.н. 3D перовскитоподобных галогенидов свинца и наиболее распространенного модельного соединения  $\text{MAPbI}_3$  ( $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )  $\text{PbI}_2 + \text{MAI} \rightarrow \text{MAPbI}_3$ . В подавляющем большинстве случаев данная схема синтеза реализуется в одну стадию (кристаллизация из раствора прекурсоров, нанесенного на

25 подложку, одновременное газофазное напыление прекурсоров) или две стадии (двухстадийные методы, в которых каждый из прекурсоров наносят на подложку отдельно, например, с помощью растворных или газофазных подходов, после чего создают условия для полного протекания химической реакции между соединениями).

Альтернативными прекурсорами могут выступать пленки металлического свинца и

30 реакционные полигалогенидные расплавы (РПР), применение которых было впервые описано в публикации WO2018124938A1.

В данном случае пленки полупроводниковых материалов получают, например, при нанесении РПР на пленку Pb (или его соединения) смеси AX-X<sub>2</sub>, где AX-органический или неорганический галогенид, а В<sub>2</sub> - галоген. Данный метод имеет ряд преимуществ

35 перед классическими подходами, т.к. не требует использования растворов солей свинца и позволяет использовать металл в качестве исходного прекурсора. Металлические пленки являются потенциально более технологичными прекурсорами, поскольку для их нанесения существует ряд хорошо отработанных промышленных подходов, например, вакуумное магнетронное напыление.

40 Недостатком известного способа является техническая сложность однородного нанесения стехиометрического количества РПР на поверхность металла (металл - содержащего прекурсора) для обеспечения целевых функциональных свойств конечной пленки.

Проблема сложности достижения однородного нанесения РПР по поверхности

45 пленки прекурсора частично решена при использовании растворов РПР вместо чистых реакционных полигалогенидов (аналогичные решения раскрыты в публикациях RU 2712151 и RU 2685296). Также данный подход описан в статье [Belich, N. A., Petrov, A. A., Rudnev, P. O., Stepanov, N. M., Turkevych, I., Goodilin, E. A., & Tarasov, A. B. (2020).

From metallic lead films to perovskite solar cells through lead conversion with polyhalides solutions. ACS Applied Materials & Interfaces]. В указанных публикациях раскрыт способ, заключающийся в нанесении смеси AX-X<sub>2</sub> с растворителем или ингибитором их реакции с металл-содержащим прекурсором на пленку металл-содержащего прекурсора.

5 Потенциальным недостатком данной группы методов является принципиальная необходимость дозированного нанесения жидкости, содержащей AX и X<sub>2</sub> на металл или металл-содержащий прекурсор, что усложняет процедуру синтеза.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является способ, описанный в публикациях WO2017195191, CN104250723B, а также в статьях  
10 [Rakita, Yevgeny, et al. "Metal to halide perovskite (HaP): an alternative route to HaP coating, directly from Pb (0) or Sn (0) films." Chemistry of Materials 29.20 (17): 8620-8629] и [He, Yingying, et al. "Using elemental Pb surface as a precursor to fabricate large area CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells." Applied Surface Science 389 (2016): 540-546]. В рамках подхода, описанного в данных публикациях, пленку металлического свинца или олова погружают  
15 в спиртовой раствор органического галогенида (AX) и йода (X<sub>2</sub>), вследствие чего металл окисляется с образованием пленки гибридного галогенида с перовскитоподобной структурой. Недостатком данных подходов является выбор системы растворителей на основе изопропилового спирта для реализации данной экспериментальной схемы, что  
20 приводит к получению пленок с неоптимальной морфологией и неоптимальными функциональными свойствами. В результате, КПД перовскитных фотоэлементов, произведенных с помощью данных методов, не превышает 5%.

Технической проблемой, решаемой посредством заявленного изобретения, является необходимость преодоления недостатков, присущих аналогам и прототипу за счет  
25 создания более простого и экономичного способа получения пленок кристаллических материалов и, в частности, пленок органо-неорганических комплексных галогенидов, характеризующийся улучшенными функциональными характеристиками получаемых материалов, в частности, увеличением КПД получаемых с использованием заявляемого способа солнечных элементов до 13% и более.

30 Раскрытие сущности изобретения

Технический результат, достигаемый при использовании данного изобретения, заключается в повышении однородности получаемых пленок органо-неорганических комплексных галогенидов за счет уменьшения количества сквозных отверстий и  
снижения шероховатости поверхности пленки, что способствует повышению  
35 эффективности пленок при их использовании в качестве светопоглощающего материала в тонкопленочных солнечных элементах.

Преимуществами заявляемого способа также являются простота осуществления синтеза: химическая реакция протекает при погружении пленки металл-содержащего прекурсора в реакционный раствор без необходимости дозированного нанесения  
40 раствора на поверхность пленки металл-содержащего прекурсора, что обеспечивает повышенную контролируемость и воспроизводимость процедуры синтеза при увеличении размера получаемой пленки (в сравнении с RU 2712151 и RU 2685296). Солнечный элемент, созданный на базе пленки, полученной заявляемым способом, характеризуется повышенным, по сравнению с прототипом, КПД (13% и выше).

45 Заявляемый технический результат достигается тем, что способ получения пленки органо-неорганического комплексного галогенида с перовскитоподобной структурой, включает следующие стадии:

I) формирование слоя реагента В или В' на подложке-носителе;

II) приведение поверхности слоя реагента В или В' во взаимодействие с реагентами АХ и Х<sub>2</sub>;

III) обеспечение протекания реакционной конверсии нанесенных реагентов, при этом для реализации стадии II пленку, полученную на стадии I погружают в раствор смеси реагентов АХ и Х<sub>2</sub> в органическом растворителе, выдерживают до завершения реакционной конверсии с обеспечением протекания реакции  $V'/V + AX + X_2 \rightarrow A_nVX_{(nz+k)} + Y'$ ,

