



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106796988 B

(45)授权公告日 2019.04.23

(21)申请号 201580042705.2

迈克尔·萨利巴

(22)申请日 2015.08.07

(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106796988 A

代理人 李雪 姚开丽

(43)申请公布日 2017.05.31

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

H01L 51/42(2006.01)

1414110.5 2014.08.08 GB

H01L 51/46(2006.01)

H01L 51/48(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.02.08

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2015/052293 2015.08.07

WO 2014045021 A1,2014.03.27,

CN 1316427 A,2001.10.10,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/020699 EN 2016.02.11

Lisheng Chi, et al..《The ordered

phase of methylammonium lead chloride

CH₃ND₃PbCl₃》.《Journal of Solid State

Chemistry》.2005,第178卷1376-1385.

(73)专利权人 牛津大学科技创新有限公司
地址 英国牛津

审查员 朱波

(72)发明人 亨利·詹姆斯·施耐德 张伟

权利要求书5页 说明书32页 附图14页

(54)发明名称

制造结晶度改善的有机钙钛矿材料层的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于制造晶体材料的层的方法,该方法包括:在基板上设置:包含第一阳离子和牺牲阴离子的第一前体化合物,第一阳离子是金属或类金属阳离子,且牺牲阴离子包含两个或更多个原子;和包含第二阴离子和第二阳离子的第二前体化合物,第二阳离子能与牺牲阴离子一起形成第一挥发性化合物。本发明还涉及能够通过本发明的方法来获得的晶体材料的层。本发明还提供了一种用于制造半导体器件的方法,包括根据本发明的用于制造晶体材料的层的方法。本发明还提供了一种组合物,该组合物包括:(a)溶剂;(b)NH₄X;(c)AX;和(d)BY₂或MY₄;其中,X、A、M和Y如本文所限定。

1. 一种用于制造包含晶体材料的层的半导体器件的方法,所述方法包括在基板上设置以下化合物来制造所述晶体材料的层:

包含第一阳离子和牺牲阴离子的第一前体化合物,所述第一阳离子是金属或类金属阳离子,且所述牺牲阴离子包含两个或更多个原子;和

包含第二阴离子和第二阳离子的第二前体化合物,所述第二阳离子能与所述牺牲阴离子一起形成第一挥发性化合物,

其中,所述牺牲阴离子是有机阴离子;并且所述第二阳离子是有机阳离子或 NH_4^+ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述晶体材料的层包括小于或等于5wt%的所述牺牲阴离子。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述牺牲阴离子是式 RCOO^- 、 ROCOO^- 、 RSO_3^- 、 $\text{ROP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}^-$ 或 RO^- 的有机阴离子,并且

R是H、取代或未取代的 C_{1-10} 烷基、取代或未取代的 C_{2-10} 烯基、取代或未取代的 C_{2-10} 炔基、取代或未取代的 C_{3-10} 环烷基、取代或未取代的 C_{3-10} 杂环基或者取代或未取代的芳基。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述牺牲阴离子是甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、戊酸根或苯甲酸根。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述金属或类金属阳离子是 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Pd^{4+} 、 W^{4+} 、 Re^{4+} 、 Os^{4+} 、 Ir^{4+} 、 Pt^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Ge^{4+} 或 Te^{4+} 。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述金属或类金属阳离子是 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 或 Sn^{2+} 。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一前体化合物是式 BY_2 或 MY_4 的化合物,其中,B是所述第一阳离子中的金属或类金属二价阳离子,M是所述第一阳离子中的金属或类金属四价阳离子,且Y是所述牺牲阴离子。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一前体化合物是乙酸铅(II)、甲酸铅(II)、丙酸铅(II)、甲酸锡(II)、乙酸锡(II)或丙酸锡(II)。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第二阳离子是 $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4)^+$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{R}^5)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ 或 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{NR}^5\text{R}^6)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$,并且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地为H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基或者取代或未取代的芳基。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第二阳离子是 $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{NR}^2_4)^+$ 或 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)^+$,其中, R^1 是H或未取代的 C_{1-6} 烷基,且各个 R^2 是未取代的 C_{1-6} 烷基。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第二阴离子是卤素阴离子或硫族阴离子。

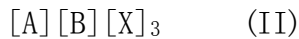
12. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第二前体化合物是式 AX 的化合物,其中,A是所述第二阳离子,且X是所述第二阴离子,所述第二阴离子是卤素阴离子。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第二前体化合物是 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{F}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{F}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{F}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Cl}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Br}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{I}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Cl}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Br}$ 和 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{I}$ 。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述晶体材料包括以下化合物,该化合物包含:所述第一阳离子,所述第一阳离子是金属或类金属阳离子;所述第二阳离子,所述第二阳离子是有机阳离子;和所述第二阴离子,所述第二阴离子是卤素阴离子。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述晶体材料包括:

式(II)的钙钛矿:

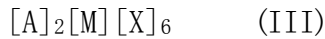


其中:

[A]是至少一种一价阳离子;[B]是至少一种金属或类金属二价阳离子;且[X]是至少一种卤素阴离子;

或者

式(III)的六卤代金属酸盐:

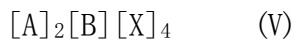


其中:

[A]是至少一种一价阳离子;[M]是至少一种金属或类金属四价阳离子;且[X]是至少一种卤素阴离子;

或者

式(V)的化合物:



其中:

[A]是至少一种一价阳离子;[B]是至少一种金属或类金属二价阳离子;且[X]是至少一种卤素阴离子。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述晶体材料包括式(II)的钙钛矿并且[A]是至少一种金属或类金属一价阳离子或者有机一价阳离子。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述晶体材料包括 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{I}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{Br}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{I}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{Cl}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_x\text{I}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuF}_{3-x}\text{Br}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuF}_{3-x}\text{I}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuCl}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuF}_{3-x}\text{Cl}_x$,其中x是0至3。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一挥发性化合物在20°C下具有大于或等于500Pa的蒸气压或在20°C下具有大于或等于500Pa的解离压。

19. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一挥发性化合物具有小于或等于200°C的初始热分解温度,所述初始热分解温度是损失5wt%重量时的温度。

20. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一挥发性化合物是式AY的化合物,其中,

A是所述第二阳离子,所述第二阳离子是 $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4)^+$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{R}^5)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ 或 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{NR}^5\text{R}^6)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$,并且, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地为H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基或者取代或未取代的芳基,并且

Y是所述牺牲阴离子,所述牺牲阴离子是式 RCOO^- 、 ROCOO^- 、 RSO_3^- 、 $\text{ROP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}^-$ 或 RO^- 的阴离子,并且,R是H、取代或未取代的 C_{1-10} 烷基,取代或未取代的 C_{2-10} 烯基、取代或未取代的 C_{2-10} 炔基、取代或未取代的 C_{3-10} 环烷基、取代或未取代的 C_{3-10} 杂环基或者取代或未取代的芳

基。

21. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一挥发性化合物是式AY的化合物,其中, A是所述第二阳离子,所述第二阳离子是 $(R^1NH_3)^+$ 、 $(NR^2_4)^+$ 或 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$,其中, R^1 是H或未取代的 C_{1-6} 烷基,且各个 R^2 独立地为未取代的 C_{1-6} 烷基,并且

Y是所述牺牲阴离子,所述牺牲阴离子是式 $RCOO^-$ 的阴离子,其中,R是H或未取代的 C_{1-6} 烷基。

22. 根据权利要求1所述的方法,其中,第一前体化合物的量与第二前体化合物的量的比例为1:0.9至1:6。

23. 根据权利要求1所述的方法,其中,在所述基板上设置所述第一前体化合物和所述第二前体化合物包括在所述基板上设置以下组合物,该组合物包括所述第一前体化合物和所述第二前体化合物以及溶剂。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述溶剂是极性非质子溶剂。

25. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述溶剂包括二甲基甲酰胺DMF和二甲基亚砜DMSO中的一种或多种。

26. 根据权利要求1所述的方法,所述方法进一步包括将所设置的第一前体化合物和第二前体化合物加热到 $50^\circ C$ 至 $200^\circ C$ 的温度。

27. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述晶体材料的层在 $15\mu m \times 15\mu m$ 范围内具有小于或等于50nm的均方根表面粗糙度。

28. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述晶体材料的层具有大于或等于100nm的厚度。

29. 根据权利要求1所述的方法,所述方法包括:

- (a) 在基板上设置包含溶剂、所述第一前体化合物和所述第二前体化合物的组合物;和
- (b) 除去所述溶剂;

其中:

所述溶剂是极性非质子溶剂,

所述第一前体化合物是乙酸铅(II)、甲酸铅(II)、丙酸铅(II)、甲酸锡(II)、乙酸锡(II)或丙酸锡(II),并且

所述第二前体化合物是 $(CH_3NH_3)F$ 、 $(CH_3NH_3)Cl$ 、 $(CH_3NH_3)Br$ 、 $(CH_3NH_3)I$ 、 $(CH_3CH_2NH_3)F$ 、 $(CH_3CH_2NH_3)Cl$ 、 $(CH_3CH_2NH_3)Br$ 、 $(CH_3CH_2NH_3)I$ 、 $(N(CH_3)_4)F$ 、 $(N(CH_3)_4)Cl$ 、 $(N(CH_3)_4)Br$ 、 $(N(CH_3)_4)I$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)F$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)Cl$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)Br$ 或 $(H_2N-C(H)=NH_2)I$ 。

30. 根据权利要求1所述的方法,所述方法包括在所述基板上设置:

所述第一前体化合物;

所述第二前体化合物;和

包含牺牲阳离子的第三前体化合物,所述牺牲阳离子包含两个或更多个原子并且具有比所述第二阳离子更低的分子量,并且所述牺牲阳离子能与所述牺牲阴离子一起形成第二挥发性化合物。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中,

所述第二前体化合物包含所述第二阳离子和所述第二阴离子,所述第二阴离子是卤素或硫族阴离子,并且

所述第三前体化合物包含所述牺牲阳离子和卤素或硫族阴离子,该卤素或硫族阴离子与所述第二前体化合物中的第二阴离子相同。

32. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述牺牲阳离子是如权利要求9对所述第二阳离子所限定的阳离子。

33. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述第三前体化合物是 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 或 NH_4I 。

34. 根据权利要求30所述的方法,其中,第一前体化合物的量:第二前体化合物的量:第三前体化合物的量的比例为1:0.9:1至1:3:4。

35. 根据权利要求30所述的方法,所述方法包括:

(a) 在基板上设置包含溶剂、所述第一前体化合物、所述第二前体化合物和所述第三前体化合物的组合物;以及

(b) 除去所述溶剂;

其中:

