



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11)**2 737 774** (13) **C1**

(51) МПК

C30B 25/02 (2006.01)*C30B 25/10* (2006.01)*C30B 29/12* (2006.01)*C23C 16/08* (2006.01)*C23C 16/18* (2006.01)*H01L 51/54* (2006.01)*H01L 51/56* (2006.01)*B82B 3/00* (2006.01)*B82Y 40/00* (2011.01)*H01L 31/09* (2006.01)*H01L 31/18* (2006.01)*H01L 33/26* (2010.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C30B 25/02 (2020.02); *C30B 25/10* (2020.02); *C30B 29/12* (2020.02); *C23C 16/08* (2020.02); *C23C 16/18* (2020.02); *H01L 31/09* (2020.02); *H01L 31/18* (2020.02); *H01L 33/26* (2020.02); *H01L 51/56* (2020.02); *B82B 3/0009* (2020.02); *B82Y 40/00* (2020.02); *Y10S 977/701* (2020.02); *Y10S 977/812* (2020.02); *Y10S 977/891* (2020.02); *Y10S 977/932* (2020.02); *C01P 2002/34* (2020.02); *C01P 2002/72* (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019143650, 25.12.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.12.2019Дата регистрации:
02.12.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.12.2019

(45) Опубликовано: 02.12.2020 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский пр-кт,
4, НИТУ "МИСиС", отдел интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Иштеев Артур Рустэмович (RU),
Лучников Лев Олегович (RU),
Муратов Дмитрий Сергеевич (RU),
Саранин Данила Сергеевич (RU),
Диденко Сергей Иванович (RU),
Кузнецов Денис Валерьевич (RU),
Альдо Ди Карло (IT)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский технологический
университет "МИСиС" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 0108075020 A, 25.05.2018. CN
0109355638 A, 19.02.2019. FRANCISCO
PALAZON et al. Mechanochemical Synthesis of
Inorganic Halide Perovskites: Evolution of Phase-
purity, Morphology, and Photoluminescence,
"Journal of Materials Chemistry C", 15.08.2019,
7, 11406-11410. CN 110190198 A, 30.08.2019.

(54) Способ химического осаждения перовскитов из газовой фазы для производства фотовольтаических устройств, светодиодов и фотодетекторов

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения перовскитных структур для тонкопленочных оптоэлектронных устройств в технологических процессах производства светодиодов, солнечных элементов и фотодетекторов со спектральным диапазоном от 400 до 780 нм, запрещенной зоной от 3,1 до 1,57 эВ. Способ химического осаждения сплошных пленок со структурой перовскита со структурной

формулой $APbX_3$ для производства фотовольтаических устройств, светодиодов и фотодетекторов, где А является катионом в виде $CH_3NH_3^+$, или $(NH_2)_2CH^+$, или $C(NH_2)_3^+$, или Cs^+ , или их смеси, Х является анионом в виде Cl^- , или Br^- , или I^- , или их смеси, из газовой фазы, заключается в размоле компонентов синтеза АХ

и PbX_2 в молярном соотношении в диапазоне от 1:4 до 1:1 в шаровой мельнице в режиме 12 циклов по 5 мин при 400 об/мин до образования стехиометрического соединения, последующей загрузке продуктов размол в зоне нагрева и испарения компонентов синтеза, размещении плоской подложки в зоне нагрева и осаждения продуктов синтеза, обеспечении давления 10 Па в реакционном объеме и потока транспортировочного газа в направлении от зоны нагрева компонентов реакции к зоне осаждения продуктов реакции, увеличении температуры в зоне нагрева до испарения компонентов синтеза, увеличении температуры в зоне осаждения продуктов реакции, формировании

фотоактивного перовскитного фотолюминесцентного слоя путем химического осаждения из газовой фазы на подложке в зоне осаждения продуктов синтеза при температуре, повышенной до $305^{\circ}C$ и поддерживаемой до завершения процесса. Технический результат заключается в упрощении процесса производства, а именно одностадийной и малоотходной технологии без использования растворителей, адаптированной к серийному производству и пригодной для создания широкоформатных пленок со структурой перовскита на плоской подложке площадью до 1 м^2 , что позволяет масштабировать размер устройств от $0,1\text{ см}^2$ до 1 м^2 . 4 ил., 1 пр.