где В - представляет собой металл, В' - представляет собой оксид или соль В, АХ - представляет собой органический или неорганический галогенид, Х<sub>2</sub> - представляет собой молекулярный галоген, А<sub>п</sub>ВХ<sub>(nz+k)</sub> - органо-неорганический комплексный галогенид (ОНКГ), Y' - побочный продукт реакции, z = 1, 2; k = 2, 3, 4; n = 0÷4, включая нецелочисленные значения n. Слой реагента В или В' представляет собой пленку, которую формируют на верхнем слое подложки-носителя, выполненном из материала, инертного по отношению к реагентам В или В', АХ и Х<sub>2</sub>. Материал верхнего слоя подложки выбран из числа прозрачных проводящих оксидных материалов, а именно ITO, FTO, IZO, IO:H, NiO, или других легированных оксидных материалов на основе оксидов никеля, олова, индия и циркония или других проводящих материалов, С<sub>60</sub>, РСВМ, РЕИЕ, ТаТm, NPD, CuI, CuO<sub>x</sub>, Cu<sub>2</sub>O, РТАА, Spiro-ТТВ, CuGaO<sub>2</sub> или их смесей. В качестве реагента В используют один из следующих металлов или их смесь: Pb, Sn, Bi, Cu, Eu, Sb, Cd, Ge, Ni, Mn, Fe, Co, Yb, Pd. Реагент В' представляет собой галогенид, халькогенид, нитрат или карбонат В. Толщина слоя В или В' выбрана в диапазоне от 10 до 1000 нм. Реагент В(В') наносят релевантными для перечисленных классов соединений методами нанесения, а именно, с помощью вакуумных, газовых или растворных методов. В качестве реагента Х<sub>2</sub> выбран один из галогенов: I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> или их смесь. В качестве компонента Х в реагенте АХ используют анионы галогенов (I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>), SCN<sup>-</sup> или их смеси. В качестве компонента А в реагенте АХ используют неорганические и органические катионы, а также их смеси. В качестве неорганического катиона А используют Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Pd<sup>+</sup>, Pt<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Rh<sup>+</sup>, Ru<sup>+</sup> или их смеси. В качестве органического катиона А используют однозарядные замещенные катионы аммония (NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)<sup>+</sup> с различными органическими заместителями (R), содержащими следующие функциональные группы, например ароматические фрагменты, диеновые группы, функциональные группы: содержащие кислород (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные), азот (аминогруппа, цианогруппа, пр.), серу (тиольные, сульфоксидные, пр.) или атом Н. В качестве органического растворителя для реагентов АХ и Х<sub>2</sub> используют растворитель, относящийся к числу инертных или слабых по отношению к органо-неорганическим комплексным галогенидам, характеризующийся следующими параметрами: (DN (Донорное число) ≤ 20 кКал/моль, μ (Дипольный момент) ≤ 2.5 Д, δ<sub>НВ</sub> (Параметр Хансена) ≤ 10 (МПа)<sup>1/2</sup>). В качестве органического растворителя используют хлороформ, хлорбензол, о-дихлорбензол, м-дихлорбензол, п-ксилол, толуол, дихлорметан, бензол, диэтиловый эфир, анизол, йодбензол, фенол, декан, гексан, м-ксилол, дибензиловый эфир, бромбензол, мезитилен, стирол, этилбензол, гептан, диэтилкарбонат, 1,2-дихлорэтан, этилбензол, этилацетат, тетрагидрофуран, диоксан и др., а также их смеси. Растворитель дополнительно включает добавку растворителя, не относящегося к числу инертных или слабых по отношению к органо-

неорганическим комплексным галогенидам, а именно изопропиловый, этиловый или бутиловый спирт в количестве не более 10 об.%. Концентрация АХ в растворе составляет от 0.001 мг/мл до 500 мг/мл, концентрация X<sub>2</sub> в растворе составляет от 1 до 500 мг/мл.

На стадии II температуру подложки и раствора поддерживают в диапазоне между -20°C и 200°C. На стадии II подложку выдерживают в растворе в течение времени от 1 секунды до 48 часов. Пленку после выдерживания в растворе дополнительно подвергают постобработке, в качестве которой используют промывание подложки в органических растворителях, термическую обработку при температуре от 30 до 400°C в течение от 1 до 7200 секунд или выдерживание в вакууме, в атмосфере инертного газа, сухого воздуха, влажного воздуха, метиламина паров диметилформамида (ДМФ), диметилсульфоксида (ДМСО), паров галогенов, или облучение видимым, ультрафиолетовым или инфракрасным светом, или обработку раствором или растворителем или комбинацию указанных видов постобработки.

Ключевой особенностью заявляемого подхода является то, что в качестве растворителя для реагентов АХ и X<sub>2</sub> выступает органический растворитель, относящийся к числу инертных или слабых по отношению к органо-неорганическим комплексным галогенидам. Такие растворители характеризуются следующими параметрами: DN (Донорное число) ≤ 20 кКал/моль, μ (Дипольный момент) ≤ 2.5 Д, δ<sub>НВ</sub> (Параметр

Хансена) ≤ 10 (МПа)<sup>1/2</sup>). В частности, к данному типу растворителей относятся хлороформ, хлорбензол, о-дихлорбензол, м-дихлорбензол, п-ксилол, толуол, дихлорметан, бензол, диэтиловый эфир, анизол, йодбензол, фенетол, декан, гексан, м-ксилол, дибензиловый эфир, бромбензол, мезитилен, стирол, этилбензол, гептан, диэтилкарбонат, 1,2-дихлорэтан, этилбензол, этилацетат, тетрагидрофуран, диоксан и др., а также их смеси. Подробнее данный тип классификации органических растворителей описан в публикации [Tutantsev, Andrei Sergeevich, Natalia N. Udalova, Sergey A. Fateev, Andrey A. Petrov, Wang Chengyuan, Eugene G. Maksimov, Eugene A. Goodilin, and Alexey B. Tarasov. "New Pigeonholing Approach for Selection of Solvents Relevant to Lead Halide Perovskites Processing." The Journal of Physical Chemistry C (2020)].

Использование данного типа растворителей позволяет избежать ухудшения морфологии целевой пленки, которое происходит, в частности, в спиртовых растворителях, которые были использованы в наиболее близких по технической сущности решениях (WO2017195191, CN104250723B). Классические спирты не подходят под описанные в рамках данного изобретения критерии выбора оптимальных растворителей, т.к., например, изопропанол, этанол, метанол и бутанол обладают δ<sub>НВ</sub> > 15.

Процессы перекристаллизации пленок гибридных перовскитов в спиртовых растворителях и вызванное этим ухудшение их морфологии описано, например, в работе [Hsieh, Tsung-Yu, et al. "Crystal growth and dissolution of methylammonium lead iodide perovskite in sequential deposition: correlation between morphology evolution and photovoltaic performance." ACS applied materials & interfaces 9.10 (2017): 8623-8633.]. Согласно авторам данной работы, в спиртовых растворителях, содержащих органические иодиды происходит частичное растворение соединений свинца с образованием ионов [PbI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, что приводит к изменению морфологии пленки и образованию в ней сквозных отверстий. В растворителях, которые являются инертными или слабыми по отношению к органо-неорганическим комплексным галогенидам, подобные эффекты растворения-перекристаллизации свинецсодержащих соединений менее выражены, вследствие чего

при выдерживании гибридных перовскитов в растворителях данного типа, перекристаллизация пленки с образованием сквозных отверстий не наблюдается.

Заявляемое изобретение поясняется следующими изображениями:

На Фиг. 1 слева приведена микрофотография пленки гибридного галогенида с перовскитоподобной структурой  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ), полученного заявляемым способом. Справа приведена дифрактограмма данной пленки (рефлексы, относящиеся к  $\text{MAPbI}_3$ , отмечены знаком "\*"). Специалисту в данной области техники будет очевиден сравнительно большой размер кристаллитов в пленке (что подтверждает улучшение ее (пленки) функциональных свойств) и отсутствие примесей непрореагировавших компонентов реакции, например, металлического Pb.