所述溶剂是极性非质子溶剂,

所述第一前体化合物是乙酸铅(II)、甲酸铅(II)、丙酸铅(II)、甲酸锡(II)、乙酸锡(II)或丙酸锡(II),

所述第二前体化合物是 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{F}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{F}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{F}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Cl}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Br}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{I}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{F}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Cl}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Br}$ 或 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{I}$, 并且

所述第三前体化合物是 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 或 NH_4I 。

36. 根据权利要求1所述的方法,所述方法进一步包括在基板上设置辅助金属化合物,所述辅助金属化合物包含:

辅助阳离子,所述辅助阳离子是与所述第一阳离子相同的阳离子;和

辅助阴离子,所述辅助阴离子是与所述第二阴离子相同的阴离子。

37. 根据权利要求36所述的方法,其中,所述辅助金属化合物是式 BX_2 或 MX_4 的化合物,其中,B是与所述第一阳离子中如权利要求5所限定的金属或类金属二价阳离子相同的所述辅助阳离子,M是与所述第一阳离子中如权利要求5所限定的金属或类金属四价阳离子相同的所述辅助阳离子,并且X是与所述第二阴离子中的卤素阴离子相同的所述辅助阴离子。

38. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述设置包括在所述基板上设置:

所述第一前体化合物;

所述第二前体化合物;

任选地,如权利要求30所限定的第三前体化合物;以及

任选地,如权利要求36所限定的辅助金属化合物,

其中,上述化合物同时、单独或以任何顺序循序地设置在所述基板上,

其中,上述化合物中的每一种通过对于每种化合物相同或不同的沉积方法设置在基板上,并且所述沉积方法独立地选自:溶液相沉积;和气相沉积。

39. 根据权利要求38所述的方法,其中,所述溶液相沉积是凹版涂布、狭缝模具涂布、丝网印刷、喷墨印刷、刮刀涂布、喷涂或旋涂;所述气相沉积是真空沉积。

40. 根据权利要求1所述的方法,所述方法进一步包括在所述晶体材料的层上设置p型半导体的层或n型半导体的层。

41. 根据权利要求40所述的方法,所述方法进一步包括在所述p型半导体的层或所述n型半导体的层上设置第二电极材料的层。

42. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述半导体器件是光电器件。

43. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述半导体器件是光伏器件。

44. 一种组合物,所述组合物包括:

(a) 溶剂;

(b) NH_4X ;

(c) AX_3 ; 和

(d) BY_2 或 MY_4 ;

其中:

各个X独立地为 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 或 F^- ;

A是 $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{NR}_2^2)^+$ 或 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)^+$,其中, R^1 是未取代的 C_{1-6} 烷基,且各个 R^2 独立地为未取代的 C_{1-6} 烷基;

B是 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 或 Sn^{2+} ;

M是 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Ge^{4+} 或 Te^{4+} ;并且

Y式 RCOO^- 的阴离子,其中,R是H或未取代的 C_{1-6} 烷基。

45. 根据权利要求44所述的组合物,所述组合物包括:

(a) 溶剂;

(b) NH_4X ;

(c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$; 和

(d) PbAc_2 或 SnAc_2 ;

其中:

各个X独立地为 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 或 F^- 。

46. 根据权利要求44所述的组合物,其中,(d)的量:(c)的量:(b)的量的比例是1:0.9:1至1:3:4。

47. 根据权利要求46所述的组合物,其中,(d)的量:(c)的量:(b)的量的比例是1:0.9:1.5至1:1.1:2.5。

制造结晶度改善的有机钙钛矿材料层的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制造晶体材料的层的方法。由此制造的晶体材料的层可用于制造半导体器件,例如光伏器件。本文还描述了一种制造半导体器件的方法。

[0002] 本发明的工作获得了欧盟第七框架计划下之欧洲研究理事会 (FP7/2007-2013)/ERC拨款协议第279881号提供的资助。

背景技术

[0003] 晶体材料的层和薄膜在包括上釉工业、电子工业和光伏工业的许多应用中很重要。常常重要的是上述层是光滑的且没有孔或缺陷。此外,希望能够快速容易且以最小花费制造上述层。层和薄膜通常通过气相沉积或溶液沉积制造。这两种方法都具有固有的困难。

[0004] 溶液处理是用于制造晶体材料的层的有前景的技术。与气相沉积相比,溶液处理通常适用于大规模基板,容易转移到卷对卷印刷(reel-to-reel printing) 并且比真空技术更便宜。众所周知的基于溶液的技术包括凹版涂布、狭缝模具涂布(slot dye coating)、丝网印刷、喷墨印刷、刮刀涂布、喷涂和旋涂。然而,仍然存在与已知的溶液涂布技术和在这些基于溶液的技术中使用的前体溶液相关的问题。特别地,在晶体材料的溶液处理中使用的常规前体溶液常常需要长的退火时间用于形成膜。这既减慢了晶体材料的层的制造,又由于更大的能量需求而增加了相关成本。此外,通过溶液涂布制造的膜常常具有对于薄膜光电器件的实际应用来讲太粗糙的表面。

[0005] 晶体材料的薄膜的高效且有效制造非常重要的一个领域是光电和光伏。例如,在最低成本和最高效率的光伏技术方面已表现出巨大前景的钙钛矿太阳能电池常常需要高质量的晶体材料钙钛矿膜。对于有机-无机金属卤化物钙钛矿,通过合理的器件结构设计、材料界面工程和处理技术优化,已经获得了约18%的记录效率,这显示出与传统晶体硅太阳能电池竞争的巨大商业化潜力。尽管近年来钙钛矿太阳能电池的器件性能以前所未有的速度提高,但是仍然没有很好地理解有机-无机金属卤化物钙钛矿(例如, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$,其中 $\text{X}=\text{Cl}、\text{Br}、\text{I}$,在本文中也称为 MAPbX_3)的基本性质,诸如阳离子和阴离子的作用。大多数研究集中在通过改变阴离子(Br^- 与 I^-)或阳离子(甲脒(FA)与甲基铵(MA))的比例来调节钙钛矿带隙。用于制造有机-无机金属卤化物钙钛矿材料层的已知方法通常包括溶液处理或真空处理金属卤化物和有机组分的卤化盐,例如 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI)。

[0006] 显而易见,有机-无机金属卤化物钙钛矿太阳能电池中使用的钙钛矿的膜的质量和形式对于器件效率是非常重要的。需要一种形成高质量、光滑且大体上无针孔的晶体材料薄膜的新方法。还期望提供一种制造这种膜的有效且可扩展的方法。

发明内容

[0007] 本发明人已经开发了一种溶液处理晶体材料的膜的新方法,该方法克服了与溶液处理相关的问题,诸如针孔、粗糙度和退火时间。出人意料地,本发明人已经发现,通过在用于制造膜的前体溶液中包含牺牲阴离子,大大提高了所形成的膜的膜形成速率和质量。特

别地,已经发现,使用包含金属或类金属阳离子和包含至少两个原子的第一牺牲阴离子的第一前体化合物意想不到地改善了膜形成。牺牲阴离子通常不形成晶体材料的一部分,并且起到显著改善膜形成的作用。

[0008] 在有机-无机金属卤化物钙钛矿层的情况下,本发明人通过使用金属盐诸如乙酸铅(其中乙酸根是牺牲阴离子)而不使用已知的金属前体诸如卤化铅已经解决了已知方法的问题。当使用本发明的方法而不使用需要若干小时退火时间的已知方法时,钙钛矿材料的膜形成可以花费少至5分钟。膜光滑度通过本发明的方法得以改善,甚至超过了蒸镀的膜(以前制备多晶薄膜的最光滑的手段)。本发明提供了一种用于在非常短的时间内形成高度光滑的晶体材料(例如钙钛矿)的膜的新合成方法。正因如此,基于本发明的新前体组合的器件性能胜过用于溶液涂布的常规前体,甚至与气相沉积相当,但是更快且更便宜。退火时间缩短也可以降低制造成本。这是非常重要的因素,因为例如在玻璃涂布生产线中每块玻璃板在制造的各个阶段中理想花费的时间为45秒至60秒。如果薄膜结晶花费60分钟,则需要超过60个平行阶段来对该膜退火以保持快速生产率。对于溶液处理线,这将占据大部分的资本支出和制造所需空间。如果上述退火时间可以缩短到5分钟,则只需要大约5个平行退火阶段。理想地,制造中任何一个单独的步骤都花费不超过45秒。

[0009] 因此,本发明提供了一种制造晶体材料的层的方法,所述方法包括在基板上设置:

[0010] 包含第一阳离子和牺牲阴离子的第一前体化合物,所述第一阳离子是金属或类金属阳离子,且所述牺牲阴离子包含两个或更多个原子;和

[0011] 包含第二阴离子和第二阳离子的第二前体化合物。通常,第二阳离子能与牺牲阴离子一起形成第一挥发性化合物。

[0012] 发明人已经发现,通过引入包含第二牺牲阳离子的另一前体化合物可以进一步改善本发明的方法。因此,本发明还提供了一种根据本发明的方法,所述方法包括在基板上设置:

[0013] 所述第一前体化合物;

[0014] 所述第二前体化合物;和

[0015] 包含牺牲阳离子的第三前体化合物,所述牺牲阳离子包含两个或更多个原子并且具有比第二阳离子更低的分子量。通常,牺牲阳离子能与牺牲阴离子一起形成第二挥发性化合物。

[0016] 本发明还提供了一种通过本发明的制造晶体材料的层的方法来获得的晶体材料的层。

[0017] 本发明还提供了一种用于制造包括晶体材料的层的半导体器件的方法,所述方法包括通过本发明的制造晶体材料的层的方法来制造所述晶体材料的层。

[0018] 本发明还提供了一种通过本发明的制造晶体材料的层的方法获得的半导体器件。

[0019] 除了本发明的方法之外,本发明人还已经开发一种可用于制备晶体材料的层的组合物。因此,本发明还提供了一种组合物,该组合物包括:

[0020] (a) 溶剂;

[0021] (b) NH_4X ;

[0022] (c) AX ;和

[0023] (d) BY_2 或 MY_4 ;

- [0024] 其中：
- [0025] 各个X独立地为 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 或 F^- ；
- [0026] A是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $(NR^1_4)^+$ 或 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$ ，其中，各个 R^1 独立地选自H和未取代的 C_{1-6} 烷基；
- [0027] B是 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 或 Zn^{2+} ；
- [0028] M是 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Ge^{4+} 或 Te^{4+} ；并且
- [0029] Y是式 $RCOO^-$ 或 NO_3^- 的阴离子，其中，R是H或未取代的 C_{1-6} 烷基。

