

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2719167

Способ изготовления неорганических хлорсодержащих перовскитных тонких пленок

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

Авторы: *Пушкарев Анатолий Петрович (RU), Ляшенко Татьяна Геннадьевна (RU), Аношкин Сергей Станиславович (RU), Макаров Сергей Владимирович (RU)*

Заявка № 2019130945

Приоритет изобретения 27 сентября 2019 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 17 апреля 2020 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 27 сентября 2039 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01G 21/16 (2020.02); C01D 17/00 (2020.02); C30B 29/12 (2020.02); C01P 2002/34 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019130945, 27.09.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.09.2019Дата регистрации:
17.04.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.09.2019

(45) Опубликовано: 17.04.2020 Бюл. № 11

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр.,
49, Университет ИТМО, ОИС и НТИ

(72) Автор(ы):

Пушкарёв Анатолий Петрович (RU),
Ляшенко Татьяна Геннадьевна (RU),
Аношкин Сергей Станиславович (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: PALAZON FRANCISCO et al. X-ray
Lithography on Perovskite Nanocrystals Films:
From Patterning with Anion-Exchange Reactions
to Enhanced Stability in Air and Water, "ACS
Nano", 2016, 10, 1, 1224-1230. CN 107564978 B,
12.02.2019. KR 101712037 B1, 03.03.2017.
QUINTEN A. AKKERMANN et al. Tuning the
Optical Properties of Cesium Lead Halide
Perovskite (см. прод.)

(54) Способ изготовления неорганических хлорсодержащих перовскитных тонких пленок

(57) Реферат:

Изобретение относится к области синтеза неорганических материалов, в частности к получению перовскитных тонких пленок, которые могут применяться в качестве активного слоя для светодиодов и солнечных элементов. Способ изготовления неорганических хлорсодержащих перовскитных тонких пленок методом химического анионного обмена в паровой фазе заключается в том, что предварительно полученный образец перовскитной тонкой пленки состава $CsPbBr_3$, нанесенной на подложку, помещают рядом со второй чистой подложкой в сосуд с плоским дном, нагревают до 120°C в течение не менее 3 мин. Затем на чистую подложку наносят соляную кислоту (HCl, 40%) и обе подложки накрывают нагретой до 120°C

крышкой, поперечный размер которой меньше поперечного размера сосуда с плоским дном, при этом количество нанесенной кислоты и размер крышки подбирается в примерном объемном соотношении 1:2500, а время протекания реакции анионного обмена выбирают в зависимости от требуемого соотношения брома и хлора в изготавливаемой пленке состава $CsPbBr_{3-x}Cl_x$ ($0 \leq x \leq 3$) с учетом того, что время полного замещения галогенов Br на Cl не превышает 3 мин, после чего полученный образец нагревают, поднимая температуру от 120°C до 200°C в течение 2 мин. Технический результат состоит в возможности проведения процедуры в замкнутой среде, которая делает процесс безопасным, в получении любых соотношений галогенов за

короткий период времени и сохранении пленок. 1 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 пр.
высококачественной морфологии перовскитных

(56) (продолжение):

Nanocrystals by Anion Exchange Reactions, " J.Am.Chem.Soc.", 2015, 137, 10276–10281.

R U 2 7 1 9 1 6 7 C 1

R U 2 7 1 9 1 6 7 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01G 21/16 (2006.01)
C01D 17/00 (2006.01)
C30B 29/12 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01G 21/16 (2020.02); C01D 17/00 (2020.02); C30B 29/12 (2020.02); C01P 2002/34 (2020.02)(21)(22) Application: **2019130945, 27.09.2019**(24) Effective date for property rights:
27.09.2019Registration date:
17.04.2020

Priority:

(22) Date of filing: **27.09.2019**(45) Date of publication: **17.04.2020** Bull. № 11

Mail address:

**197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49,
Universitet ITMO, OIS i NTI**

(72) Inventor(s):

**Pushkarev Anatolij Petrovich (RU),
Lyashenko Tatyana Gennadevna (RU),
Anoshkin Sergej Stanislavovich (RU),
Makarov Sergej Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Natsionalnyj issledovatel'skij
universitet ITMO" (Universitet ITMO) (RU)**(54) **METHOD OF MAKING INORGANIC CHLORINE-CONTAINING PEROVSKITE THIN FILMS**

(57) Abstract:

FIELD: synthesis of inorganic materials.