На Фиг. 2 слева приведена вольтамперная характеристика перовскитного солнечного элемента с архитектурой FTO /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{SnO}_2$  /  $\text{MAPbI}_3$  / Spiro-OMeTAD / Au, в котором пленка  $\text{MAPbI}_3$  была получена заявляемым способом. Справа приведена зависимость КПД данного фотоэлемента от времени, полученная методом отслеживания точки максимальной мощности. Полученный КПД существенно превышает показатели, достигнутые в ближайших аналогах - WO2017195191, CN104250723B.

На Фиг. 3 слева приведена микрофотография пленки гибридного галогенида с перовскитоподобной структурой  $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$  ( $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{FA} = (\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$ ), полученного заявляемым методом. Справа приведена дифрактограмма данной пленки (рефлексы, относящиеся к  $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$ , отмечены знаком "\*"). Специалисту в данной области техники будет очевиден сравнительно большой размер кристаллитов в пленке (что подтверждает улучшение ее (пленки) функциональных свойств) и отсутствие примесей непрореагировавших компонентов реакции, например, металлического Pb.

На Фиг. 4 представлена фотография пленки  $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$  с площадью около  $30 \text{ см}^2$ , полученной заявляемым способом. Визуальная однородность пленки свидетельствует о потенциале для дальнейшего масштабирования данного метода синтеза.

Используемая терминология

Ниже приведены отдельные термины и определения, используемые в рамках описания заявляемого изобретения для наилучшего понимания его сущности.

Перовскитоподобная структура - как непосредственно структура перовскита, так и структуры, производные от структурного типа перовскита. Термином "перовскитоподобные соединения" или "перовскитоподобные фазы" в рамках настоящей заявки обозначаются соединения и фазы с перовскитоподобной структурой.

Галогенид с перовскитоподобной структурой или галогенидный перовскит - соединения с формулой  $\text{ABX}_3$ , обладающие кубической сингонией или любой иной более низкой сингонией (например, тетрагональной, ромбической), а также смеси различных фаз галогенидных перовскитов. Структура галогенидных перовскитов состоит из трехмерной сетки сочлененных вершинами октаэдров  $[\text{BX}_6]$  или искаженных октаэдров состоящих из центрального атома - компонента В (катиона  $\text{V}^{n+}$ ) и шести атомов Х (анионов  $\text{X}^-$ ). В частности, подразумеваются фазы так называемых слоистых перовскитов, формула которых отличается от  $\text{ABX}_3$ . Такие соединения содержат слои сочлененных вершинами октаэдров или искаженных октаэдров состава  $[\text{BX}_6]$

(перовскитные слои) по крайней мере в одной плоскости, чередующиеся с какими-либо другими слоями (например, фазы Ауривиллиуса, фазы Раддлесдена-Поппера, фазы Диона-Якобсона).

Органо-неорганический комплексный галогенид (ОНКГ) - соединения, состав которых можно описать как  $A_nBX_{(nz+k)}$ , содержащие однозарядный или двухзарядный органический катион  $A^{z+}$  ( $z = 1, 2$ ), а также поливалентный катион металла  $B^{k+}$  ( $k = 2, 3, 4$ ) и галогенид или псевдогалогенид ион  $X^-$ , при этом соотношение  $A/B = n$  может принимать значения в диапазоне от 0 до 4 (включая нецелочисленные значения  $n$ ) в зависимости от координационного числа и валентности  $B^{k+}$  и мотива кристаллической структуры. В частных случаях ОНКГ может иметь перовскитоподобную структуру.

Инертный или слабый растворитель для органо-неорганических комплексных галогенидов - органический растворитель с характеристиками, которые удовлетворяют следующим параметрам:

$DN$  (Донорное число)  $\leq 20$  кКал/моль,  
 $\mu$  (Дипольный момент)  $\leq 2.5$  Д  
 $\delta_{НВ}$  (Параметр Хансена)  $\leq 10$  (МПа)<sup>1/2</sup>

Подробнее данный тип классификации органических растворителей описан в публикации [Tutantsev, Andrei Sergeevich, Natalia N. Udalova, Sergey A. Fateev, Andrey A. Petrov, Wang Chengyuan, Eugene G. Maksimov, Eugene A. Goodilin, and Alexey B. Tarasov. "New Pigeonholing Approach for Selection of Solvents Relevant to Lead Halide Perovskites Processing." The Journal of Physical Chemistry C (2020)]

Под термином "стабилизированный КПД солнечного элемента" в данной заявке подразумевается КПД солнечного элемента, полученный с помощью метода отслеживания точки максимальной мощности путем оценки значения КПД спустя ~120 секунд после начала отслеживания КПД. Данный подход измерения КПД раскрыт, например, в патенте US8963368B2 и статье Wenger, Bernard, et al. "Towards unification of perovskite stability and photovoltaic performance assessment." arXiv preprint arXiv:2004.11590 (2020).

Метод спин-коатинга, используемый в отдельных вариациях реализации заявляемого изобретения, раскрыт, например, в

- диссертации (<http://konf.x-pdf.ru/18fizika/632895-1-fotovoltaicheskie-strukturi-osnove-organicheskikh-poluprovodnikov-kvantovih-tochek-cdse.php>);
- ГОСТ Р ИСО 27911-2015 "Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Химический анализ поверхности. Сканирующая зондовая микроскопия. Определение и калибровка латерального разрешения ближнепольного оптического микроскопа" (<http://docs.cntd.ru/document/1200119068>);
- в [https://www.msu.ru/science/main\\_themes/v-mgu-razrabotali-novuyu-strategiyu-polucheniya-perovskitnykh-solnechnykh-yacheek.html](https://www.msu.ru/science/main_themes/v-mgu-razrabotali-novuyu-strategiyu-polucheniya-perovskitnykh-solnechnykh-yacheek.html).

Методы вакуумного напыления, используемые в отдельных вариациях заявляемого изобретения (например, резистивное термическое напыление, магнетронное напыление, распыление электронным лучом ("e-beam") напыление раскрыты, например, в

- лекции ([https://mipt.ru/upload/medialibrary/17b/skol\\_part1\\_pvd\\_dorozhkin.pdf](https://mipt.ru/upload/medialibrary/17b/skol_part1_pvd_dorozhkin.pdf));
- книге (Mattox, Donald M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. William Andrew, 2010, главы 6, 7).

Растворные методы нанесения растворов, используемые в отдельных вариациях заявляемого изобретения (струйная печать "ink-jet printing", трафаретная печать "screen

printing", погружение подложки в раствор прекурсоров (метод "dip-coating"), нанесение раствора с помощью лезвия (метод "blade-coating"), нанесение растворе через щелевую фильеру (метод "slot-die coating"), распыление аэрозоля, ультразвуковое распыление) раскрыты, например, в

5 - статье (Park, Nam-Gyu, and Kai Zhu. "c." Nature Reviews Materials (2020): 1-18.)