附图说明

[0030] 图1示出了三种不同的铅前体溶液沉积在FTO/c-TiO₂ (致密-TiO₂) 基板上的钙钛矿膜的X射线衍射光谱，这三种不同的铅前体溶液分别是3摩尔当量的CH₃NH₃I与1摩尔当量的碘化铅(II) (PbI₂, 上部图) 的溶液、3摩尔当量的CH₃NH₃I与1摩尔当量的氯化铅(II) (PbCl₂, 中间图) 的溶液以及3摩尔当量的CH₃NH₃I与1摩尔当量的乙酸铅(II) (PbAc₂, 下部图) 的溶液。

[0031] 图2示出了所有三种体系的原位WAXS数据。由(a) PbAc₂制成、由(b) PbCl₂制成和由(c) PbI₂制成的膜的2D散射图像。用“x”标记的2个环来自于TiO₂基板，水平线是检测器缝。(d) PbAc₂ (虚线)、PbCl₂ (实线) 和PbI₂ (点线) 在 $10nm^{-1}$ (q矢量) 处的(110) 峰的方位线扫描。(e) 关于顶部横坐标绘制的PbAc₂和关于底部横坐标绘制的PbCl₂/PbI₂的所有三种样品的x(t) 图，插图示出了在t₁后时间归一化的x(t) (在本文中限定了x(t) 和t₁)。(f) (110) 反射的绝对峰强度，线的类型和轴与(e) 相同。

[0032] 图3示出了由三种不同的铅前体(PbI₂、PbCl₂和PbAc₂) 制成的沉积在FTO/c-TiO₂ 基板上的钙钛矿膜的吸收光谱(左轴) 和光致发光光谱(PL, 右轴)。

[0033] 图4示出了使用光热偏转光谱(PDS) 技术测量的由不同的铅前体制备的CH₃NH₃PbI₃钙钛矿膜的吸收光谱。

[0034] 图5示出了由三种不同的铅前体PbAc₂ (a、b、c)、PbCl₂ (d、e、f) 和PbI₂ (g、h、i) 沉积在FTO/c-TiO₂基板上的钙钛矿膜的SEM图像，标尺为：a、d、g为20μm；b、e、h为5μm；且c、f、i为1μm。

[0035] 图6示出了由铅前体PbAc₂ (d)、PbCl₂ (e) 和PbI₂ (f) 制成的全部器件的横截面SEM图像。

[0036] 图7示出了由三种不同的钙钛矿前体溶液PbCl₂ (a)、PbI₂ (b)、PbAc₂ (c) 通过旋涂沉积在FTO/c-TiO₂基板上的钙钛矿膜以及基于PbCl₂ (d) 与CH₃NH₃I 的气相沉积膜的AFM图像。

[0037] 图8示出了由三种不同的钙钛矿前体溶液通过旋涂沉积在FTO/c-TiO₂基板上的钙钛矿膜以及基于PbCl₂ (d) 与CH₃NH₃I 的气相沉积膜的AFM图像，这三种不同的铅前体溶液分别是3摩尔当量的CH₃NH₃I与1摩尔当量的PbCl₂ (a) 的溶液、3摩尔当量的CH₃NH₃I与1摩尔当量的PbI₂ (b) 的溶液以及3摩尔当量的CH₃NH₃I与1摩尔当量的PbAc₂ (c) 的溶液。标尺为4μm。由PbCl₂和PbI₂前体盐制成的钙钛矿膜中的针孔的实例被圈出。还示出了每次扫描的线段(e) 和在平均高度H_{av}附近的高度分布(f)。

[0038] 图9示出了在100mW/cm²辐照度的模拟AM1.5阳光下测量的不同钙钛矿前体溶液在

优化条件下的平面异质结器件性能(各个图从左到右为:PbAc₂、PbCl₂、PbI₂)。

[0039] 图10示出了包括使用PbCl₂合成的钙钛矿层(在100℃下退火)的器件的平面异质结太阳能电池性能(退火时间依赖性,最佳J-V)。

[0040] 图11示出了包括使用PbI₂合成的钙钛矿层(在150℃下退火)的器件的平面异质结太阳能电池性能(退火时间依赖性,最佳J-V)。

[0041] 图12示出了包括使用PbAc₂合成的钙钛矿层(在100℃下退火)的器件的平面异质结太阳能电池性能(退火时间依赖性,最佳J-V)。

[0042] 图13示出了使用PbAc₂制备的器件的最佳J-V曲线。使用0.15V/s的扫描速率(FB是正向偏压,SC是短路)。

[0043] 图14示出了保持接近0.68V正向偏压的与图13相同的电池的光电流密度和功率转换效率关于时间的函数。

[0044] 图15示出了使用PbAc₂、PbCl₂或PbI₂制备的器件的关于开路电压(V_{oc})绘制的复合电阻(R_{rec})。

[0045] 图16示出了在氮气气氛中CH₃NH₃Ac(A,左部曲线,甲基乙酸铵)、CH₃NH₃I(B,中间曲线,甲基碘化铵)和CH₃NH₃Cl(C,右部曲线,甲基氯化铵)的热重分析曲线。

[0046] 图17示出了通过旋涂NH₄I:CH₃NH₃I:PbAc₂摩尔比为2:1:1的NH₄I:CH₃NH₃I:PbAc₂前体组合物在室温下形成的MAPbI₃钙钛矿的UV-Vis吸收光谱。

[0047] 图18示出了通过旋涂NH₄I:CH₃NH₃I:PbAc₂比例为2:1:1的前体组合物制备的膜的放大倍率提高的SEM图像(上部图像的长度标尺为100μm,中间图像的长度标尺为25μm,且下部图像的长度标尺为5μm)。

具体实施方式

[0048] 定义

[0049] 本文中使用的术语“钙钛矿”是指三维晶体结构与CaTiO₃的三维晶体结构相关的材料,或包含具有与CaTiO₃的结构相关的结构的材料层。CaTiO₃的结构可以由式ABX₃表示,其中,A和B是不同尺寸的阳离子,而X是阴离子。在晶胞中,A阳离子位于(0,0,0),B阳离子位于(1/2,1/2,1/2),而X阴离子位于(1/2,1/2,0)。A阳离子通常比B阳离子大。技术人员会理解,当A、B和X变化时,不同的离子尺寸可能引起钙钛矿材料的结构从CaTiO₃所采用的结构畸变成低对称性的畸变结构。如果该材料包括具有与CaTiO₃的结构相关的结构的层,则对称性也将降低。包含钙钛矿材料层是众所周知的。例如,采用K₂NiF₄型结构的材料的结构包括钙钛矿材料的层。技术人员会理解,钙钛矿材料可以由式[A][B][X]₃表示,其中,[A]是至少一种阳离子,[B]是至少一种阳离子,而[X]是至少一种阴离子。当钙钛矿包括多于一种A阳离子时,不同的A阳离子可以以有序或无序的方式分布在A位点上。当钙钛矿包括多于一种B阳离子时,不同的B阳离子可以以有序或无序的方式分布在B位点上。当钙钛矿包括多于一种X阴离子时,不同的X阴离子可以以有序或无序的方式分布在X位点上。包含多于一种A阳离子、多于一种B阳离子或多于一种X阴离子的钙钛矿的对称性将比CaTiO₃的对称性低。

[0050] 本文所用的术语“金属卤化物钙钛矿”是指通式含有至少一种金属阳离子和至少一种卤素阴离子的钙钛矿。本文所用的术语“有机-无机金属卤化物钙钛矿”是指通式含有

至少一种有机阳离子的金属卤化物钙钛矿。

[0051] 本文所使用的术语“六卤代金属酸盐(hexahalometallate)”是指包含式 $[MX_6]^{n-}$ 的阴离子的化合物,其中M是金属原子,各个X独立地为卤素阴离子,且n是1至4的整数。

[0052] 术语“硫族阴离子”是指第16族元素的阴离子,例如 O^{2-} 、 S^{2-} 、 Se^{2-} 或 Te^{2-} 。硫族阴离子通常是指 S^{2-} 、 Se^{2-} 和 Te^{2-} 。

[0053] 本文所使用的术语“一价阳离子”是指具有一个正电荷的任何阳离子,即,式 A^+ 的阳离子,其中A是任何基团,例如金属原子或有机基团。本文所使用的术语“二价阳离子”是指具有两个正电荷的任何阳离子,即,式 A^{2+} 的阳离子,其中A是任何基团,例如金属原子或有机基团。本文所使用的术语“四价阳离子”是指具有四个正电荷的任何阳离子,即,式 A^{4+} 的阳离子,其中A是任何基团,例如金属原子。

[0054] 本文所用的术语“烷基”是指直链的或支链的饱和烃自由基。烷基可以是 C_{1-20} 烷基、 C_{1-14} 烷基、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-4} 烷基。 C_{1-10} 烷基的实例是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。 C_{1-6} 烷基的实例是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。 C_{1-4} 烷基的实例是甲基、乙基、异丙基、正丙基、叔丁基、仲丁基或正丁基。如果在本文任何地方使用术语“烷基”而没有用于指定碳数的前缀时,该烷基具有1个至6个碳原子(并且这也适用于本文提到的任何其他有机基团)。

[0055] 本文所用的术语“环烷基”是指饱和的或部分不饱和的环烃自由基。环烷基可以是 C_{3-10} 环烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_{3-6} 环烷基。 C_{3-8} 环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环己烯基、环己-1,3-二烯基、环庚基和环辛基。 C_{3-6} 环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基和环己基。

[0056] 本文所用的术语“烯基”是指包含一个或多个双键的直链的或支链的烃自由基。烯基可以是 C_{2-20} 烯基、 C_{2-14} 烯基、 C_{2-10} 烯基、 C_{2-6} 烯基或 C_{2-4} 烯基。 C_{2-10} 烯基的实例是乙烯基(ethenyl, vinyl)、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基或癸烯基。 C_{2-6} 烯基的实例是乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基或己烯基。 C_{2-4} 烯基的实例是乙烯基、异丙烯基、正丙烯基、仲丁烯基或正丁烯基。烯基通常包含一个或两个双键。

[0057] 本文所用的术语“炔基”是指包含一个或多个三键的直链的或支链的烃自由基。炔基可以是 C_{2-20} 炔基、 C_{2-14} 炔基、 C_{2-10} 炔基、 C_{2-6} 炔基或 C_{2-4} 炔基。 C_{2-10} 炔基的实例是乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基或癸炔基。 C_{1-6} 炔基的实例是乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基或己炔基。炔基通常包含一个或两个三键。