SUBSTANCE: invention relates to synthesis of inorganic materials, particularly to production of perovskite thin films, which can be used as an active layer for light-emitting diodes and solar cells. Method of making inorganic chlorine-containing perovskite thin films by chemical anion exchange in vapor phase involves obtaining a sample of a perovskite thin film of composition CsPbBr_3 deposited on a substrate, placed next to a second clean substrate in a vessel with a flat bottom, heated to 120 °C for at least 3 minutes. Then, hydrochloric acid (HCl, 40 %) is applied on a clean substrate and both pads are covered with a cover heated to 120 °C, the transverse dimension of which is less than the transverse dimension of the vessel with a flat bottom, wherein the amount of the deposited acid and

the size of the cover is selected in an approximate volume ratio of 1:2,500, and the time of the anion exchange reaction is selected depending on the required ratio of bromine and chlorine in the manufactured film of composition $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($0 \leq x \leq 3$), taking into account that the time for complete substitution of halogens Br on Cl does not exceed 3 minutes, after which the obtained sample is heated by raising temperature from 120 °C to 200 °C for 2 minutes.

EFFECT: technical result consists in the possibility of performing the procedure in a closed medium, which makes the process safe, in obtaining any ratio of halogens in a short period of time and maintaining high-quality morphology of perovskite films.

1 cl, 1 dwg, 1 ex

Изобретение относится к области синтеза неорганических материалов, в частности, получению перовскитных тонких пленок, которые могут применяться в качестве активного слоя для светодиодов и солнечных элементов.

Известен способ анионного обмена в газовой среде с целью получения нановискеров с отличным от исходного видом галогена (He X. et al. Multicolor perovskite nanowire lasers through kinetically controlled solution growth followed by gas-phase halide exchange // Journal of Materials Chemistry C. - 2017. - Т. 5. - №. 48. - С. 12707-12713.). В данной работе нановискеры состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, нанесенные на стеклянную подложку, подвергают воздействию паров HI (60°C , 12 ч) или HBr (60°C , 6 ч), что приводит к трансформации нановискеров исходного состава в нановискеры состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ или $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ соответственно. Для этого подложки с нанесенными нановискерами помещают в один мерный стакан, а необходимую кислоту (30 мкл) капают в другой мерный стакан. Оба стакана помещают в резервуар, заполненный безводным CaCl_2 , и закрывают герметизирующей пленкой. При проверке обратного преобразования нановискеров состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ в парах HCl при 60°C в течение 12 часов предложенный способ не работает (цвет и морфология нановискеров осталась неизменной). Основными недостатками данного способа является длительность процесса, составляющая 6 и 12 часов, а также необратимость процесса.

Известен способ получения неорганических тонких пленок методом анионного обмена (Заявка на патент CN №107564978 В, МПК Y02E 10/50, Y02P 70/521 опубликовано 12.02.2019). В работе представлен метод анионного обмена для пленок состава CsPbI_3 с целью получения пленок состава CsPbBr_3 , который происходит путем химического осаждения из паровой фазы Br_2 . Для этого полученные образцы пленок состава CsPbI_3 помещают в кварцевую трубку, которая расположена в трубчатой печи. После прокачки кварцевой трубки инертным газом, трубчатую печь нагревают до 150°C . Затем 200 мл паров Br_2 извлекают с помощью шприца из конической колбы, заполненной бромной водой (концентрация Br_2 -3%), и впрыскивают в горячую трубку. Реакция анионного обмена происходит в течение 30 мин при 150°C . Признаком полного проведения реакции являлся желтый цвет пленок CsPbBr_3 , характерные пики на спектрах рентгеноструктурного анализа (XRD) и спектрах поглощения. Недостатками данного метода являются: длительное время проведения реакции (30 мин), сложность конструкции и необходимость осуществления реакции в инертной атмосфере.

Известен способ изготовления неорганических хлорсодержащих перовскитных тонких пленок путем анионного обмена в паровой фазе (Palazon F. et al. X-ray lithography on perovskite nanocrystals films: from patterning with anion-exchange reactions to enhanced stability in air and water // ACS nano. - 2016. - Т. 10. - №. 1. - С. 1224-1230) выбранный в качестве способа-прототипа, в котором пленки неорганического перовскита типа CsPbX_3 , нанесенные на кремниевую подложку, держат над открытой виалой, содержащей HCl (57%) или HBr (48%) в течение 30 с. Недостатком такого способа является осуществление способа в открытом пространстве и отсутствие защиты от токсичных кислот.

Решается задача возможности осуществления способа химического анионного обмена для перовскитных пленок состава CsPbBr_3 в $\text{CsPbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 3$) с сохранением высококачественной морфологии и повышения безопасности проведения этого способа.

Поставленная задача решается достижением технического результата, заключающегося в создании замкнутой среды, что делает процесс проведения процедуры

безопасным.