В частности, метод slot-die coating является методом нанесения раствора на движущуюся подложку с помощью экструзии раствора через щелевую фильеру, находящуюся в непосредственной близости к подложке.

10 Метод электростатического распыления ("electrospraying"), используемый в отдельных вариациях заявляемого изобретения раскрыт, например, в

- статье Han, Sunghoon, et al., "Efficient Planar-Heterojunction Perovskite Solar Cells Fabricated by High-Throughput Sheath-Gas-Assisted Electrospray." ACS applied materials & interfaces 10.8 (2018): 7281-7288.

15 Метод трафаретной печати, используемый в отдельных вариациях заявляемого изобретения раскрыт, например, в

- ГОСТ 13.2.004-89. Репрография. Копирография. Средства трафаретной печати (ротаторы). Общие технические требования. (<http://docs.cntd.ru/document/gost-13-2-004-89>)

20 Метод аэрозольно-струйной печати ("aerosol jet printing"), используемый в отдельных вариациях заявляемого изобретения, раскрыт, например, в

- статье Yang, Chunhe, et al., "Preparation of active layers in polymer solar cells by aerosol jet printing." ACS applied materials & interfaces 3.10 (2011): 4053-4058.

25 - статье Bag, Santanu, James R. Deneault, and Michael F. Durstock. "Aerosol-Jet-Assisted Thin-Film Growth of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskites-A Means to Achieve High Quality, Defect-Free Films for Efficient Solar Cells." Advanced Energy Materials 7.20 (2017): 1701151.

Осуществление изобретения

При реализации заявляемого способа можно выделить следующие основные стадии процесса получения пленок кристаллических материалов:

30 Стадия I: формирование слоя реагента В (В') (в дальнейшем под записью В (В') понимают реагент В или В', представляющий собой оксид или соль В) на верхнем слое подложки-носителя;

Стадия II: погружение полученной на стадии I пленки в раствор смеси реагентов АХ и Х<sub>2</sub>;

35 Стадия III: вынимание пленки из раствора и ее постобработка. Стадия постобработки является дополнительной.

Заявляемое изобретение может быть реализовано с использованием известных средств и методов, в том числе, и в условиях промышленного производства.

40 Экспериментально было показано, что физико-химические процессы, протекающие на всех основных стадиях предлагаемого процесса, не зависят от природы материала подложки или верхнего слоя подложки в случае, если этот материал выбран из числа инертных по отношению к реагентам В(В'), АХ и Х<sub>2</sub>, а также к используемым в процессе синтеза растворителям в используемых экспериментальных условиях (давление, температура, облучение, пр.). Под термином «верхний слой» подложки-носителя в рамках настоящего описания подразумевают ту часть подложки, на которую на стадии 45 I наносят реагент В (В').

Подложка-носитель может представлять собой стекло, полимерную пленку (например, полиэтилентерефталат, полидиметилсилоксан, полиметилметакрилат, полиимиды, пр.) или другое оптоэлектронное устройство, например, солнечный элемент.

В наиболее значимых практических применениях в качестве верхнего слоя подложки используют прозрачные проводящие оксидные материалы (ITO, FTO, IZO, IO:H, в том числе, другие легированные оксидные материалы на основе оксидов никеля, олова, индия и циркония), другие материалы с электронной проводимостью ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{C}_{60}$ , РСВМ,), оксидные материалы с дырочной проводимостью ( $\text{CuI}$ ,  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuGaO}_2$ ,  $\text{NiO}$  и др.), а также их комбинации. Потенциально в качестве верхнего слоя подложки могут быть использованы любые материалы, обладающие достаточной химической инертностью по отношению к реагентам, применяемым в ходе синтеза (наиболее химически активными реагентами в заявляемой схеме являются галогены и смеси галогенов с органическими галогенидами и органические растворители).

В качестве реагента В могут быть использованы металлы, наиболее предпочтительными являются: Pb, Sn, Bi, Cu или их смеси. Также, реагент В может содержать добавки, в качестве которых (<20 массовых %) могут быть использованы: Eu, Sb, Cd, Ge, Ni, Mn, Fe, Co, Yb, Pd или другие элементы. Широкий выбор металлов, которые могут быть использованы в качестве реагента при реализации данного изобретения, обусловлен схожей химической природой их взаимодействия с рядом полигалогенидов ( $\text{AX} + \text{X}_2$ ): каждый из указанных металлов может быть окислен полигалогенидом с образованием соответствующего галогенида или комплексного галогенида металла. Реакционная способность полигалогенидов, в частности, описана в статье [Petrov, Andrey A., and Alexey B. Tarasov. "Methylammonium polyiodides in perovskite photovoltaics: from fundamentals to applications." *Frontiers in Chemistry* 8 (2020): 418.].

В качестве реагента В', в состав которого входит компонент В, могут выступать галогениды, халькогениды, нитраты, карбонаты и другие соли вышеперечисленных металлов и их смеси. Наиболее предпочтительными реагентами В и В' являются: Pb, Sn,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{SnI}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbCO}_3$  или их смеси.

В большинстве практически значимых применений используют пленки реагента В толщиной от 10 до 1000 нм. В наиболее оптимальном случае в качестве реагента В используют пленки  $\text{PbI}_2$  толщиной от 100 до 500 нм или металлического Pb толщиной от 10 до 200 нм.

Реагент В (В') может быть нанесен релевантными для перечисленных классов соединений методами нанесения, например, с помощью вакуумных (резистивное термическое напыление, магнетронное напыление, e-beam напыление), газовых (CVD и аналогичные подходы) или растворных методов (спинкоатинг, струйная печать, трафаретная печать, аэрозольно-струйная печать, метод dip-coating, метод blade-coating, метод slot-die coating, распыление аэрозоля, в том числе электростатическое распыление и ультразвуковое распыление).

В качестве реагента  $\text{X}_2$  могут быть использованы галогены:  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  или их смеси. Наиболее предпочтительным является  $\text{I}_2$ .

В качестве компонента X в реагенте AX могут быть использованы анионы галогенов ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ),  $\text{SCN}^-$  или их смеси.