[0058] 本文所用的术语“芳基”是指在环部分中含有6个至14个碳原子,通常含有6个至10个碳原子的单环、二环或多环的芳环。实例包括苯基、萘基、茛基、茛满基、蒽基和茚基。本文所用的术语“芳基”包括杂芳基。本文所用的术语“杂芳基”是指在包含一个或多个杂原子的环部分中通常含有6个至10个原子的单环或双环的杂芳环。杂芳基通常为含有至少一个选自O、S、N、P、Se和Si的杂原子的5元环或6元环。杂芳基可以含有例如一个、两个或三个杂原子。杂芳基的实例包括吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、咪唑基、噁吩基、吡唑烷基、吡咯基、噁唑基、噁二唑基、异噁唑基、噻二唑基、噻唑基、异噻唑基、咪唑基、吡唑基、喹啉基和异喹啉基。

[0059] 本文所用的术语“亚烷基”、“环亚烷基”、“亚烯基”、“亚炔基”和“亚芳基”分别是指通过从烷基、环烷基、烯基、炔基或芳基上除去氢原子所得到的二价基团。亚烷基可以是

C₁₋₁₈亚烷基、C₁₋₁₄亚烷基、C₁₋₁₀亚烷基、C₁₋₆亚烷基或C₁₋₄亚烷基。C₁₋₆亚烷基的实例是亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基和亚己基。环亚烷基可以是C₃₋₁₀环亚烷基、C₃₋₈环亚烷基或C₃₋₆环亚烷基。C₃₋₆环亚烷基的实例包括环亚戊基和环亚己基。亚烯基可以是C₂₋₁₈亚烯基、C₂₋₁₄亚烯基、C₂₋₁₀亚烯基、C₂₋₆亚烯基或C₂₋₄亚烯基。C₂₋₄亚烯基的实例包括亚乙烯基(ethenylene, vinylene)、亚丙烯基和亚丁烯基。亚炔基可以是C₂₋₁₈亚炔基、C₂₋₁₄亚炔基、C₂₋₁₀亚炔基、C₂₋₆亚炔基或C₂₋₄亚炔基。C₂₋₄亚炔基的实例包括亚乙炔基和亚丙炔基。亚芳基的实例包括亚苯基和衍生自噻吩的双自由基。对于亚烷基、环亚烷基、亚烯基、亚炔基和亚芳基,这些基团可在该基团的任何两个位置处与其他基团键合。因此,亚丙基包括-CH₂CH₂CH₂-和-CH₂CH(CH₃)-,而亚苯基包括邻亚苯基、间亚苯基和对亚苯基。

[0060] 在取代的有机基团的情况下,本文所用的术语“取代的”是指带有一种或多种取代基的有机基团,该取代基选自C₁₋₁₀烷基、芳基(如本文限定)、氰基、氨基、硝基、C₁₋₁₀烷氨基、二(C₁₋₁₀)烷氨基、芳氨基、二芳氨基、芳基(C₁₋₁₀)烷氨基、氨基、酰氨基、羟基、氧代基、卤代基、羧基、酯基、酰基、酰氧基、C₁₋₁₀烷氧基、芳氧基、卤代(C₁₋₁₀)烷基、磺酸基、巯基、C₁₋₁₀烷巯基、芳巯基、磺酰基、磷酸基、磷酸酯基、膦酸基和膦酸酯基。取代的烷基的实例包括卤代烷基、全卤代烷基、羟烷基、氨烷基、烷氧基烷基和烷芳基。当基团是取代的基团时,该基团可带有1个、2个或3个取代基。例如,取代的基团可具有1个或2个取代基。

[0061] 本文所用的术语“多孔(的)”是指其中布置有孔的材料。因此,例如在多孔支架材料中,孔是在支架内没有支架材料的容积。各个孔可具有相同的尺寸或不同的尺寸。孔的尺寸被定义为“孔径”。对于大部分涉及多孔固体的现象,孔的极限尺寸是其最小维度,在没有任何进一步精度要求的情况下,该最小维度是指孔的宽度(即狭缝状孔的宽度、圆柱状孔或球状孔的直径等)。为了避免在对比圆柱状孔和狭缝状孔时出现误导性变化,应当使用圆柱状孔的直径(而不是它的长度)作为它的“孔宽度”(J.Rouquerol et al., “Recommendations for the Characterization of Porous Solids”, Pure&Appl.Chem., Vol.66, No.8, pp.1739-1758, 1994)。在之前的IUPAC文章(K.S.W.Sing, et al, Pure and Appl. Chem., vol.57, n04, pp 603-919, 1985; 和IUPAC “Manual on Catalyst Characterization”, J.Haber, Pure and Appl.Chem., vol.63, pp.1227-1246, 1991)中采用了以下区分和定义:微孔具有小于2nm的宽度(即孔径);介孔具有2nm至50nm的宽度(即孔径);以及,大孔具有大于50nm的宽度(即孔径)。此外,纳米孔可被认为具有小于1nm的宽度(即孔径)。

[0062] 材料中的孔可以包括“闭口”孔以及开口孔。闭口孔是材料中具有非连通空腔的孔,即,在材料内是孤立的且不与其他任何孔连通的孔,因此该材料所暴露于的流体(例如液体,诸如溶液)不能进入该孔。另一方面,“开口孔”是上述流体能够进入的孔。J.Rouquerol等人(J.Rouquerol et al., “Recommendations for the Characterization of Porous Solids”, Pure&Appl.Chem., Vol.66, No.8, pp.1739-1758, 1994)详细讨论了开口孔隙率和闭口孔隙率的概念。

[0063] 因此,开口孔隙率是指可以有效发生流体流动的多孔材料的总体积分数。因此,开口孔隙率排除了闭口孔。术语“开口孔隙率”与术语“连通孔隙率”和“有效孔隙率”是可互换的,并且在本领域中通常被简单地简化为“孔隙率”。

[0064] 因此,本文所使用的术语“没有开口孔隙率”是指材料没有有效的开口孔隙率。因

此,没有开口孔隙率的材料通常没有大孔且也没有介孔。然而,没有开口孔隙率的材料可包括微孔和纳米孔。上述微孔和纳米孔通常太小以至于对所期望的低孔隙率材料不产生负面影响。

[0065] 本文所使用的术语“致密层”是指没有介孔隙率或大孔隙率的层。致密层有时可具有微孔隙率或纳米孔隙率。

[0066] 本文所使用的术语“半导体器件”是指包括功能组件的器件,该功能组件包括半导体材料。该术语可被理解为与术语“半导体的器件”的含义相同。半导体器件的实例包括光伏器件、太阳能电池、光检测器、光电二极管、光敏元件、显色器件、晶体管、光敏晶体管、光电晶体管、固态三极管、电池、电池电极、电容器、超级电容器、发光器件或发光二极管。本文所使用的术语“光电器件”是指获得、控制或检测光的器件。光理解为包括任何电磁辐射。光电器件的实例包括光伏器件、光电二极管(包括太阳能电池)、光电晶体管、光电倍增管、光敏电阻器和发光二极管。

[0067] 术语“基本由……组成”是指一种组合物包含基本组成该组合物的组分以及其他组分,其中其他组分对组合物的基本特征不产生实质性影响。通常,基本由某些组分组成的组合物包括大于或等于95wt%,或大于或等于99wt%的这些组分。

[0068] 本文所用的术语“挥发性化合物”是指通过蒸发或分解容易除去的化合物。例如,在小于或等于150°C的温度下,或例如在小于或等于100°C的温度下,通过蒸发或分解容易除去的化合物是挥发性化合物。“挥发性化合物”还包括通过蒸发分解产物容易除去的化合物。因此,挥发性化合物X可以通过蒸发X的分子而容易蒸发,或者挥发性化合物X可以通过分解形成两种容易蒸发的化合物Y和Z而容易蒸发。例如,铵盐可以是挥发性化合物,并且可以以铵盐的分子或分解产物例如铵和氢化物(例如卤化氢)的形式蒸发。因此,挥发性化合物X可以具有相对高的蒸气压(例如大于或等于500Pa)或可以具有相对高的分解压(例如对于一种或多种分解产物大于或等于500Pa),分解压也可被称为解离压。

[0069] 制造晶体材料的层的方法

[0070] 本发明提供了一种用于制造晶体材料的层的方法,该方法包括:在基板上设置:包含第一阳离子和牺牲阴离子的第一前体化合物,所述第一阳离子是金属或类金属阳离子,且所述牺牲阴离子包含两个或更多个原子;和包含第二阴离子和第二阳离子的第二前体化合物。第一阳离子、牺牲阴离子、第二阳离子和第二阴离子中的每一种可以如本文所述。第二阳离子通常能与牺牲阴离子一起形成第一挥发性化合物。

[0071] 牺牲阴离子和第二阳离子常常能一起形成第一挥发性化合物。因此,化合物 A_aY_y 通常为挥发性化合物,其中,A是第二阳离子,Y是牺牲阴离子,且a和y是整数。本文所讨论的挥发性化合物是通过蒸发(无论是通过蒸发化合物本身还是通过蒸发化合物的分解产物)容易除去的那些化合物。

[0072] 通常,第二阳离子和牺牲阴离子确实一起形成第一挥发性化合物。因此,该方法可以还包括使第二阳离子和牺牲阴离子形成第一挥发性化合物,并从设置在基板上的组合物中除去第一挥发性化合物。通过使第一挥发性化合物蒸发、分解或者蒸发并分解,可以从设置在基板上的组合物中除去第一挥发性化合物。因此,除去第一挥发性化合物可以包括加热基板或曝光设置在基板上的组合物。常常加热基板和/或组合物以除去第一挥发性化合物。

[0073] 通常,第一挥发性化合物比由第二阳离子和第二阴离子组成的化合物更容易挥发。容易测量一种化合物是否比另一种化合物更容易挥发。例如,可以进行热重分析,并且在较低温度下损失一定质量(例如5%质量)的化合物更容易挥发。第一挥发性化合物(包括第二阳离子和牺牲阴离子)损失5%质量时(通过从室温例如20℃开始加热)的温度常常比由第二阳离子和第二阴离子组成的化合物损失5%质量时(通过从室温例如20℃开始加热)的温度低25℃以上。例如,如果由第二阳离子和第二阴离子组成的化合物(例如甲基碘化铵)在200℃的温度下损失5%质量,第一挥发性化合物(例如乙酸甲基铵)通常在175℃或更低的温度下损失5%质量。

[0074] 第一前体化合物

[0075] 第一前体化合物包括第一阳离子和牺牲阴离子。第一前体化合物可以包括其他阳离子或阴离子。第一前体化合物可以由一种或多种第一阳离子和一种或多种牺牲阴离子组成。