RU 2737774 C1

RU 2737774 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 737 774** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

C30B 25/02 (2006.01)*C30B 25/10* (2006.01)*C30B 29/12* (2006.01)*C23C 16/08* (2006.01)*C23C 16/18* (2006.01)*H01L 51/54* (2006.01)*H01L 51/56* (2006.01)*B82B 3/00* (2006.01)*B82Y 40/00* (2011.01)*H01L 31/09* (2006.01)*H01L 31/18* (2006.01)*H01L 33/26* (2010.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C30B 25/02 (2020.02); *C30B 25/10* (2020.02); *C30B 29/12* (2020.02); *C23C 16/08* (2020.02); *C23C 16/18* (2020.02); *H01L 31/09* (2020.02); *H01L 31/18* (2020.02); *H01L 33/26* (2020.02); *H01L 51/56* (2020.02); *B82B 3/0009* (2020.02); *B82Y 40/00* (2020.02); *Y10S 977/701* (2020.02); *Y10S 977/812* (2020.02); *Y10S 977/891* (2020.02); *Y10S 977/932* (2020.02); *C01P 2002/34* (2020.02); *C01P 2002/72* (2020.02)

(21)(22) Application: 2019143650, 25.12.2019

(24) Effective date for property rights:
25.12.2019Registration date:
02.12.2020

Priority:

(22) Date of filing: 25.12.2019

(45) Date of publication: 02.12.2020 Bull. № 34

Mail address:

119991, Moskva, GSP-1, V-49, Leninskij pr-kt, 4,
NITU "MISiS", otdel intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Ishteev Artur Rustemovich (RU),
Luchnikov Lev Olegovich (RU),
Muratov Dmitrij Sergeevich (RU),
Saranin Danila Sergeevich (RU),
Didenko Sergej Ivanovich (RU),
Kuznetsov Denis Valerevich (RU),
Aldo Di Karlo (IT)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Natsionalnyj issledovatel'skij
tehnologicheskij universitet "MISiS" (RU)

(54) **METHOD FOR CHEMICAL DEPOSITION OF PEROVSKITES FROM GAS PHASE FOR PRODUCTION OF PHOTOVOLTAIC DEVICES, LIGHT-EMITTING DIODES AND PHOTODETECTORS**

(57) Abstract:

FIELD: optics; technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to the technology of producing perovskite structures for thin-film optoelectronic devices in technological processes for producing light-emitting diodes, solar cells and photodetectors with a spectral range from 400 to 780 nm, a forbidden zone from 3.1 to 1.57 eV. Method of chemical deposition of solid films with perovskite structure with structural formula $ARbX_3$ for production of photovoltaic devices, light-emitting diodes and photodetectors, where A is a cation in form of $CH_3NH_3^+$, or $(NH_2)_2CH^+$, or $C(NH_2)_3^+$, or Cs^+ , or a mixture thereof, X is an anion in form of Cl^- , or Br^- , or I^- or mixture thereof, from a gas phase, consists in grinding the synthesis components of AX and PbX_2 in a molar ratio in range of 1:4 to 1:1 in a ball mill in 12-

cycle mode for 5 minutes at 400 rpm until formation of a stoichiometric compound, subsequent loading of the grinding products in the heating and evaporation zone of the synthesis components, placing the flat substrate in the heating zone and depositing the synthesis products, providing pressure of 10 Pa in reaction volume and flow of transportation gas in direction from heating zone of reaction components to reaction products deposition zone, increasing temperature in heating zone until evaporation of synthesis components, increasing temperature in reaction products deposition zone, formation of a photoactive perovskite photoluminescent layer by chemical deposition from a gas phase on a substrate in the zone of deposition of synthesis products at a temperature raised to 305 °C and maintained until completion of the process.

EFFECT: technical result consists in simplification

of production process, namely single-step and low-waste technology without use of solvents, adapted to batch production and suitable for making wide-format films with a perovskite structure on a flat substrate with area

of up to 1 m², which enables to scale the size of devices from 0.1 cm² to 1 m².