В качестве реагента AX могут быть использованы соединения, содержащие компонент X и катион А, в качестве которого используют неорганические и органические катионы, а также их смеси. Например, в роли неорганического катиона А наиболее предпочтительным является  $\text{Cs}^+$ . Также в роли неорганического катиона А могут быть использованы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и их смеси, в том числе с  $\text{Cs}^+$ . В роли органического катиона А в большинстве практически важных вариантов реализации предлагаемого

способа могут быть использованы однозарядные замещенные катионы аммония  $(NR^1R^2R^3R^4)^+$  с различными органическими заместителями (R), которые в свою очередь могут содержать различные функциональные группы, например ароматические фрагменты, диеновые группы, функциональные группы, содержащие кислород (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные), азот (аминогруппа, цианогруппа, пр.), серу (тиольные, сульфоксидные, пр.) или представлять собой атом Н. Наиболее часто в значимых практических реализациях в роли органического катиона используют катионы  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $K^+$ ,  $CH_3NH_3^+$ ,  $(NH_2)_2CH^+$ ,  $C(NH_2)_3^+$ ,  $CH_3(CH_2)_nNH_3^+$  ( $n=1-15$ , в том числе их изомеры), катионы фенилэтиламмония, катионы замещенного фенилэтиламмония и их смеси.

В качестве растворителя для реагентов AX и X<sub>2</sub> используют органический растворитель, относящийся к числу инертных или слабых по отношению к органо-неорганическим комплексным галогенидам. Такие растворители характеризуются следующими параметрами: DN (Донорное число)  $\leq 20$  кКал/моль,  $\mu$  (Дипольный момент)  $\leq 2.5$  Д,  $\delta_{НВ}$  (Параметр Хансена)  $\leq 10$  (МПа)<sup>1/2</sup>). В частности, к данному типу растворителей относятся хлороформ, хлорбензол, о-дихлорбензол, м-дихлорбензол, п-ксилол, толуол, дихлорметан, бензол, диэтиловый эфир, анизол, йодбензол, фенол, декан, гексан, м-ксилол, дибензиловый эфир, бромбензол, мезитилен, стирол, этилбензол, гептан, диэтилкарбонат, 1,2-дихлорэтан, этилбензол, этилацетат, тетрагидрофуран, диоксан и др., а также их смеси. Подробнее данный тип классификации органических растворителей описан в публикации [Tutantsev, Andrei Sergeevich, Natalia N. Udalova, Sergey A. Fateev, Andrey A. Petrov, Wang Chengyuan, Eugene G. Maksimov, Eugene A. Goodilin, and Alexey B. Tarasov. "New Pigeonholing Approach for Selection of Solvents Relevant to Lead Halide Perovskites Processing." *The Journal of Physical Chemistry C* (2020)]. В частности, в данной публикации описано то, как растворители с различными комбинациями значений перечисленных параметров (DN,  $\mu$ ,  $\delta_{НВ}$ ) взаимодействуют с органо-неорганическими комплексными галогенидами свинца. Экспериментально показано, что т.н. "инертные или слабые по отношению к органо-неорганическим комплексным галогенидам" растворители характеризуются слабой растворяющей способностью к компонентам галогенидов свинца с перовскитоподобной структурой. Использование данного типа растворителей является обязательным условием успешной реализации заявляемого изобретения, поскольку обеспечивает низкую скорость перекристаллизации пленки перовскита, например, по механизму, описанному в статье [Hsieh, Tsung-Yu, et al. "Crystal growth and dissolution of methylammonium lead iodide perovskite in sequential deposition: correlation between morphology evolution and photovoltaic performance." *ACS applied materials & interfaces* 9.10 (2017): 8623-8633.].

В некоторых реализациях метода растворитель может содержать добавки (<10 объемных %) растворителей, не относящихся к числу инертных или слабых по отношению к органо-неорганическим комплексным галогенидам, например, добавку изопропилового спирта, этилового спирта, бутилового спирта.

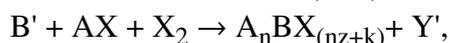
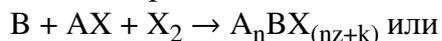
Раствор реагентов AX и X<sub>2</sub> может быть приготовлен при помощи добавления требуемой массы порошков AX и X<sub>2</sub> к соответствующему растворителю или смеси растворителей. Затем смесь растворителя и реагентов выдерживают в герметичном сосуде в течение времени, необходимого для достижения заданной концентрации раствора по реагентам AX и X<sub>2</sub>.

Для осуществления изобретения концентрация AX в растворе может составлять от

0.001 мг/мл до 500 мг/мл, концентрация  $X_2$  в растворе может составлять от 0.1 до 500 мг/мл.

В ходе приготовления раствора дополнительно может быть использовано температурное воздействие (поддержание температуры) в диапазоне от  $-20^\circ\text{C}$  до  $+200^\circ\text{C}$ .

В процессе реализации заявляемого изобретения осуществляется следующая схема химической реакции:



где  $B'/B$  это либо  $B'$  - вещество, в состав которого входит компонент  $B$ , либо непосредственно чистое вещество  $B$ ,  $Y'$  - побочный продукт реакции, который получается в случае, если в качестве прекурсора компонента  $B$  использовали не чистое вещество  $B$ , а оксид или соль ( $B'$ ).  $z = 1, 2$ ;  $k = 2, 3, 4$ ;  $n = 0 \div 4$ , включая нецелочисленные значения  $n$ .

На стадии II пленку  $B$  ( $B'$ ) помещают в раствор  $AX + X_2$  на время от 1 сек до 48 часов, при этом температура подложки и раствора поддерживается в пределах между  $-20^\circ\text{C}$  и  $200^\circ\text{C}$ , после чего подложку вынимают из раствора.

После завершения описанный выше стадии пленка может быть дополнительно подвергнута постобработке (стадия III, в качестве которой используют термическую обработку при температуре от 30 до  $400^\circ\text{C}$  в течение от 1 до 7200 секунд или выдерживание в атмосфере инертного газа, сухого воздуха, влажного воздуха, паров растворителя (например, ДМФ, ДМСО, метиламин, пр.), паров галогенов, или облучение видимым, ультрафиолетовым или инфракрасным светом, или обработкой раствором или растворителем или комбинацию указанных видов постобработки.

Примеры конкретного выполнения

Пример 1

Для формирования подложки на очищенные стеклянные подложки (подложка-носитель) нанесли слой легированного фтором оксида олова (сопротивление  $\sim 7 \Omega/\square$ ), после чего были последовательно нанесены слои  $TiO_2$  ( $\sim 20$  нм, спрей-пиролиз) и  $SnO_x$  ( $\sim 7$  нм, химическое осаждение из раствора) (верхний слой подложки). Для реализации стадии I способа на верхний слой подложки нанесли слой металлического свинца (реагент  $B$ ) толщиной 62 нм с помощью вакуумного терморезистивного напыления. Температура подложек и кварцевого измерителя толщины в ходе напыления поддерживалась на уровне  $\sim 10^\circ\text{C}$ . После напыления подложки переносились в перчаточный бокс, заполненный аргоном.