[0076] 牺牲阴离子包含两个或更多个原子。牺牲阴离子通常为一价阴离子(即一个负电荷)。两个或更多个原子可以是相同的原子或不同的原子。负电荷可以分布在牺牲阴离子内的一个原子上,或者可以以离域排列方式分布在两个或更多个原子上。所述两个或更多个原子通常通过共价键键合。牺牲阴离子通常为由分子衍生(例如通过去质子化)的阴离子。两个或更多个原子通常为不同的原子。两个或多个原子中的一个通常为碳原子。或者,两个或更多个原子中的一个可以选自硫原子、磷原子或氮原子。一个或多个原子中的一个常常是氧原子。牺牲阴离子常常包括一个或多个碳原子、一个或多个氢原子和一个或多个氧原子。如果存在氧原子,负电荷常常至少部分地分布在该氧原子上。例如,牺牲阴离子可以包括一个或多个碳原子和一个或多个氧原子。牺牲阴离子常常是有机阴离子。有机阴离子包括由任何有机化合物衍生的阴离子,其中有机化合物通常包括至少一个与碳原子键合的氢原子。然而,在一些情况下,有机阴离子可以包括含碳原子而不含氢原子的那些阴离子,例如碳酸根(CO_3^{2-})或 CCl_3^- 。

[0077] 牺牲阴离子通常为有机阴离子。有机阴离子是例如通过去质子化由有机化合物获得的那些阴离子。牺牲阴离子优选为分子量小于或等于 500g mol^{-1} 的有机阴离子。例如,牺牲阴离子可以是分子量小于或等于 250g mol^{-1} 或小于或等于 150g mol^{-1} 的有机阴离子。有机阴离子的实例包括羧酸根、烷基碳酸根、烷基磺酸根、烷基磷酸根、烷氧根和硫醇根。

[0078] 牺牲阴离子通常为式 RCOO^- 、 ROCOO^- 、 RSO_3^- 、 ROP(O)(OH)O^- 或 RO^- 的有机阴离子,其中,R是H、取代或未取代的 C_{1-10} 烷基、取代或未取代的 C_{2-10} 烯基、取代或未取代的 C_{2-10} 炔基、取代或未取代的 C_{3-10} 环烷基、取代或未取代的 C_{3-10} 杂环基或者取代或未取代的芳基。

[0079] 例如,R可以是H、取代或未取代的 C_{1-10} 烷基、取代或未取代的 C_{3-10} 环烷基或者取代或未取代的芳基。R通常为H、取代或未取代的 C_{1-6} 烷基或者取代或未取代的芳基。例如,R可以是H、未取代的 C_{1-6} 烷基或未取代的芳基。因此,R可以选自H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基和苯基。

[0080] 牺牲阴离子常常是式 RCOO^- 的化合物,其中,R是H、取代或未取代的 C_{1-10} 烷基、取代或未取代的 C_{2-10} 烯基、取代或未取代的 C_{2-10} 炔基、取代或未取代的 C_{3-10} 环烷基、取代或未取代的 C_{3-10} 杂环基或者取代或未取代的芳基。例如,R可以是H、未取代的 C_{1-6} 烷基或未取代的芳基。

[0081] 牺牲阴离子通常为甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、戊酸根或苯甲酸根。

[0082] 牺牲阴离子优选为甲酸根、乙酸根、丙酸根或苯甲酸根。牺牲阴离子更优选为甲酸根或乙酸根。牺牲阴离子最优选为乙酸根。

[0083] 在一个实施方式中,用于制造晶体材料层的方法可以包括:在基板上设置:包含第一阳离子和牺牲阴离子的第一前体化合物,所述第一阳离子是金属或类金属阳离子,且所述牺牲阴离子是包含羧酸根基团(例如式 RCOO^-)的有机阴离子;和包含第二阴离子和第二阳离子的第二前体化合物,第二阳离子能与牺牲阴离子一起形成第一挥发性化合物。

[0084] 第一前体化合物包括第一阳离子,该第一阳离子为金属或类金属阳离子。所述金属或类金属阳离子可以是由元素周期表的第1族至第16族中的任何金属衍生的阳离子。金属或类金属阳离子可以是任何合适的金属或类金属阳离子。金属或类金属阳离子可以是一价阳离子、二价阳离子、三价阳离子或四价阳离子。金属或类金属阳离子通常为二价阳离子或四价阳离子。

[0085] 类金属通常选自以下元素:B、Si、Ge、As、Sb、Te和Po。第一阳离子常常是金属二价阳离子、三价阳离子或四价阳离子。第一阳离子优选为金属或类金属二价阳离子,例如金属二价阳离子。

[0086] 金属或类金属阳离子通常为 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Pd^{4+} 、 W^{4+} 、 Re^{4+} 、 Os^{4+} 、 Ir^{4+} 、 Pt^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Ge^{4+} 或 Te^{4+} 。金属或类金属阳离子优选为 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 或 Sn^{2+} 。第一阳离子常常是金属或类金属阳离子, Pb^{2+} 或 Sn^{2+} 。

[0087] 第一前体化合物常常由第一阳离子和牺牲阴离子组成。因此,第一前体化合物可以是式 B_bY_y 的化合物,其中,B是如本文所述的第一阳离子,Y是如本文所述的牺牲阴离子,且b和y各自为1至5的整数。

[0088] 第一前体化合物通常为式 BY_2 或 MY_4 的化合物,其中,B是所述第一阳离子中的金属或类金属二价阳离子,M是所述第一阳离子中的金属或类金属四价阳离子,且Y是所述牺牲阴离子。

[0089] 第一前体化合物常常是铅盐或锡盐。因此,第一前体化合物可以是式 PbY_2 、 PbY_4 、 SnY_2 或 SnY_4 的化合物,其中,Y是本文所述的牺牲阴离子。第一前体化合物常常是金属(例如铅或锡)的羧酸盐。第一前体化合物可以是式 $\text{Pb}(\text{RCOO})_2$ 或 $\text{Sn}(\text{RCOO})_2$ 的化合物,其中,R如上所述。

[0090] 第一前体化合物通常为乙酸铅(II)、甲酸铅(II)、丙酸铅(II)、甲酸锡(II)、乙酸锡(II)或丙酸锡(II)。

[0091] 第二前体化合物

[0092] 第二前体化合物包括第二阴离子和第二阳离子。第二阴离子和第二阳离子可以是任何合适的离子。例如,第二阳离子可以是金属或类金属阳离子或有机阳离子。例如,第二阳离子可以是选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Cu^+ 、 Pd^+ 、 Pt^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Rh^+ 、 Ru^+ 和有机阳离子的阳离子。例如,第二阳离子可以是选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 和有机阳离子的阳离子。第二阳离子常常是一价阳离子,例如金属或类金属一价阳离子或有机一价阳离子。

[0093] 第二阳离子通常为有机阳离子。第二阳离子可以是任何合适的有机阳离子。有机阳离子可以由有机化合物衍生(例如通过质子化)的阳离子。第二阳离子可以是有机一价

阳离子或有机二价阳离子。第二阳离子通常为有机一价阳离子。第二阳离子通常具有小于或等于 500g mol^{-1} 的分子量。第二阳离子优选具有小于或等于 250g mol^{-1} 或小于或等于 150g mol^{-1} 的分子量。第二阳离子常常是含氮原子或磷原子的有机阳离子。例如,有机阳离子可以包括季氮原子。

[0094] 第二阳离子通常为 $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4)^+$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{R}^5)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ 或 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{NR}^5\text{R}^6)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$,并且, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地为H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基或者取代或未取代的芳基。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 通常独立地为H、取代或未取代的 C_{1-6} 烷基或者取代或未取代的芳基。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 优选独立地为H或未取代的 C_{1-6} 烷基。例如, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 可以独立地为H、甲基、乙基或丙基。

[0095] 第二阳离子优选选自 $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{NR}^2_4)^+$ 和 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)^+$,其中, R^1 是H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基或者取代或未取代的芳基,且各个 R^2 独立地为H、或者取代或未取代的 C_{1-10} 烷基。常常, R^1 是H或未取代的 C_{1-6} 烷基,且各个 R^2 是未取代的 C_{1-6} 烷基。例如, R^1 可以是H、甲基、乙基或丙基,且各个 R^2 可以是甲基、乙基和丙基。所有 R^2 可以相同,并且可以是甲基、乙基和丙基。例如,第二阳离子可以选自 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ 和 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$ 。

[0096] 第二阳离子常常是 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 或 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 。例如,第二阳离子可以是 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 。

[0097] 第二阴离子通常为卤素阴离子或硫族阴离子。第二阴离子可以是卤素阴离子,即 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 。第二阴离子常常是 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 。第二阴离子可以是硫族阴离子,例如 O^{2-} 、 S^{2-} 、 Se^{2-} 或 Te^{2-} 。硫族阴离子通常选自 S^{2-} 、 Se^{2-} 或 Te^{2-} 。例如,第二阴离子可以是 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 Se^{2-} 或 Te^{2-} 。

[0098] 第二前体化合物通常为式AX的化合物,其中,A是所述第二阳离子,且X是所述第二阴离子,所述第二阴离子是卤素阴离子。第二阳离子可以如本文所限定。第二阴离子可以如本文所限定。

[0099] 第二前体化合物可以例如选自 $(\text{H}_3\text{NR}^1)\text{X}$ 、 $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)\text{X}$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4)\text{X}$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{R}^5)=\text{NR}^3\text{R}^4)\text{X}$ 和 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{NR}^5\text{R}^6)=\text{NR}^3\text{R}^4)\text{X}$,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地为H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基或者取代或未取代的芳基,且X是 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 。第二前体化合物优选为 $(\text{H}_3\text{NR}^1)\text{X}$,其中, R^1 是未取代的 C_{1-6} 烷基,且X是 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 。

[0100] 一种或多种第二前体化合物可以例如选自 CsF 、 CsCl 、 CsBr 、 CsI 、 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{F}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{F}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{F}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Cl}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Br}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{I}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{F}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Cl}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Br}$ 和 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{I}$ 。第二前体化合物通常选自 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Cl}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Br}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{I}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Cl}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Br}$ 和 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{I}$ 。

[0101] 第二前体化合物常常是 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{F}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{F}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{F}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Cl}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Br}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{I}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Cl}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Br}$ 和 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{I}$ 。第二前体化合物优选为 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Br}$ 或

(CH₃CH₂NH₃) I。

[0102] 晶体材料

[0103] 本发明的方法可用于制造许多不同类型的晶体材料的层。晶体材料可以包括一种或多种阳离子和一种或多种阴离子。晶体材料的层可以基本由晶体材料组成。

[0104] 存在牺牲阴离子以促使膜形成并改善所得膜。牺牲阴离子通常形成第一挥发性化合物的一部分,该第一挥发性化合物优选在膜形成期间蒸发。牺牲阴离子通常不形成晶体材料的一部分。例如,晶体材料的通式通常不包括牺牲阴离子。因此,通过本发明的方法形成的晶体材料的层通常不包括大量的牺牲阴离子。例如,晶体材料层通常包括小于或等于15wt%的牺牲阴离子。通过取所形成的层的重量作为整体并计算层中牺牲阴离子的质量的百分比来获得重量百分比。

