

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 203663

Полупроводниковое устройство на основе запасивированного органо-неорганического перовскита

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский университет ИТМО"
(Университет ИТМО) (RU)*

Авторы: *Верхоглядов Григорий Андреевич (RU), Гец Дмитрий
Станиславович (RU), Захидов Анвар Абдулахадович (RU),
Макаров Сергей Владимирович (RU)*

Заявка № 2020134171

Приоритет полезной модели 16 октября 2020 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре полезных

моделей Российской Федерации 15 апреля 2021 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 16 октября 2030 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
H01L 31/0256 (2021.01)

(21)(22) Заявка: 2020134171, 16.10.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.10.2020

Дата регистрации:
15.04.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.10.2020

(45) Опубликовано: 15.04.2021 Бюл. № 11

Адрес для переписки:
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр.,
49, лит. А, Университет ИТМО, ОИС и НТИ

(72) Автор(ы):

Верхоглядов Григорий Андреевич (RU),
Гец Дмитрий Станиславович (RU),
Захидов Анвар Абдулахадович (RU),
Макаров Сергей Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский университет ИТМО"
(Университет ИТМО) (RU)

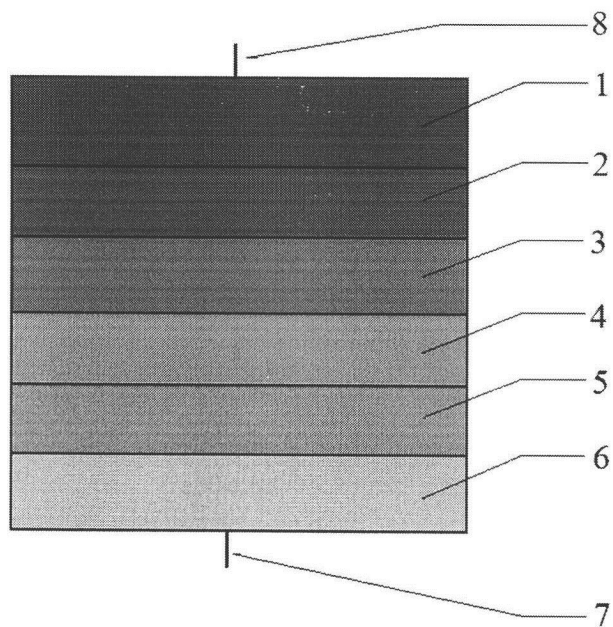
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 20190164699 A1, 30.05.2019. KR
101899428 B1, 17.09.2018. US 2016380125 A1,
29.12.2016. RU 195827 U1, 06.02.2020. RU 2645221
C1, 19.02.2018.

(54) Полупроводниковое устройство на основе запассивированного органо-неорганического перовскита

(57) Реферат:

Полезная модель относится к физике и технологии полупроводниковых приборов, а именно к полупроводниковому устройству на основе органо-неорганического перовскита, способному работать как солнечный элемент или светодиод, и может использоваться в энергетике, промышленности и в других областях. Полупроводниковое устройство на основе запассивированного органо-неорганического перовскита состоит из анода, дырочного транспортного слоя, запассивированного слоя перовскита, электронного транспортного слоя, дырочно-блокирующего слоя и катода, при этом

в запассивированном слое перовскита галогенид первого или второго катиона находится в избытке в количестве от 2% до 25% по массе. Техническим результатом данной полезной модели является полупроводниковое устройство на основе запассивированного перовскита с улучшенными параметрами. Данное устройство показывает лучшие значения квантового выхода фотолюминесценции, времени жизни фотолюминесценции и коэффициент полезного действия, а также демонстрирует смещение пика электролюминесценции в видимую область.



Фиг. 1

Полезная модель относится к физике и технологии полупроводниковых приборов, а именно к полупроводниковому устройству на основе органо-неорганического перовскита, способному работать как солнечный элемент или светодиод, и может использоваться в энергетике, промышленности и в других областях.

Известно устройство «Запассивированный перовскитный светодиод и метод его изготовления» (Заявка KR №101899428 B1, МПК H01L 33/02; H01L 33/44; H01L 2924/12041, дата приоритета 10.04.2017, дата публикации 17.09.2018), «Passivated perovskite light-emitting diodes and preparation method thereof». Конструкция данного устройства представляет собой анод, дырочный транспортный слой, перовскитный фотоактивный слой, слой пассивирующих агентов, электронный транспортный слой и катод. Все эти слои последовательно наносят на стеклянную подложку. Добавление таких пассиваторов, как этилендиамин и полиэтиленмин усложняют технологический процесс изготовления устройств из-за необходимости нанесения дополнительного слоя, а также не способны повлиять на сегрегацию в перовскитах со смешанным анионом.