10 мг йодида метиламмония ( $MAI$ ) и 200 мг  $I_2$  (реагенты  $AX$  и  $X_2$ ) были добавлены к 10 мл толуола, после чего данная смесь перемешивалась в течение 8 часов при комнатной температуре в замкнутой емкости. По истечению 8 часов замкнутая емкость содержала раствор, содержащий  $MAI$  и  $I_2$  в толуоле и полигалогенид  $MAI_x$ , распределенный по стенкам и дну емкости. Для осуществления синтеза отбирался дозированный объем раствора  $MAI$  и  $I_2$  без включений  $MAI_x$ .

Далее (стадия II) подложка  $Pb / SnO_x / TiO_2 / FTO /$  стекло была погружена в раствор  $MAI + I_2$  в толуоле в герметичном сосуде и выдерживалась в течение 20 минут при комнатной температуре. Затем (стадия III) подложка была извлечена из раствора и была последовательно промыта толуолом и безводным изопропиловым спиртом. Далее подложка была перемещена в перчаточный бокс (отн. влажность  $< 5\%$ ) и была подвержена отжигу при  $100^\circ\text{C}$  в течение 30 минут.

Далее на подложки был нанесен слой p-проводящего материала Spiro-OMeTAD и был напылен электрод (Au). Стабилизированный КПД полученного перовскитного солнечного элемента, полученный с помощью отслеживания точки максимальной мощности, составил 13%, что демонстрирует потенциальную значимость предложенного решения для дальнейших практических применений.

Результаты растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа для полученных заявляемым методом пленок  $\text{MAPbI}_3$  представлены на Фиг. 1.

Вольтамперная характеристика и зависимость КПД от времени для солнечных элементов, собранных на основе данных пленок, представлены на Фиг. 2.

#### Пример 2

100 мг йодида формамидиния (FAI), 17 мг бромид метиламмония (MABr) и 2 г  $\text{I}_2$  были добавлены к 100 мл толуола, после чего данная смесь перемешивалась в течение 12 часов при комнатной температуре в замкнутой емкости. Далее 5 мл полученного раствора перемещалось в отдельную емкость, в которую затем погружали подложку  $\text{Pb@SnO}_2\text{@TiO}_2\text{@FTO}$ . Емкость нагревалась до  $50^\circ\text{C}$  и выдерживалась в течение 35 минут, после чего подложка извлекалась из емкости (стадия III) и последовательно промывалась толуолом и безводным изопропанолом.

Результаты растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа для полученных заявляемым методом пленок  $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$  представлены на Фиг. 3.

Аналогичным методом была получена пленка состава  $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$  увеличенного размера (6 x 5 см), фотография данной пленки приведена на Фиг. 4.

#### Пример 3

В таблице 1 ниже представлены материалы, полученные с использованием заявляемого метода синтеза. В таблицах приведены, соответственно, выбранные реагенты В(В'), АХ и  $\text{X}_2$ , их количества, растворитель, температура раствора на стадии 2 и время выдержки на стадии 2. Конечный состав пленок устанавливался с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Данный список иллюстрирует принципиальную возможность получения с помощью заявляемого метода пленок различных классов кристаллических материалов, в частности, галогенидов и гибридных галогенидов переходных металлов (на примере  $\text{CuI}$  и  $\text{MACu}_2\text{I}_3$ ), галогенидных перовскитов (так называемые 3D перовскиты с общей формулой  $\text{ABX}_3$ ) и органо-неорганических комплексных галогенидов (так называемые 2D перовскиты на примере  $\text{VA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_2\text{I}_7$ ).

Таблица 1

Реагент В (В')	Реагент АХ	Реагент $\text{X}_2$	Растворитель, количество добавляемых реагентов АХ и $\text{X}_2$ , температура и время синтеза	Конечная фаза согласно данным рентгенофазового анализа	Толщина пленки конечной фазы
Pb	MAI	$\text{I}_2$	Толуол, 40 мг/мл MAI, 200 мг/мл $\text{I}_2$ , $25^\circ\text{C}$ , 30 мин	$\text{MAPbI}_3$	500 нм
Pb	MAI	$\text{I}_2$	Толуол, 1 мг/мл MAI, 20 мг/мл $\text{I}_2$ , $25^\circ\text{C}$ , 30 мин	$\text{MAPbI}_3$	500 нм
Pb	MAI	$\text{I}_2$	Толуол + 2% изопропанол, 1 мг/мл MAI, 20 мг/мл $\text{I}_2$ , $25^\circ\text{C}$ , 30 мин	$\text{MAPbI}_3$	500 нм
Pb	MAI	$\text{I}_2$	Хлорбензол, 1 мг/мл MAI, 20 мг/мл $\text{I}_2$ , $25^\circ\text{C}$ , 30 мин	$\text{MAPbI}_3$	500 нм
Pb	MAI	$\text{I}_2$	Гептан, 1 мг/мл MAI, 20 мг/мл $\text{I}_2$ , $60^\circ\text{C}$ , 20 мин	$\text{MAPbI}_3$	500 нм
$\text{PbI}_2$	MAI	$\text{I}_2$	Толуол, 1 мг/мл MAI, 20 мг/мл $\text{I}_2$ , $25^\circ\text{C}$ , 30 мин	$\text{MAPbI}_3$	500 нм

PbO	MAI+MAI	I <sub>2</sub>	Толуол, 1 мг/мл MAI, 0,5 мг/мл MAI, 20 мг/мл I <sub>2</sub> , 25°C, 30 мин	MAPbI <sub>3</sub>	450 нм
Pb	MAI+BAI	I <sub>2</sub>	Толуол, 1 мг/мл MAI, 5 мг/мл BAI, 20 мг/мл I <sub>2</sub> , 25°C, 30 мин	BA <sub>2</sub> MA <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> I <sub>7</sub> + MAPbI <sub>3</sub>	500 нм
Cu	MAI	I <sub>2</sub>	Толуол, 1 мг/мл MAI, 20 мг/мл I <sub>2</sub> , 30 мин, 60°C	MACu <sub>2</sub> I <sub>3</sub> + CuI	--
Pb	FAI+MABr	I <sub>2</sub> +Br <sub>2</sub>	Хлорбензол, 1 мг/мл MAI, 20 мг/мл I <sub>2</sub> , 25°C, 30 мин, 60°C	MA <sub>x</sub> FA <sub>1-x</sub> PbI <sub>y</sub> Br <sub>3-y</sub>	600 нм
PbI <sub>2</sub> + CsI	FAI	I <sub>2</sub>	Хлорбензол, 2 мг/мл FAI, 40 мг/мл I <sub>2</sub> , 60°C, 20 мин	Cs <sub>x</sub> FA <sub>1-x</sub> PbI <sub>3</sub>	600 нм

#### Пример 4

В таблице 2 ниже представлены варианты получения материалов с использованием заявляемого подхода на различных подложках с различным верхним слоем.