[0105] 晶体材料层通常包括小于或等于5wt%的牺牲阴离子。晶体材料层常常包括小于或等于2wt%的牺牲阴离子,例如小于或等于1wt%或0.1wt%的牺牲阴离子。

[0106] 晶体材料通常包括化合物,该化合物包括:所述第一阳离子,所述第一阳离子是金属或类金属阳离子;所述第二阳离子,所述第二阳离子是有机阳离子;和第二阴离子,所述第二阴离子是卤素阴离子或硫族阴离子。晶体材料常常包括化合物,该化合物由以下项组成:所述第一阳离子,所述第一阳离子是金属或类金属阳离子;所述第二阳离子,所述第二阳离子是有机阳离子;和第二阴离子,所述第二阴离子是卤素阴离子或硫族阴离子。晶体材料通常包括大于或等于90重量%的化合物,该化合物包括:所述第一阳离子,所述第一阳离子是金属或类金属阳离子;所述第二阳离子,所述第二阳离子是有机阳离子;和第二阴离子,所述第二阴离子是卤素阴离子或硫族阴离子。例如,晶体材料可以基本由下述化合物组成,例如钙钛矿或六卤代金属酸盐。

[0107] 上述晶体材料常常包括三元化合物。因此,该晶体材料可包括具有式(I)的化合物

[0108] [A]_a[B]_b[C]_c (I)

[0109] 其中,[A]是一种或多种所述第二阳离子,[B]是一种或多种所述第一阳离子,[C]是一种或多种所述第二阴离子,a是1至6的整数,b是1至6的整数,且c是1至18的整数。a常常是1至3的整数,b常常是1至3的整数,且c常常是1至8的整数。

[0110] 因此,晶体化合物可以包括式(I)的化合物

[0111] [A]_a[B]_b[C]_c (I)

[0112] 其中:

[0113] [A]是一种或多种第二阳离子,诸如本文所述的那些第二阳离子,例如一种或多种有机一价阳离子;

[0114] [B]是一种或多种第一阳离子,所述第一阳离子是选自Pd⁴⁺、W⁴⁺、Re⁴⁺、Os⁴⁺、Ir⁴⁺、Pt⁴⁺、Sn⁴⁺、Pb⁴⁺、Ge⁴⁺、Te⁴⁺、Bi³⁺、Sb³⁺、Sn²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Ge²⁺和Ni²⁺的金属或类金属阳离子。

[0115] [C]是一种或多种第二阴离子,所述第二阴离子选自Cl⁻、Br⁻、I⁻、O²⁻、S²⁻、Se²⁻和Te²⁻;

[0116] a是1至3的整数;

[0117] b是1至3的整数;并且

[0118] c是1至8的整数。

[0119] 如果[A]是一种阳离子(A), [B]是两种阳离子(B^1 和 B^2), [C]是一种阴离子(C), 则晶体材料可以包括式 $A_a(B^1, B^2)_bC_c$ 的化合物。[A]可以表示一个、两个或更多个A离子。如果[A]、[B]或[C]多于一个离子, 则那些离子可以以任何比例存在。例如, $A_a(B^1, B^2)_bC_c$ 包括式 $A_aB^{1-by}B^{2-b(1-y)}C_c$ 的所有化合物, 其中, y 是0至1, 例如0.05至0.95。这样的材料可以称为混合离子材料。

[0120] 晶体材料通常包括钙钛矿或六卤代金属酸盐。晶体材料优选包括钙钛矿。晶体材料常常包括金属卤化物钙钛矿。晶体材料常常包括有机金属卤化物钙钛矿。

[0121] 晶体材料通常包括:

[0122] 式(II)的钙钛矿:

[0123] $[A][B][X]_3$ (II)

[0124] 其中:[A]是至少一种一价阳离子; [B]是至少一种金属或类金属二价阳离子; 且[X]是至少一种卤素阴离子。

[0125] 或者

[0126] 式(III)的六卤代金属酸盐:

[0127] $[A]_2[M][X]_6$ (III)

[0128] 其中:[A]是至少一种一价阳离子; [M]是至少一种金属或类金属四价阳离子; 且[X]是至少一种卤素阴离子。

[0129] [A]包括所述第二阳离子。[B]和/或[M]包括所述第一阳离子。[X]包括所述第二阴离子。

[0130] 晶体材料可以包括式(II)的钙钛矿:

[0131] $[A][B][X]_3$ (II)

[0132] 其中:

[0133] [A]是至少一种如本文所限定的第二阳离子;

[0134] [B]是至少一种金属阳离子, 其中, [B]包括 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Yb^{2+} 和 Eu^{2+} 中的至少一个; 并且

[0135] [X]是至少一种卤素阴离子。

[0136] [A]可以是如本文对于第二阳离子所述的至少一种有机阳离子。例如, [A]可以是一种或多种有机阳离子, 该有机阳离子选自 $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ 、 $(R^1R^2N=CR^3R^4)^+$ 、 $(R^1R^2N-C(R^5)=NR^3R^4)^+$ 或 $(R^1R^2N-C(NR^5R^6)=NR^3R^4)^+$, 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地为H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基或者取代或未取代的芳基。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 可以独立地为H或未取代的 C_{1-6} 烷基。[A]可以是一种或多种有机阳离子, 该有机阳离子选自 $(CH_3NH_3)^+$ 、 $(CH_3CH_2NH_3)^+$ 、 $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$ 、 $(N(CH_3)_4)^+$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$ 和 $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$ 。[A]可以是一种阳离子, 该阳离子选自 $(CH_3NH_3)^+$ 、 $(CH_3CH_2NH_3)^+$ 、 $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$ 、 $(N(CH_3)_4)^+$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)^+$ 和 $(H_2N-C(CH_3)=NH_2)^+$ 。A常常是 $(CH_3NH_3)^+$ 、 $(CH_3CH_2NH_3)^+$ 或 $(CH_3CH_2CH_2NH_3)^+$ 。

[0137] [A]可以是如本文对于第二阳离子所述的至少一种金属或类金属阳离子。例如, [A]可以是一种或多种有机阳离子, 该有机阳离子选自 Cs^+ 、 Rb^+ 、 Cu^+ 、 Pd^+ 、 Pt^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Rh^+ 和 Ru^+ 。[A]常常选自 Cs^+ 和 Rb^+ , 更优选为 Cs^+ 。

[0138] 晶体材料可以包括式(II)的钙钛矿:

[0139] $[A][B][X]_3$ (II)

[0140] 其中:[A]是至少一种有机阳离子;[B]是至少一种金属或类金属二价阳离子;且[X]是至少一种卤素阴离子。[A]则可以是如本文对于第二阳离子所述的至少一种有机阳离子。

[0141] 在一个实施方式中,钙钛矿是式 (IIA) 的钙钛矿化合物:

[0142] $AB[X]_3$ (IIA)

[0143] 其中:A是一价有机阳离子;B是金属阳离子;并且[X]是两种或更多种不同的卤素阴离子。优选地,[X]是两种或三种不同的卤素阴离子。更优选地,[X]是两种不同的卤素阴离子。一价阳离子和金属阳离子分别可以如上文关于第二阳离子和第一阳离子所限定。例如,A可以是有机阳离子。

[0144] 晶体材料可以例如包括式 (IIC) 的钙钛矿化合物:

[0145] $ABX_{3-x}X'^x$ (IIC)

[0146] 其中:A是一价阳离子;B是金属阳离子;X是第一卤素阴离子;X'是第二卤素阴离子,第二卤素阴离子不同于第一卤素阴离子;并且x是0至3。通常,x是0.05至0.95。例如,x可以是0.5至2.5,或0.75至2.25。通常情况下,x是1至2。A可以是有机阳离子。

[0147] 同样,在式 (IIC) 中,一价阳离子A和金属阳离子B分别可以如上文关于第二阳离子和第一阳离子所进一步限定。因此,一价阳离子A可以选自任何上述金属、类金属或有机一价阳离子。金属阳离子B可以选自二价金属阳离子。例如,金属阳离子B可以选自 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Yb^{2+} 和 Eu^{2+} 。金属阳离子B可以选自 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ge^{2+} 和 Ni^{2+} 。金属阳离子B优选为 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 或 Cu^{2+} 。

[0148] 晶体材料可以包括以下钙钛矿化合物或基本由以下钙钛矿化合物组成,该钙钛矿化合物选自 $APbI_3$ 、 $APbBr_3$ 、 $APbCl_3$ 、 $APbF_3$ 、 $APbBr_xI_{3-x}$ 、 $APbBr_xCl_{3-x}$ 、 $APbI_xBr_{3-x}$ 、 $APbI_xCl_{3-x}$ 、 $APbCl_xBr_{3-x}$ 、 $APbI_{3-x}Cl_x$ 、 $ASnI_3$ 、 $ASnBr_3$ 、 $ASnCl_3$ 、 $ASnF_3$ 、 $ASnBrI_2$ 、 $ASnBr_xI_{3-x}$ 、 $ASnBr_xCl_{3-x}$ 、 $ASnF_{3-x}Br_x$ 、 $ASnI_xBr_{3-x}$ 、 $ASnI_xCl_{3-x}$ 、 $ASnF_{3-x}I_x$ 、 $ASnCl_xBr_{3-x}$ 、 $ASnI_{3-x}Cl_x$ 和 $ASnF_{3-x}Cl_x$ 、 $ACuI_3$ 、 $ACuBr_3$ 、 $ACuCl_3$ 、 $ACuF_3$ 、 $ACuBrI_2$ 、 $ACuBr_xI_{3-x}$ 、 $ACuBr_xCl_{3-x}$ 、 $ACuF_{3-x}Br_x$ 、 $ACuI_xBr_{3-x}$ 、 $ACuI_xCl_{3-x}$ 、 $ACuF_{3-x}I_x$ 、 $ACuCl_xBr_{3-x}$ 、 $ACuI_{3-x}Cl_x$ 和 $ACuF_{3-x}Cl_x$,其中x是0至3,并且其中,A是如本文所述的一价阳离子或铵阳离子。x可以是0.05至2.96。例如,x可以是0.1至2.9,或0.5至2.5。在一些情况下,x是0.75至2.25,或1至2。A可以是有机阳离子。