1 cl, 4 dwg, 1 ex

R U 2 7 3 7 7 7 4 C 1

R U 2 7 3 7 7 7 4 C 1

Область техники

Заявляемое изобретение относится к технологии получения перовскитных структур для тонкопленочных оптоэлектронных устройств, и может быть использовано в технологических процессах производства светодиодов, солнечных элементов и фотодетекторов.

Уровень техники

Известна технология получения тонких пленок перовскита на основе висмута $\text{Bi}_2(\text{MA})_3\text{I}_9$ (US 2019/0074439 A1, опублик. 7.03.2019), где предлагается одновременное напыление отдельных порошков метиламин йода ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) и йодида висмута (BiI_3) из разных температурных зон печи в атмосфере аргона без использования вакуума. Демонстрируется получение искомой фазы перовскита. Утверждается возможность применения технологии при нанесении на такие подложки как ИТО, ориентированный полированный кремний.

Недостатком данной технологии является низкие выходные характеристики устройств на основе полученного слоя со структурой $\text{Al}/\text{Bi}_2(\text{MA})_3\text{I}_9/\text{Al}$ из-за применения без свинцовой композиции перовскита.

Известна технология получения перовскитных пленок на основе формамидиния методом CVD (US 2017/0268128 A1, опублик. 21.09.2017). Метод реализует технологии создания перовскитных пленок с вариативными галогенидами. Солнечные элементы, сконструированные с использованием перовскита, полученного данной технологией, демонстрируют свою эффективность 11,8%.

Недостатком данной технологии является многостадийность процесса, состоящая из предварительного термо-резистивного напыления галогенидов свинца на подложки и последующего химического осаждения из газовой фазы для получения перовскитной структуры, что значительно усложняет технологический процесс.

Известна технология получения пленок CsPbBr_3 (Tian C. et al. Chemical Vapor Deposition Method Grown All-Inorganic Perovskite Microcrystals for Self-Powered Photodetectors // ACS applied materials & interfaces. - 2019. - Т. 11. - №. 17. - С. 15804-15812.), описывающая одностадийный синтез пленки CsPbBr_3 в вакууме и атмосфере аргона на подложках GaN. В работе предлагается использовать технологию для конструирования фотодетекторов, реализуемым благодаря высокой стабильности неорганического перовскита и низкой плотности токов утечки порядка 10^{-5} mA/cm^2 .

Недостатком технологии является использование в качестве подложки высоко кристаллического GaN, и как следствие трудности в использовании технологии в солнечных элементах и фотодиодах третьего поколения.

Наиболее близким к предложенному способу является технология получения пленок перовскита на основе Bi (Sanders S. et al. Chemical vapor deposition of organic-inorganic bismuth-based Perovskite films for solar cell application //Scientific reports. - 2019. - Т. 9. - №. 1. - С. 1-8.), в которой связь морфологии фазового состава от соотношения исходных компонентов MAI и BiI_3 , основанная на восьмикратном избытке органического прекурсора MAI, приводит к оптимальной морфологии. Конструкция CVD системы масштабируема для массового производства. Солнечные элементы, изготовленные по данной технологии, имеют эффективность преобразования солнечной энергии 0,02%.

Недостатком технологии является низкая толщина пленок перовскита, не позволяющая создавать солнечные элементы с оптимальной степенью поглощения света. Причиной низкой эффективности солнечных устройств с применением данной

технологии могут являться проблемы оптимизации, ошибочный выбор структуры солнечного элемента.

Сущность изобретения

Технический результат заявленного технологического решения заключается в обеспечении возможности формирования фотоактивного перовскитного слоя толщиной от 8 нм до 8000 нм, пиком фотолюминисценции в видимом диапазоне спектра от 400 до 780 нм с квантовым выходом от 2 до 40% путем осуществления упрощенного, одностадийного, масштабируемого и малоотходного технологического процесса.

Технический результат достигается следующим образом.