Таблица 2

Материал подложки	Материал верхнего слоя подложки	Реагенты АХ, В, Х <sub>2</sub>	Растворитель, количество добавляемых реагентов АХ и Х <sub>2</sub> , температура и время синтеза	Конечная фаза по данным РФА
Стекло	ITO	Pb + MAI + I <sub>2</sub>	Хлорбензол, 1 мг/мл MAI, 20 мг/мл I <sub>2</sub> , 25°C, 30 мин	MAPbI <sub>3</sub>
Стекло	C <sub>60</sub> /SnO <sub>2</sub> /FTO	Pb + MAI + I <sub>2</sub>		MAPbI <sub>3</sub>
Стекло	PCBM	Pb + MAI + I <sub>2</sub>		MAPbI <sub>3</sub>
Стекло	TiO <sub>2</sub>	Pb + MAI + I <sub>2</sub>		MAPbI <sub>3</sub>
Стекло	NiO	Pb + MAI + I <sub>2</sub>		MAPbI <sub>3</sub>
Стекло	CuI	Pb + MAI + I <sub>2</sub>		MAPbI <sub>3</sub>

Данные результаты иллюстрируют то, что с помощью заявляемого подхода потенциально реализуемо получение пленок органо-неорганических комплексных галогенидов на любых плоских подложках, обладающих достаточной химической инертностью по отношению к реагентам, используемым в ходе синтеза (в частности, такой инертностью обладают многие оксиды и йодиды).

#### Пример 5

В таблице 3 ниже представлены варианты получения материалов на основе заявляемого способа с использованием различных вариантов постобработки (стадия III) полученных пленок галогенидов с перовскитоподобной структурой. Пленки галогенида с перовскитоподобной структурой MAPbI<sub>3</sub> были получены на подложке SnO<sub>x</sub> / TiO<sub>2</sub> / FTO следующим образом: на подложки SnO<sub>x</sub> / TiO<sub>2</sub> / FTO методом вакуумного термического напыления были нанесены пленки металлического свинца толщиной около 62 нм, после чего подложки была погружена в раствор MAI (1 мг/мл) + I<sub>2</sub> (20 мг/мл) в толуоле и выдерживались в растворе в течение 40 минут при комнатной температуре. Затем полученные подложки подвергались одному из семи типов постобработки, приведенных в таблице 3. Например, в рамках постобработки №4 подложка последовательно промывалась в толуоле, затем в безводном изопропиловом спирте, затем просушивалась в потоке аргона и отжигалась при температуре 100°C в течение 30 минут.

Полученные подложки затем были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА), и из подложек были собраны тестовые солнечные элементы с архитектурой FTO / TiO<sub>2</sub> / SnO<sub>x</sub> / MAPbI<sub>3</sub> / Spiro-OMeTAD / Au. Типичный КПД полученных солнечных элементов представлен в таблице 3.

Таблица 3

Тип постобработки	Состав пленки по данным РФА	Типичный КПД фотоэлемента
1) Отсутствие постобработки	MAPbI <sub>3</sub> + MAI	0.1-0.3%
2) Отжиг, 100°C (30 минут)	MAPbI <sub>3</sub>	0.1-0.3%
3) Промывка толуолом + промывка спиртом	MAPbI <sub>3</sub>	1-2%
4) Промывка толуолом + промывка спиртом + отжиг 100°C (30 минут)	MAPbI <sub>3</sub>	5-10%
5) Промывка толуолом + промывка спиртом + обработка парами I <sub>2</sub> (10 минут) + отжиг 100°C (30 минут)	MAPbI <sub>3</sub>	10-15%
6) Промывка толуолом + промывка спиртом + обработка парами I <sub>2</sub> (20 минут) + отжиг 100°C (30 минут)	MAPbI <sub>3</sub> + PbI <sub>2</sub>	10-12%
7) Промывка толуолом + промывка спиртом + обработка парами метиламина (30 сек) + отжиг 100°C (30 минут)	MAPbI <sub>3</sub>	10-15%

## (57) Формула изобретения

1. Способ получения плёнки органо-неорганического комплексного галогенида с перовскитоподобной структурой, включающий следующие стадии:

I) формирование слоя реагента В или В' в виде пленки на верхнем слое подложки, выполненном из материала, инертного по отношению к реагентам В или В', АХ и Х<sub>2</sub>;

II) приведение поверхности слоя реагента В или В' во взаимодействие с реагентами АХ и Х<sub>2</sub>;

III) обеспечение протекания реакционной конверсии нанесённых реагентов, отличающийся тем, что

для осуществления стадии II подложку со сформированной на ее верхнем слое пленкой, полученной на стадии I, погружают в раствор смеси реагентов АХ и Х<sub>2</sub> в органическом растворителе, выдерживают до завершения реакционной конверсии с обеспечением протекания реакции



где В – представляет собой металл, В' – представляет собой оксид или соль В, АХ – представляет собой галогенид, Х<sub>2</sub> – представляет собой молекулярный галоген, А – представляет собой органический катион или смесь органических и неорганических катионов, А<sub>п</sub>ВХ<sub>(пз+к)</sub> – органо-неорганический комплексный галогенид (ОНКГ), Y' – побочный продукт реакции, z = 1, 2; k = 2, 3, 4; 0 < n ≤ 4, включая нецелочисленные значения n, при этом в качестве органического растворителя для реагентов АХ и Х<sub>2</sub> используют растворитель, относящийся к числу инертных или слабых по отношению к органо-неорганическим комплексным галогенидам, характеризующийся следующими параметрами: донорное число (DN) ≤ 20 ккал/моль, дипольный момент (μ) ≤ 2,5 Д, параметр Хансена (δ<sub>НВ</sub>) ≤ 10 (МПа)<sup>1/2</sup>.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что материал верхнего слоя подложки выбран из числа прозрачных проводящих оксидных материалов, а именно ITO, FTO, IZO, IO: H, NiO, или легированных оксидных материалов на основе оксидов никеля, олова, индия и циркония, или С60, РСВМ, РЕIE, ТаТm, NPD, CuI, CuO<sub>x</sub>, Cu<sub>2</sub>O, РТАА, Spiro-ТТВ, CuGaO<sub>2</sub> или их смесей.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве реагента В используют один из следующих металлов или их смесь: Pb, Sn, Bi, Cu, Eu, Sb, Cd, Ge, Mn, Yb.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что реагент В' представляет собой галогенид,

халькогенид, нитрат или карбонат В.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что толщина слоя В или В' выбрана в диапазоне от 10 до 1000 нм.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что реагент В или В' наносят с помощью вакуумного, газового или растворного методов.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве реагента  $X_2$  выбран один из галогенов:  $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $Cl_2$  или их смесь.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве компонента X в реагенте AX используют анионы галогенов ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ),  $SCN^-$  или их смеси.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве реагента AX используют органические галогениды или их смеси, где в качестве компонента А используют однозарядные замещённые катионы аммония  $(NR^1R^2R^3R^4)^+$  с органическими заместителями (R) в виде следующих функциональных групп: ароматических фрагментов, диеновых групп, функциональных групп, содержащих кислород: гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, функциональных групп, содержащих азот: аминогрупп, цианогрупп, функциональных групп, содержащих серу: тиольных, сульфоксидных, или атома Н.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве органического растворителя используют хлороформ, хлорбензол, о-дихлорбензол, м-дихлорбензол, п-ксилол, толуол, дихлорметан, бензол, диэтиловый эфир, анизол, йодбензол, фенетол, декан, гексан, м-ксилол, дибензиловый эфир, бромбензол, мезитилен, стирол, этилбензол, гептан, диэтилкарбонат, 1,2-дихлорэтан, этилбензол, этилацетат, тетрагидрофуран, диоксан или их смеси.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что растворитель дополнительно включает добавку растворителя, не относящегося к числу инертных или слабых по отношению к органо-неорганическим комплексным галогенидам, а именно изопропиловый, этиловый или бутиловый спирт в количестве не более 10 об.%.