Известно устройство «Металло-галогенидный перовскит и фотовольтаическое устройство, содержащие пассивирующие агенты» (Заявка JP №2019096891 A, МПК H01L 31/02167; H01L 31/077; H01L 31/1868, дата приоритета 05.08.2014, дата публикации 20.06.2019), «Metal halide perovskite and photovoltaic device containing passivation agent». Конструкция данного устройства представляет собой анод, дырочный транспортный слой, перовскитный фотоактивный слой с добавлением пассивирующих агентов, электронный транспортный слой и катод. В данном устройстве используются органические пассиваторы большие по размеру, чем первый катион. Такие пассиваторы способны замещать катионные и анионные дефекты в перовските. Однако использование таких пассивирующих агентов не влияет на положения пика фото- и электролюминесценции в полученных устройствах.

Известно устройство с применением «Пассивации поверхностных дефектов перовскита цвиттерионными аминокислотами» (Заявка US №20190164699 A1, МПК H01L 51/448; H01L 51/0003; H01L 51/4253, дата приоритета 15.01.2019, дата публикации 30.05.2019), «Perovskite surface defect passivation using zwitterionic amino acids», принятое авторами за прототип. Конструкция данного устройства представляет собой катод, дырочно-блокирующий слой, электронный транспортный слой, слой перовскита, запассивированный дополнительным слоем цвиттерионной аминокислоты, дырочный транспортный слой и анод. Цвиттерионные аминокислоты пассивируют катионные и анионные дефекты перовскита, однако, такая пассивация повышает параметры солнечного элемента, но не улучшают оптические параметры светодиода и не влияют на положение пика люминесценции.

Техническим результатом данной полезной модели является полупроводниковое устройство на основе запассивированного перовскита с улучшенными параметрами. Данное устройство показывает лучшие значения квантового выхода фотолюминесценции, времени жизни фотолюминесценции и коэффициент полезного действия, а также демонстрирует смещение пика электролюминесценции в видимую область.

Сущность полезной модели заключается в том, что полупроводниковое устройство состоит из катода, дырочного транспортного слоя, запассивированного слоя органо-неорганического перовскита, электронного транспортного слоя, дырочно-блокирующего слоя и анода, при этом в запассивированном слое перовскита галогенид первого или второго катиона находится в избытке в количестве от 2% до 25% по массе.

В данной полезной модели в качестве фотоактивного слоя выступает слой органо-

неорганического перовскита, запассивированный добавлением избытка галогенида одного из катионов. Перовскит имеет формулу ABX_3 , где А это органический катион метиламмония (МА) или формамидиния (FA) или их комбинация, в качестве катиона В используется свинец (Pb), а X - это анион, состоящий из комбинации йода (I) и брома (Br), также возможно добавление хлора (Cl).

Ионы в перовските способны двигаться по кристаллической решетке и тем самым образуют дефекты, например вакансии, концентрация которых максимальна на поверхности. Дефекты служат центрами безызлучательной рекомбинации, что уменьшает эффективность солнечных элементов и светодиодов на основе перовскитов. Вакансии галогенов также выступают в качестве каналов для сегрегации перовскитов со смешанным анионом, которая приводит к образованию областей из-за образования областей, обогащенных одним анионом, через которые происходит вся люминесценция и приводит к смещению пика люминесценции в более длинноволновую область. Образование таких сегрегированных областей происходит на поверхности из-за высокой концентрации галогенных вакансий.

Пассивирующие агенты способны взаимодействовать с вакансиями на поверхности перовскита и сокращать общее количество поверхностных дефектов, что ведет к сокращению числа актов безызлучательной рекомбинации и улучшает оптические параметры светодиодов и солнечных элементов. Помимо улучшения эффективности, пассивация поверхностных дефектов позволяет подавить сегрегацию в перовскитах со смешанным анионом. Пассивация этих дефектов позволяет предотвратить образование сегрегированных областей и подавить сегрегацию.

Сущность заявляемой полезной модели поясняется фигурами 1-3, где на Фиг. 1 представлена структура полупроводникового устройства на основе запассивированного органо-неорганического перовскита.

Устройство состоит из полупрозрачного анода - оксида индия-олова (ITO) 1, на котором расположен дырочный транспортный слой PEDOT:PSS 2, запассивированный слой перовскита со смешанным анионом и органическим катионом с избытком первого или второго катиона 3, электронный транспортный слой фуллеренов C_{60} 4, дырочно-блокирующий слой фторида лития (LiF) 5, серебряный катод 6 и электроды 7 и 8.

На Фиг. 2 показано зерно перовскита 9 без пассивации галогенидами первого или второго катиона. На рисунке показано зерно с поверхностными вакансиями первого или второго катиона 10 и вакансиями галогенидов 11.

На Фиг. 3 показано зерно перовскита 9 после пассивации галогенидами первого или второго катиона. Вакансии на поверхности зерна перовскита 9 занимают пассивирующий агент, состоящий из галогена 12 и первого или второго катиона перовскита 13.

Данная полезная модель может быть реализована в полупроводниковых устройствах на основе органо-неорганического перовскита с избытком первого или второго катиона, которые способны работать как солнечный элемент или светодиод. Добавления избытка галогенида первого или второго катиона способно оказать положительное влияние на параметры устройства, избыток первого катиона позволяет улучшить параметры солнечного элемента, избыток второго катиона улучшает параметры светодиода.