В способе химического осаждения сплошных пленок со структурой перовскита со структурной формулой $APbX_3$ для производства фотовольтаических устройств, светодиодов и фотодетекторов, где А является катионом в виде $CH_3NH_3^+$ или $(NH_2)_2CH^+$ или $C(NH_2)_3^+$ или Cs^+ или их смеси, X является анионом в виде Cl^- или Br^- или I^- или их смеси, из газовой фазы, проводят размол компонентов синтеза AX и PbX_2 в молярном соотношении в диапазоне от 1:4 до 1:1 в шаровой мельнице в режиме 12 циклов по 5 минут при 400 об/мин до образования стехиометрического соединения, загружают продукты размол в зоне нагрева и испарения компонентов синтеза и размещают плоскую подложку в зоне нагрева и осаждения продуктов синтеза. Далее обеспечивают давление 10 Па в реакционном объеме и поток транспортировочного газа в направлении от зоны нагрева компонентов реакции к зоне осаждения продуктов реакции при увеличении температуры в зоне нагрева до испарения компонентов синтеза, увеличивают температуру в зоне осаждения продуктов реакции и формируют фотоактивный перовскитный фотолюминесцентный слой путем химического осаждения из газовой фазы на подложке в зоне осаждения продуктов синтеза при температуре повышенной до 305°C и поддерживаемой до завершения процесса.

Изобретение поясняется чертежом, где на фигуре 1 показана схема установки химического осаждения перовскитов из газовой фазы, на фигуре 2 показана дифрактограмма пленки, полученной методом химического осаждения $CsBr$ и $PbBr_2$ из газовой фазы, включающая фазы соответствующие структуре перовскита $CsPbBr_3$ и $CsPb_2Br_5$; на фигуре 3 показан спектр фотолюминисценции пленки, полученной методом химического осаждения $CsBr$ и $PbBr_2$ из газовой фазы, с пиком 524 нм; на фигуре 4 показана схема оптоэлектронных устройств с фотоактивным слоем, полученным химическим осаждением перовскитов из газовой фазы для производства фотовольтаических устройств, светодиодов и фотодетекторов.

Способ осуществляется на установке химического осаждения перовскитов из газовой фазы (фиг. 1), которая состоит из корундовой открытой емкости 1 для загрузки компонентов синтеза, компонентов 2 синтеза, зоны 3 нагрева и испарения компонентов синтеза, зоны 4 нагрева подложек для осаждения продуктов синтеза, подложки 5 с продуктом синтеза.

Структура оптоэлектронных устройств с фотоактивным слоем, полученным химическим осаждением перовскитов из газовой фазы (фиг. 4), содержит слой 6 прозрачного, проводящего оксида индия и олова, -дырочно-транспортный слой 7, фотоактивный слой 8, полученный химическим осаждением из газовой фазы, электрон-транспортный слой 9, электрод 10.

Пример модельной реализации

В качестве прекурсоров синтеза использованы порошки бромида свинца $PbBr_2$ (734

мг) и бромида цезия CsBr (424 мг). Порошки смешиваются мольным соотношением 1:1 и перемалываются в шаровой мельнице в режиме 12 циклов по 5 минут при 400 об/мин в достижения однородного состава желтого цвета со структурой перовскита CsPbBr₃ и Cs₂PbBr₆.

5 Нанесение тонкой пленки реализовано в трубчатой двухзонной печи в кварцевом реакторе с внутренним диаметром 25 мм. В реактор в центре горячей зоны печи помещен корундовый тигель со смесью порошков CsBr и PbBr₂, на расстоянии 25 см от тигля горизонтально помещается прозрачная плоская подложка, с последовательно сформированными слоями 6 оксида олова-индия- и также дырочно-транспортным
10 слоем 7 на основе оксида никеля согласно схеме, изображенной на фиг. 1, 4. Обеспечивается вакуум 10 Па затем в реактор нагнетается поток аргона с расходом от 3,2 л/ч. Печь нагревается со скоростью 15°С/мин до 580°С, выдерживается на этой температуре в течение 40 минут. Зона реактора, содержащая подложки, по достижению в печи температуры 300°С, прогревается до 305°С, температура поддерживается до
15 завершения процесса. По истечению 40 минут выдержки при 580°С нагрев прекращается, по достижению температуры печи 250°С (в результате естественного охлаждения) прекращается поддержание динамического вакуума, в реактор нагнетается аргон до атмосферного давления, затем следует разгерметизация реактора. Подложки, покрытые
20 слоем перовскита, извлекается из реактора. Структура полученного материала соответствует структуре перовскита и подтверждается дифрактограммой, изображенной на фигуре 2, а также спектром фотолюминесценции, изображенным на фигуре 3. На полученный материал нанесены слои 8 электрон-транспортного материала и металлический электрод, для реализации светоизлучающего диода с фотоактивным
25 перовскитным слоем, полученным методом осаждения из газовой фазы. Полученное устройство было подключено к источнику постоянного тока и продемонстрировало видимую электролюминесценцию с 2,8 В при последовательном увеличении напряжения от 0 до 5 В.