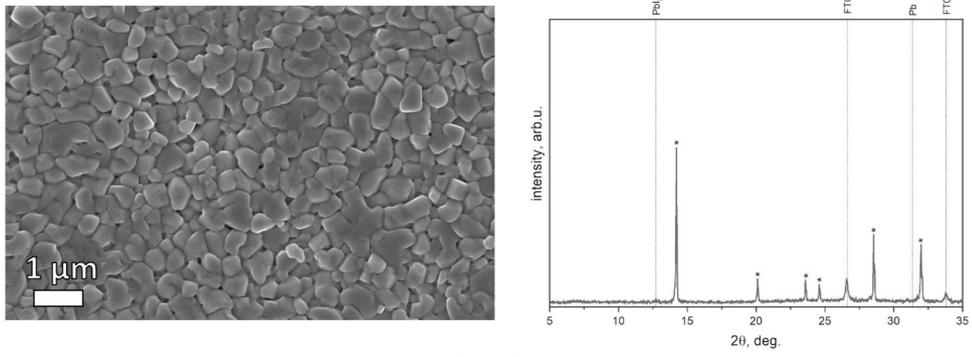
12. Способ по п.1, отличающийся тем, что концентрация AX в упомянутом растворе составляет от 0,001 мг/мл до 500 мг/мл, концентрация  $X_2$  в упомянутом растворе составляет от 1 до 500 мг/мл.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что на стадии II температуру подложки и упомянутого раствора поддерживают в диапазоне между  $-20^\circ C$  и  $200^\circ C$ .

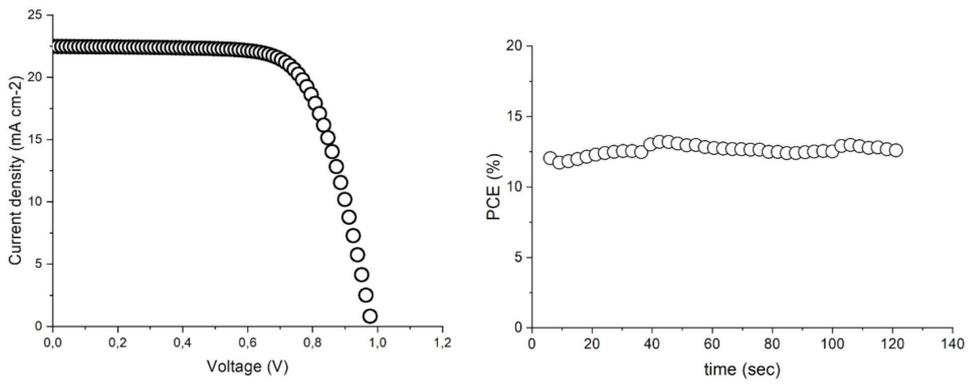
14. Способ по п.1, отличающийся тем, что на стадии II подложку выдерживают в упомянутом растворе в течение времени от 1 с до 48 ч.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутую плёнку после выдерживания в растворе дополнительно подвергают постобработке, в качестве которой используют промывание подложки с упомянутой пленкой в органических растворителях, термическую обработку при температуре от 30 до  $400^\circ C$  в течение от 1 до 7200 с или выдерживание в вакууме, в атмосфере инертного газа, сухого воздуха, влажного воздуха, метиламина, паров диметилформамида (ДМФ), диметилсульфоксида (ДМСО), паров галогенов, или облучение видимым, ультрафиолетовым или инфракрасным светом.

1

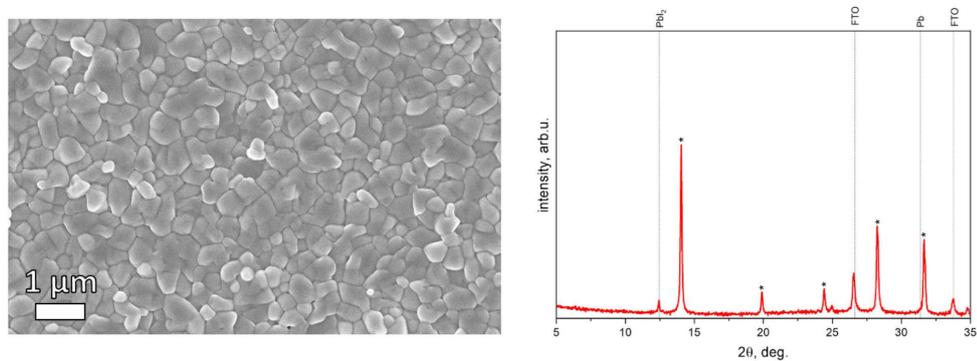


Фиг. 1

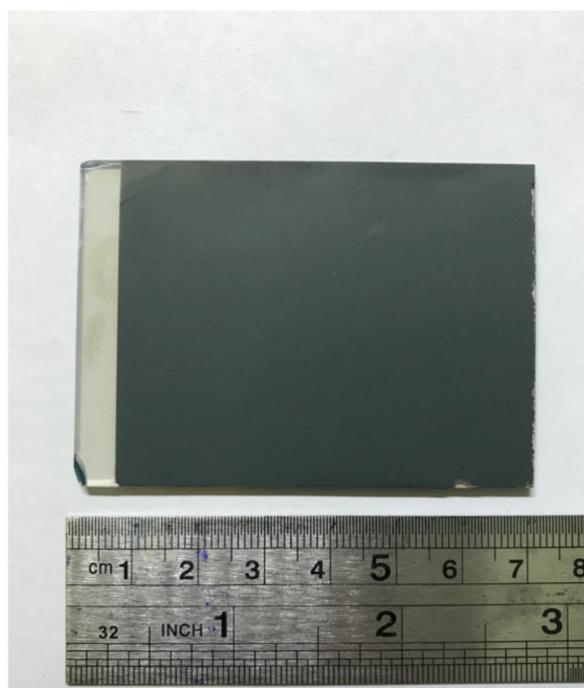


Фиг. 2

2



Фиг. 3



Фиг. 4