Добавления избытка галогенида первого катиона в количестве от 2% до 25% по массе, например, бромида, иодида или хлорида метиламмония или формамидиния (MABr, MAI, MACl, FABr, FAI, FACl) или второго катиона в количестве от 2% до 25% по массе, например, бромида, иодида или хлорида свинца ($PbBr_2$, PbI_2 , $PbCl_2$) или же

псевдогалогенида свинца, например ацетата свинца ($\text{Pb}(\text{ac})_2$), позволяет запассивировать поверхностные вакансии первого и второго катиона 10, а также вакансии галогенов 11, что выражается в улучшении параметров устройств, таких как квантового выхода фотолюминесценции (PLQE) в 2.5 раза с 4% до 10%. Квантовый выход фотолюминесценции показывает отношение количества актов излучательной рекомбинации к общему количеству актов рекомбинаций. Также в увеличении времени жизни фотолюминесценции в 1.5 раза, которое говорит об уменьшении общего числа дефектов, что подтверждает пассивирующие свойства избытка галогенида первого или второго катиона.

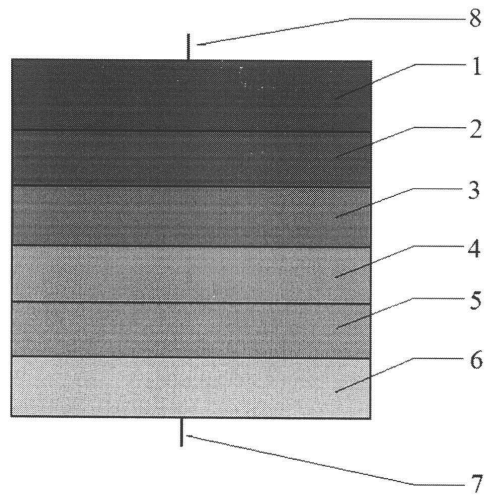
Избыток галогенида первого катиона также приводит к увеличению параметров полупроводникового устройства в режиме солнечного элемента, что отражается в увеличении на плотности тока короткого замыкания с 8.4 мА/см^2 до 10.1 мА/см^2 , напряжения открытой цепи на с 1 В до 1.1 В, фактора заполнения с 58.7% до 66.9% и коэффициента полезного действия с 4.96% до 7.44%. Избыток галогенида второго катиона эффективно улучшает параметры устройства в режиме светодиода. Что отражается в более значительном увеличении PLQE, чем при избытке первого катиона, а также в смещении пика фото- и электролюминесценции в коротковолновую область с 750 нм до 700 нм для перовскитов с анионным составом, состоящим из смеси брома и йода, что соответствует видимому диапазону. Наиболее эффективное смещение пика в более коротковолновую область получается в результате добавления избытка псевдогалогенида второго катиона - ацетата свинца. Избыток солей свинца пассивирует поверхностные вакансии и образует пассивирующий слой на границе зерен перовскита, который не позволяет ионам мигрировать и оставляет поверхностные состояния запассивированными и препятствуют образованию сегрегированных областей.

Таким образом, полупроводниковое устройство на основе органо-неорганического перовскита с избытком галогенида первого или второго катиона наиболее эффективно для использования в качестве солнечного элемента или светодиода. Благодаря избытку катионов параметры устройств могут быть улучшены, а также сегрегация частично подавляется без использования дополнительных пассиваторов или дополнительных слоев, что упрощает технологию создания и архитектуру устройства.

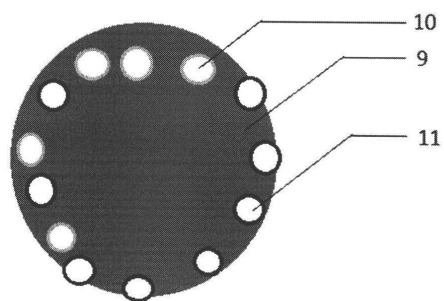
(57) Формула полезной модели

Полупроводниковое устройство на основе запассивированного органо-неорганического перовскита, состоящее из анода, дырочного транспортного слоя, запассивированного слоя перовскита, электронного транспортного слоя, дырочно-блокирующего слоя и катода, отличающееся тем, что в запассивированном слое перовскита галогенид первого или второго катиона находится в избытке в количестве от 2% до 25% по массе.

1

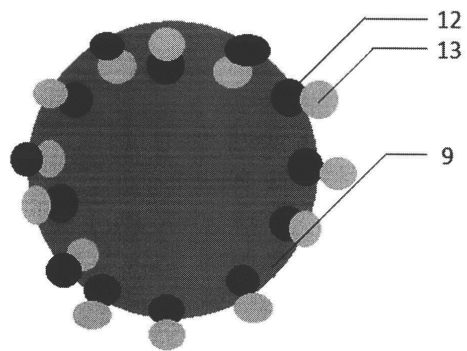


Фиг. 1



Фиг. 2

2



Фиг. 3