Технологическим преимуществом процесса является одностадийный масштабируемый
30 синтез без использования жидкостных процессов при формировании фотоактивного перовскитного слоя толщиной от 8 нм до 8000 нм, пиком фотолюминесценции в видимом диапазоне спектра от 400 до 780 нм с квантовым выходом от 2 до 40%. Данная технология адаптирована для внедрения в технологическую линию производства солнечных элементов, дисплеев, фотодетекторов.

35 (57) Формула изобретения

Способ химического осаждения сплошных пленок со структурой перовскита со структурной формулой APbX₃ для производства фотовольтаических устройств, светодиодов и фотодетекторов, где А является катионом в виде CH₃NH₃⁺, или
40 (NH₂)₂CH⁺, или C(NH₂)₃⁺, или Cs⁺, или их смеси, X является анионом в виде Cl⁻, или Br⁻, или I⁻, или их смеси, из газовой фазы, заключающийся в размоле компонентов синтеза AX и PbX₂ в молярном соотношении в диапазоне от 1:4 до 1:1 в шаровой мельнице в режиме 12 циклов по 5 мин при 400 об/мин до образования стехиометрического
45 соединения, последующей загрузке продуктов размолы в зоне нагрева и испарения компонентов синтеза, размещении плоской подложки в зоне нагрева и осаждении продуктов синтеза, обеспечении давления 10 Па в реакционном объеме и потока транспортировочного газа в направлении от зоны нагрева компонентов реакции к зоне

осаждения продуктов реакции, увеличении температуры в зоне нагрева до испарения компонентов синтеза, увеличении температуры в зоне осаждения продуктов реакции, формировании фотоактивного перовскитного фотолюминесцентного слоя путем химического осаждения из газовой фазы на подложке в зоне осаждения продуктов синтеза при температуре, повышенной до 305°C и поддерживаемой до завершения процесса.