Данный технический результат достигается тем, что в способе изготовления неорганических хлорсодержащих перовскитных тонких пленок путем анионного обмена в паровой фазе, заключающийся в помещении предварительно полученного образца перовскитной тонкой пленки состава CsPbBr_3 , нанесенной на подложку, в среду паров соляной кислоты новым является то, что предварительно полученный образец перовскитной тонкой пленки, нанесенный на подложку, помещают рядом со второй чистой подложкой в сосуд с плоским дном, все это нагревают до 120°C в течение не менее 3 мин, затем на чистую подложку наносят соляную кислоту HCl , и обе подложки накрывают нагретой до 120°C крышкой, поперечный размер которой меньше поперечного размера первого сосуда с плоским дном, при этом количество нанесенной кислоты и размер крышки подбирают в примерном объемном соотношении 1:2500, а время протекания реакции анионного обмена выбирают в зависимости от требуемого соотношения брома и хлора в изготавливаемой пленке с учетом того, что время полного замещения галогенов Br на Cl не превышает 3 мин., после чего полученный образец нагревают поднимая температуру от 120°C до 200°C в течение 2 мин. Время протекания реакции анионного обмена для требуемого соотношения брома и хлора в изготавливаемой пленке выбирают с учетом соответствия зависимости, аппроксимированной по следующим точкам 3 с - $\text{CsPbBr}_{2.61}\text{Cl}_{0.39}$, 8 с - $\text{CsPbBr}_{2.102}\text{Cl}_{0.898}$, 13 с - $\text{CsPbBr}_{1.501}\text{Cl}_{1.499}$, 25 с - $\text{CsPbBr}_{0.966}\text{Cl}_{2.034}$, и 180 с - $\text{CsPbBr}_{0.04}\text{Cl}_{2.96}$.

Для осуществления предложенного способа первоначально необходимо получить тонкие пленки CsPbBr_3 . Для этого бромид цезия CsBr и бромид свинца (II) PbBr_2 смешивают в примерном соотношении 1:1,6 в безводном диметилсульфоксиде (ДМСО) в примерном соотношении 1:6. Полученный раствор фильтруют, наносят на предварительно очищенную подложку и центрифугируют в течение 5 мин при 2500 об/мин. Полученный образец постепенно нагревают от 50°C до 150°C для полного испарения ДМСО.

Для проведения метода анионного обмена первую подложку с нанесенной на нее пленкой CsPbBr_3 , а также вторую чистую подложку помещают на дно сосуда с плоским дном и располагают недалеко друг от друга, и нагревают до 120°C в течение 3 мин. Затем на разогретую вторую чистую подложку наносят соляную кислоту и накрывают вместе с первой подложкой разогретой до 120°C крышкой при этом количество нанесенной кислоты и размер крышки подбирают в примерном объемном соотношении 1:2500. Для достижения нужного соотношения галогенов необходимо, чтобы подложки находились под бюксом в течение определенного фиксированного времени. Результат анионного обмена наблюдают с помощью флуоресцентной микроскопии.

Свойства синтезированных перовскитных тонких пленок показаны на фигуре, где: на фиг. (а) приведены спектры фотолюминесценции (ФЛ) и поглощения образцов состава CsPbBr_3 (1), $\text{CsPbBr}_{2.61}\text{Cl}_{0.39}$ (2), $\text{CsPbBr}_{2.102}\text{Cl}_{0.898}$ (3), $\text{CsPbBr}_{1.501}\text{Cl}_{1.499}$ (4), $\text{CsPbBr}_{0.966}\text{Cl}_{2.034}$ (5), $\text{CsPbBr}_{0.04}\text{Cl}_{2.96}$ (6) с разным соотношением галогенов, полученные при комнатной температуре, (б) приведена зависимость гипсохромного сдвига спектра ФЛ от продолжительности обработки пленки CsPbBr_3 парами HCl при 120°C . Кривая представляет собой биэкспоненциальную аппроксимацию экспериментальных данных (кружки).

Пример конкретной реализации способа.