10

15

20

25

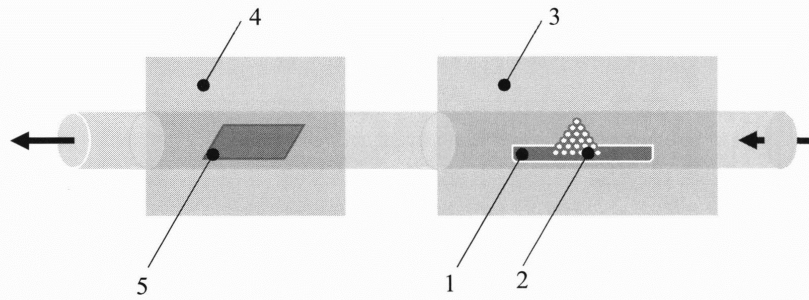
30

35

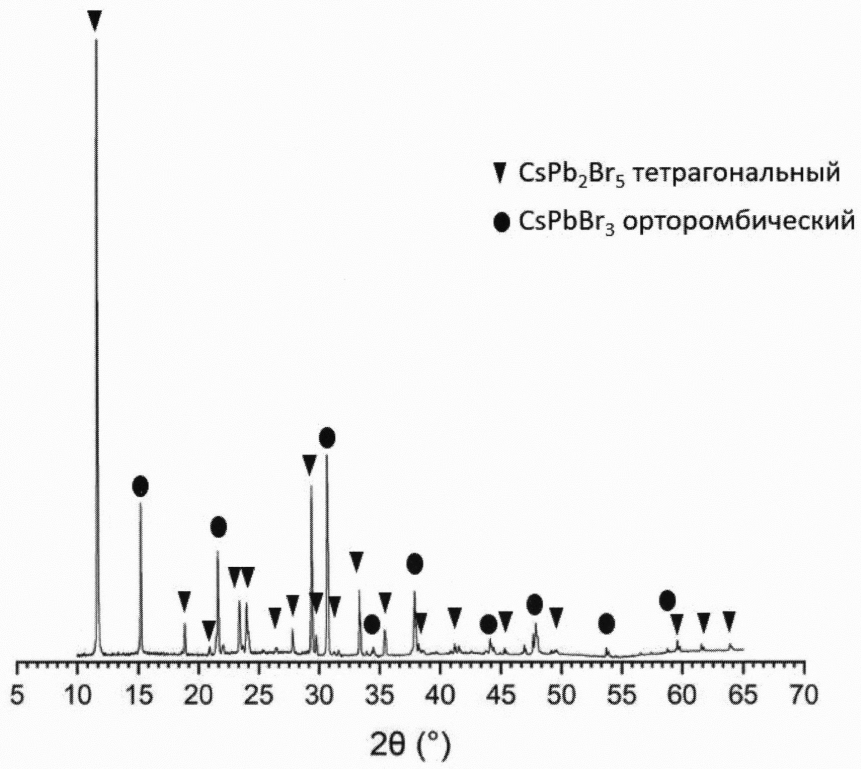
40

45

1

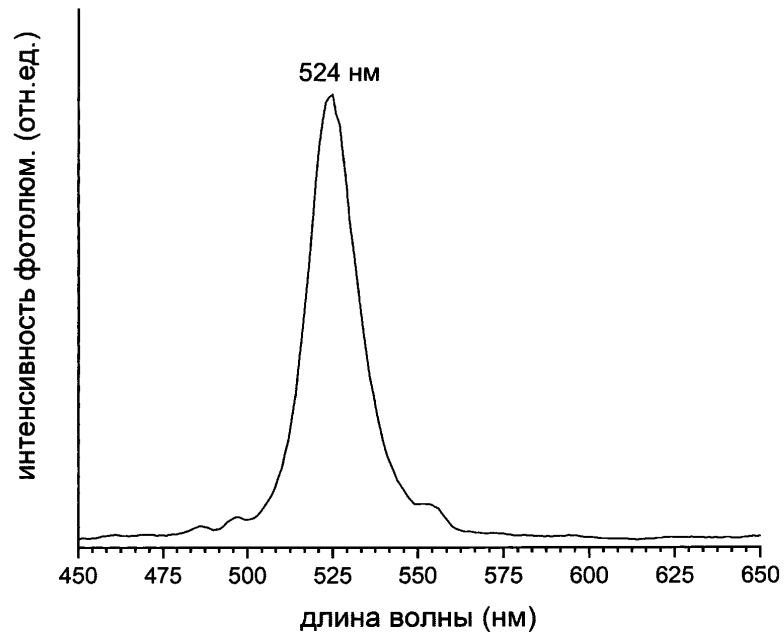


ФИГ. 1

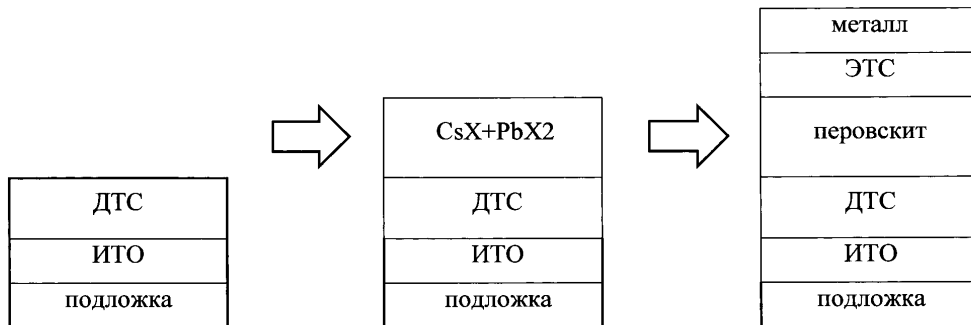


ФИГ. 2

2



ФИГ. 3



ФИГ.4