Для повышения гидрофильности подложек, например, стеклянных, их помещали на

20 минут в горячий (110°C) раствор пираньи, который представлял собой смесь серной кислоты (H₂SO₄, 6 мл) и перекиси водорода (H₂O₂, 2 мл). Затем подложки промывали в деионизированной воде, продували воздушным пистолетом и помещали в озонатор на 5 минут. Раствор перовскита CsPbBr₃ получали в перчаточном боксе в атмосфере азота. Для получения раствора перовскита 0,110 г бромида свинца (II) (PbBr₂, 99,999%, Alfa Aesar) и 0,07 г бромида цезия (CsBr, 99,999%, Sigma-Aldrich) растворяли в 1 мл диметилсульфоксида (ДМСО, безводный, 99,8%, Alfa Aesar). После полного растворения CsBr и бромида свинца PbBr₂ в ДМСО раствор фильтровали с использованием фильтра (0,45 мкм) с мембраной из ПТФЭ. Полученный раствор перовскита (30 мкл) наносили на стеклянные подложки методом центрифугирования при скорости вращения 2500 об/мин в течение 5 минут. Полученные образцы помещали на нагретую до 50°C плитку и затем температуру постепенно поднимали до 150°C с целью испарения ДМСО. Сам процесс химического анионного обмена происходил в воздушной атмосфере. Для этого основание стеклянной чашки Петри (100×20 мм), полученный образец тонкой пленки состава CsPbBr₃, нанесенной на первую стеклянную подложку и вторую чистую стеклянную подложку, помещенные в чашку Петри, нагревали в течение 3 мин при 120°C. Затем на вторую стеклянную подложку наносили с помощью дозатора 10 мкл соляной кислоты (HCl, 40%, Vekton) и обе подложки накрывали нагретым до 120°C бюксом (40×25 мм, 25 мл). Процесс анионного обмена происходил в течение фиксированного времени в зависимости от необходимого соотношения галогенов Br и Cl (3 с - CsPbBr_{2.61}Cl_{0.39}, 8 с - CsPbBr_{2.102}Cl_{0.898}, 13 с - CsPbBr_{1.501}Cl_{1.499}, 25 с - CsPbBr_{0.966}Cl_{2.034}, и 180 с - CsPbBr_{0.04}Cl_{2.96}). По завершению процесса, первую подложку с перовскитной пленкой нового состава помещали на плитку и отжигали в течение 2 мин, поднимая температуру от 120 до 200°C. В результате была получена тонкая пленка состава CsPbBr₃, нанесенная на стеклянную подложку, с характерным пиком ФЛ - 521 нм (поглощения 515 нм). Пленка состава CsPbBr_{2.61}Cl_{0.39} характеризовалась пиком ФЛ - 505 нм и поглощения - 499,4 нм. При выдерживании первоначального образца перовскитной пленки в течение 8 секунд был получен образец тонкой пленки состава CsPbBr_{2.102}Cl_{0.898} пик ФЛ которой - 485 нм (поглощения 480 нм). Также был получен образец пленки состава CsPbBr_{1.501}Cl_{1.499} с пиком ФЛ - 465 нм (поглощения 460,7 нм), CsPbBr_{0.966}Cl_{2.034} с пиком ФЛ - 445 нм (поглощения 441,5 нм и образец состава CsPbBr_{0.04}Cl_{2.96} для получения которого требуется 180 с, пик ФЛ которого составляет 411 нм (поглощения 408 нм).

Преимуществами данного способа являются: использование малой концентрации кислоты, необходимой для реакции, и обеспечение замкнутой среды, что делает данный способ безопасным, возможность получения любых соотношений галогенов за короткий период времени, получение перовскитных пленок с высококачественной морфологией.

(57) Формула изобретения

1. Способ изготовления неорганических хлорсодержащих перовскитных тонких пленок путем анионного обмена в паровой фазе, заключающийся в помещении предварительно полученного образца перовскитной тонкой пленки состава CsPbBr₃, нанесенной на подложку, в среду паров соляной кислоты, отличающийся тем, что предварительно полученный образец перовскитной тонкой пленки, нанесенный на подложку, помещают рядом со второй чистой подложкой в сосуд с плоским дном,

нагревают до 120°C в течение не менее 3 мин, затем на чистую подложку наносят соляную кислоту HCl и обе подложки накрывают нагретой до 120°C крышкой, поперечный размер которой меньше поперечного размера сосуда с плоским дном, при этом количество нанесенной кислоты и размер крышки подбирается в примерном
5 объемном соотношении 1:2500, а время протекания реакции анионного обмена выбирают в зависимости от требуемого соотношения брома Br и хлора Cl в изготавливаемой пленке с учетом того, что время полного замещения галогенов Br на Cl не превышает 3 мин, после чего полученный образец нагревают, поднимая температуру от 120 до 200°C в течение 2 мин.

10 2. Способ изготовления неорганических хлорсодержащих перовскитных тонких пленок по п. 1, отличающийся тем, что время протекания реакции анионного обмена для требуемого соотношения брома и хлора в изготавливаемой пленке выбирают с учетом соответствия зависимости, аппроксимированной по следующим точкам: 3 с - CsPbBr_{2.61}Cl_{0.39}, 8 с - CsPbBr_{2.102}Cl_{0.898}, 13 с - CsPbBr_{1.501}Cl_{1.499}, 25 с - CsPbBr_{0.966}Cl_{2.034},
15 и 180 с - CsPbBr_{0.04}Cl_{2.96}.

20

25

30

35

40

45