[0149] 晶体材料可以包括以下钙钛矿化合物或基本由以下钙钛矿化合物组成,该钙钛矿化合物选自 $CH_3NH_3PbI_3$ 、 $CH_3NH_3PbBr_3$ 、 $CH_3NH_3PbCl_3$ 、 $CH_3NH_3PbF_3$ 、 $CH_3NH_3PbBr_xI_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3PbBr_xCl_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3PbI_xBr_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3PbI_xCl_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3PbCl_xBr_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 、 $CH_3NH_3SnI_3$ 、 $CH_3NH_3SnBr_3$ 、 $CH_3NH_3SnCl_3$ 、 $CH_3NH_3SnF_3$ 、 $CH_3NH_3SnBrI_2$ 、 $CH_3NH_3SnBr_xI_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3SnBr_xCl_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3SnF_{3-x}Br_x$ 、 $CH_3NH_3SnI_xBr_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3SnI_xCl_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3SnF_{3-x}I_x$ 、 $CH_3NH_3SnCl_xBr_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3SnI_{3-x}Cl_x$ 和 $CH_3NH_3SnF_{3-x}Cl_x$ 、 $CH_3NH_3CuI_3$ 、 $CH_3NH_3CuBr_3$ 、 $CH_3NH_3CuCl_3$ 、 $CH_3NH_3CuF_3$ 、 $CH_3NH_3CuBrI_2$ 、 $CH_3NH_3CuBr_xI_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3CuBr_xCl_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3CuF_{3-x}Br_x$ 、 $CH_3NH_3CuI_xBr_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3CuI_xCl_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3CuF_{3-x}I_x$ 、 $CH_3NH_3CuCl_xBr_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3CuI_{3-x}Cl_x$ 和 $CH_3NH_3CuF_{3-x}Cl_x$,其中x是0至3。x可以是0.05至2.95。例如,x可以是0.1至2.9,或0.5至2.5。在一些情况下,x是0.75至2.25,或1至2。例如,如果第一阳离子是 Pb^{2+} ,第二阳离子是 $CH_3NH_3^+$,第二阴离子是 I^- ,则晶体材料可以包括 $CH_3NH_3PbI_3$ 或基本由 $CH_3NH_3PbI_3$ 组成。

[0150] 金属卤化物钙钛矿可以包括以下钙钛矿化合物或基本由以下钙钛矿化合物组成,

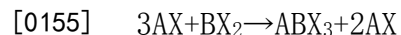
该钙钛矿化合物选自 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$ 。

[0151] 金属卤化物钙钛矿可以包括以下钙钛矿化合物或基本由以下钙钛矿化合物组成，该钙钛矿化合物选自 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{I}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{Br}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{I}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{Cl}_x$ ，其中 x 是0.05至2.95。例如， x 可以是0.5至2.5，0.75至2.25，或1至2。

[0152] 钙钛矿化合物可以选自 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ 。钙钛矿可以是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ 。

[0153] 晶体材料优选包括以下钙钛矿化合物或基本由以下钙钛矿化合物组成，该钙钛矿化合物选自 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuCl}_3$ 、 NH_4CuI_3 、 NH_4CuBr_3 、 NH_4CuCl_3 、 $\text{NH}_4\text{CuI}_2\text{Br}$ 、 $\text{NH}_4\text{CuI}_2\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{CuBr}_2\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{CuCl}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_2\text{Cl}$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuCl}_2\text{Br}$ 。晶体材料更优选包括以下钙钛矿化合物或基本由以下钙钛矿化合物组成，该钙钛矿化合物选自 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{CuCl}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuCl}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuCl}_2\text{Br}$ 。

[0154] 在晶体材料包括钙钛矿的情况下，本发明的方法可解释为如下。用于制造钙钛矿化合物的方法可以包括使一价金属卤化物或有机卤化物（例如甲基碘化铵）与二价金属卤化物（例如碘化铅）反应。常常需要过量的一价金属卤化物/有机卤化物，例如3当量的一价金属卤化物/有机卤化物与1当量的金属卤化物。可以应用以下反应式。



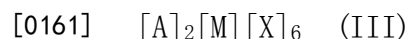
[0156] 这里，A是一价阳离子，B是二价金属阳离子，X是卤素阴离子。过量的卤素阴离子被认为以AX形式（例如通过蒸发）损失。在该方法中，A可以是有机阳离子，从而AX是有机卤化物。

[0157] 本发明人惊奇地发现，二价金属化合物可以通过包含牺牲阴离子进行优化，牺牲阴离子提高了包含过量一价阳离子的副产物的挥发性。因此，在应用于钙钛矿层制备时，本发明方法的示例反应式可以如下所示。



[0159] 这里，A是一价阳离子，B是二价金属阳离子，X是卤素阴离子，且Y是牺牲阴离子。 BY_2 是第一前体化合物。AX是第二前体化合物。所产生的第一挥发性化合物AY是挥发性化合物，因此能够容易地蒸发或分解成蒸发的产物。AY通常比AX更容易挥发。在该方法中，A可以是有机阳离子，从而AX是有机卤化物。

[0160] 晶体材料可以包括式(III)的六卤代金属酸盐：



[0162] 其中：

[0163] [A]是至少一种一价阳离子；

[0164] [M]是至少一种金属或类金属四价阳离子；以及

[0165] [X]是至少一种卤素阴离子。

[0166] [A]是至少一种一价阳离子；[M]是至少一种金属或类金属四价阳离子；且 X是至少一种卤素阴离子。在混合一价阳离子六卤代金属酸盐中，[A]是至少两种一价阳离子；[M]是至少一种金属或类金属四价阳离子（且[M]通常为单种金属或类金属四价阳离子）；且[X]是至少一种卤素阴离子（且[X]通常为单种卤素阴离子）。在混合金属六卤代金属酸盐中，[A]是至少一种一价阳离子（且[A]通常为单种一价阳离子）；[M]是至少两种金属或类金属四价阳离子（例如 Ge^{4+} 和 Sn^{4+} ）；且[X]是至少一种卤素阴离子（且[X]通常为单种卤素阴离子）。在混合卤素六卤代金属酸盐中，[A]是至少一种一价阳离子（且[A]通常为单种一价阳离子）；[M]是至少一种金属或类金属四价阳离子（且[M]通常为单种金属四价阳离子）；且[X]是至少两种卤素阴离子，例如 Br^- 和 Cl^- 。

[0167] [A]可以是选自任何合适的一价阳离子的至少一种一价阳离子，诸如上面关于钙钛矿描述的那些一价阳离子。[A]通常为选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 和一价有机阳离子的至少一种一价阳离子。一价有机阳离子是带一个正电荷的有机阳离子，例如可具有不大于 500g/mol 的分子量。例如，[A]可以是选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 和一价有机阳离子的一种阳离子。优选地，[A]是选自 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 和一价有机阳离子的至少一种一价阳离子。例如，[A]可以是选自 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 和一价有机阳离子的一种一价阳离子。在一个实施方式中，[A]可以是选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 和 NH_4^+ 的至少一种无机一价阳离子。例如，[A]可以是选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 和 NH_4^+ 的一种无机一价阳离子。在另一实施方式中，[A]可以是至少一种一价有机阳离子。例如，[A]可以是一种一价有机阳离子。[A]可以包括关于第二阳离子所述的一种或多种阳离子。

[0168] [A]优选为一种类型的阳离子，即六卤代金属酸盐是式 $\text{A}_2[\text{M}][\text{X}]_6$ 的化合物。[A]可以是选自 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ 和 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$ 的一种一价阳离子。优选地，[A]是选自 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ 和 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$ 的一种一价阳离子。在一个实施方式中，[A]是 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 。在另一实施方式中，[A]是 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ 。

[0169] [M]可以包括一种或多种任何合适的金属或类金属四价阳离子。金属包括元素周期表中第3族至第12族的元素以及Ga、In、Tl、Sn、Pb、Bi和Po。类金属包括Si、Ge、As、Sb和Te。例如，[M]可以是选自 Ti^{4+} 、 V^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Fe^{4+} 、 Co^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{4+} 、 Mo^{4+} 、 Ru^{4+} 、 Rh^{4+} 、 Pd^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Ta^{4+} 、 W^{4+} 、 Re^{4+} 、 Os^{4+} 、 Ir^{4+} 、 Pt^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Po^{4+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 和 Te^{4+} 的至少一种金属或类金属四价阳离子。[M]通常为选自 Pd^{4+} 、 W^{4+} 、 Re^{4+} 、 Os^{4+} 、 Ir^{4+} 、 Pt^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Ge^{4+} 和 Te^{4+} 的至少一种金属或类金属四价阳离子。例如，[M]可以是选自 Pd^{4+} 、 W^{4+} 、 Re^{4+} 、 Os^{4+} 、 Ir^{4+} 、 Pt^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Ge^{4+} 和 Te^{4+} 的单种金属或类金属四价阳离子。

[0170] [M]通常为选自 Sn^{4+} 、 Te^{4+} 、 Ge^{4+} 和 Re^{4+} 的至少一种金属或类金属四价阳离子。在一个实施方式中，[M]是选自 Pb^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Te^{4+} 、 Ge^{4+} 和 Re^{4+} 的至少一种金属或类金属四价阳离子。例如，[M]可以是选自 Pb^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Te^{4+} 和 Ge^{4+} 的至少一种金属或类金属四价阳离子。[M]优选为选自 Sn^{4+} 、 Te^{4+} 和 Ge^{4+} 的至少一种金属或类金属四价阳离子。如上所述，六卤代金属酸盐化合物可以是混合金属六卤代金属酸盐或单种金属六卤代金属酸盐。所述六卤代金属酸盐化合物优选为单种金属六卤代金属酸盐化合物。[M]更优选为选自 Sn^{4+} 、 Te^{4+} 和 Ge^{4+} 的单种金属或类金属四价阳离子。例如，[M]可以是单种金属或类金属四价阳离子， Te^{4+} 。例如，[M]可以是单

种金属或类金属四价阳离子, Ge^{4+} 。[M] 最优选为单种金属或类金属四价阳离子, Sn^{4+} 。

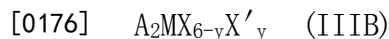
[0171] [X] 可以是至少一种卤素阴离子。因此, [X] 是选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的至少一种卤素阴离子。[X] 通常为选自 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的至少一种卤素阴离子。六卤代金属酸盐化合物可以是混合卤素六卤代金属酸盐或单种卤素六卤代金属酸盐。如果所述六卤代金属酸盐是混合的, 则 [X] 是选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的两种、三种或四种卤素阴离子。在混合卤素化合物中, [X] 通常为选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的两种卤素阴离子。

[0172] [A] 通常为一种一价阳离子, 且 [M] 通常为单种金属或类金属四价阳离子。因此, 晶体材料例如可包括式 (IIIA) 的六卤代金属酸盐化合物:



[0174] 其中: A 是一价阳离子; M 是金属或类金属四价阳离子; 且 [X] 是至少一种卤素阴离子。[X] 可以是选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的一种、两种或三种卤素阴离子, 并且优选为选自 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的一种、两种或三种卤素阴离子。在式 (IIIA) 中, [X] 优选为选自 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的一种或两种卤素阴离子。

[0175] 晶体材料例如可包括式 (IIIB) 的六卤代金属酸盐化合物, 或基本由式 (IIIB) 的六卤代金属酸盐化合物组成:



[0177] 其中: A 是一价阳离子 (即, 第二阳离子); M 是金属或类金属四价阳离子 (即, 第一阳离子); X 和 X' 各自独立地为 (不同的) 卤素阴离子 (即, 两种第二阴离子); 且 y 是 0 至 6。当 y 是 0 或 6 时, 六卤代金属酸盐化合物是单卤素化合物。当 y 是 0.01 至 5.99 时, 该化合物是混合卤素六卤代金属酸盐化合物。当该化合物是混合卤素化合物时, y 可为 0.05 至 5.95。例如, y 可为 1.00 至 5.00。

[0178] 六卤代金属酸盐化合物例如可以是 $\text{A}_2\text{SnF}_{6-y}\text{Cl}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnF}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnF}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnCl}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnCl}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnBr}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{TeF}_{6-y}\text{Cl}_y$ 、 $\text{A}_2\text{TeF}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{TeF}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{TeCl}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{TeCl}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{TeBr}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeF}_{6-y}\text{Cl}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeF}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeF}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeCl}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeCl}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeBr}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{ReF}_{6-y}\text{Cl}_y$ 、 $\text{A}_2\text{ReF}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{ReF}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{ReCl}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{ReCl}_{6-y}\text{I}_y$ 或 $\text{A}_2\text{ReBr}_{6-y}\text{I}_y$, 其中: A 是 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{NR}^2_4)^+$ 或 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)^+$, 其中, R^1 是 H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基或者取代或未取代的芳基, 且 R^2 是取代或未取代的 C_{1-10} 烷基; 且 y 是 0 至 6。任选地, y 为 0.01 至 5.99。如果六卤代金属酸盐化合物是混合卤素化合物时, 则 y 通常为 1.00 至 5.00。A 可以是如上所限定。例如, A 可以是 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)^+$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)^+$ 或 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2)^+$, 例如 Cs^+ 、 NH_4^+ 或 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ 。

[0179] 六卤代金属酸盐化合物通常可为 $\text{A}_2\text{SnF}_{6-y}\text{Cl}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnF}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnF}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnCl}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{SnCl}_{6-y}\text{I}_y$ 或 $\text{A}_2\text{SnBr}_{6-y}\text{I}_y$, 其中: A 是 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{NR}^2_4)^+$ 或 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)^+$, 或者 A 如本文所限定; 其中, R^1 是 H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基, 或者取代或未取代的芳基, 或者 R^1 如本文所限定; 且 R^2 是取代或未取代的 C_{1-10} 烷基, 或者 R^2 如本文所限定; 且 y 是 0 至 6 或者 y 如本文所限定。

[0180] 在另一实施方式中, 六卤代金属酸盐化合物为 $\text{A}_2\text{GeF}_{6-y}\text{Cl}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeF}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeF}_{6-y}\text{I}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeCl}_{6-y}\text{Br}_y$ 、 $\text{A}_2\text{GeCl}_{6-y}\text{I}_y$ 或 $\text{A}_2\text{GeBr}_{6-y}\text{I}_y$, 其中: A 是 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{NR}^2_4)^+$ 或 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)^+$, 或者 A 如本文所限定; 其中 R^1 是 H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基, 或者取代或未取代的芳基, 或者 R^1 如本文所限定; 且 R^2 是取代或未取代的 C_{1-10} 烷基, 或者 R^2 如本文所限定; 且 y

是0至6或者 y 如本文所限定。

[0181] 六卤代金属酸盐化合物例如可以是 $A_2TeF_{6-y}Cl_y$ 、 $A_2TeF_{6-y}Br_y$ 、 $A_2TeF_{6-y}I_y$ 、 $A_2TeCl_{6-y}Br_y$ 、 $A_2TeCl_{6-y}I_y$ 或 $A_2TeBr_{6-y}I_y$,其中:A是 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $(R^1NH_3)^+$ 、 $(NR^2_4)^+$ 或 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$,或者A如本文所限定;其中, R^1 是H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基,或者取代或未取代的芳基,或者 R^1 如本文所限定;且 R^2 是取代或未取代的 C_{1-10} 烷基,或者 R^2 如本文所限定;且 y 是0至6或者 y 如本文所限定。

[0182] y 常常是1.50至2.50。例如, y 可以是1.80至2.20。如下所述,当使用2 当量的 AX' 和1当量的 MX_4 来制备该化合物时,则可能得到上述范围。

[0183] 在一些实施方式中,所有离子都是一价阴离子。从而,晶体材料可包括式 (IV) 的六卤代金属酸盐化合物或基本由式 (IV) 的六卤代金属酸盐化合物组成

[0184] A_2MX_6 (IV)

[0185] 其中:A是一价阳离子;M是金属或类金属四价阳离子;且X是卤素阴离子。A、M和X可以如本文所限定。

[0186] 六卤代金属酸盐化合物可为 A_2SnF_6 、 A_2SnCl_6 、 A_2SnBr_6 、 A_2SnI_6 、 A_2TeF_6 、 A_2TeCl_6 、 A_2TeBr_6 、 A_2TeI_6 、 A_2GeF_6 、 A_2GeCl_6 、 A_2GeBr_6 、 A_2GeI_6 、 A_2ReF_6 、 A_2ReCl_6 、 A_2ReBr_6 或 A_2ReI_6 ,其中:A是 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $(R^1NH_3)^+$ 、 $(NR^2_4)^+$ 或 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$,其中, R^1 是H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基或者取代或未取代的芳基,且 R^2 是取代或未取代的 C_{1-10} 烷基。A可以如本文所限定。

[0187] 六卤代金属酸盐化合物优选为 Cs_2SnI_6 、 Cs_2SnBr_6 、 $Cs_2SnBr_{6-y}I_y$ 、 $Cs_2SnCl_{6-y}I_y$ 、 $Cs_2SnCl_{6-y}Br_y$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnI_6$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnBr_6$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnBr_{6-y}I_y$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnCl_{6-y}I_y$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnCl_{6-y}Br_y$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnI_6$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnBr_6$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnBr_{6-y}I_y$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnCl_{6-y}I_y$ 或 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnCl_{6-y}Br_y$,其中 y 是0.01至5.99。 y 可以如本文所限定。例如,六卤代金属酸盐化合物可以是 $(CH_3NH_3)_2SnI_6$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnBr_6$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnCl_6$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnI_6$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnBr_6$ 或 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnCl_6$ 。六卤代金属酸盐化合物可以是 Cs_2SnI_6 、 Cs_2SnBr_6 、 $Cs_2SnCl_{6-y}Br_y$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnI_6$ 、 $(CH_3NH_3)_2SnBr_6$ 或 $(H_2N-C(H)=NH_2)_2SnI_6$ 。

[0188] 在一个实施方式中,晶体材料包括式 (V) 的化合物,其可以例如是层状钙钛矿:

[0189] $[A]_2[B][X]_4$ (V)

[0190] 其中:

[0191] [A]是至少一种一价阳离子,其通常为有机阳离子;

[0192] [B]是至少一种金属或类金属阳离子,其通常为金属或类金属二价阳离子;以及

[0193] [X]是至少一种卤素阴离子。

[0194] 式 (V) 化合物中通常为至少一种有机阳离子的[A]可以如本文对于式 (II) 的钙钛矿所进一步限定。

[0195] 式 (V) 化合物中通常为至少一种金属或类金属二价阳离子的[B]可以如本文对于式 (II) 的钙钛矿所进一步限定。

[0196] 式 (V) 化合物中为至少一种卤素阴离子的[X]可以如本文对于式 (II) 的钙钛矿所进一步限定。

[0197] 第一挥发性化合物

[0198] 第一挥发性化合物可以蒸发或分解并促使形成晶体材料层。

[0199] 第一挥发性化合物常常具有在20℃下大于或等于500Pa的蒸气压或在 20℃下大于或等于500Pa的解离压。第一挥发性化合物可以例如具有在20℃下大于或等于1000Pa的蒸气压。例如, NH₄Ac (乙酸铵) 在20℃下的蒸气压为 1850Pa。可以在数据表中找到化合物的蒸气压。解离压被定义为由第一挥发性化合物分解(解离)所形成的一种或多种分解产物的蒸气压。例如, 对于铵化合物, 诸如可分解形成氨和乙酸的乙酸铵, 解离压可被测量为所产生的氨的蒸气压。

[0200] 第一挥发性化合物通常比甲基碘化铵更容易挥发。因此, 第一挥发性化合物常常在比甲基碘化铵更低的温度下蒸发或分解。可以通过热重分析, 例如通过测量损失5%质量时的温度来测量蒸发或分解。

[0201] 第一挥发性化合物通常具有小于或等于250℃的初始热分解温度, 所述初始热分解温度是损失5wt%重量时的温度。例如, 第一挥发性化合物可具有小于或等于200℃或小于或等于180℃的初始热分解温度(所述初始热分解温度是损失5wt%重量时的温度)。

[0202] 第一挥发性化合物通常为式AY的化合物, 其中, A是所述第二阳离子, 其中第二阳离子是 $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ 、 $(R^1R^2N=CR^3R^4)^+$ 、 $(R^1R^2N-C(R^5)=NR^3R^4)^+$ 或 $(R^1R^2N-C(NR^5R^6)=NR^3R^4)^+$, 且R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶中的每一个独立地为 H、取代或未取代的C₁₋₂₀烷基或者取代或未取代的芳基; 且Y是所述牺牲阴离子, 牺牲阴离子是式RCOO⁻、ROCOO⁻、RSO₃⁻、ROP(O)(OH)O⁻或RO⁻的阴离子, R是H、取代或未取代的C₁₋₁₀烷基、取代或未取代的C₂₋₁₀烯基、取代或未取代的C₂₋₁₀炔基、取代或未取代的C₃₋₁₀环烷基、取代或未取代的C₃₋₁₀杂环基或者取代或未取代的芳基。

[0203] 例如, 第一挥发性化合物可以是式AY的化合物, 其中, A是所述第二阳离子, 第二阳离子是 $(R^1NH_3)^+$ 、 $(NR^2_4)^+$ 或 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$, 其中, R¹是H或未取代的C₁₋₆烷基, 各个R²独立地为未取代的C₁₋₆烷基; 且Y是所述牺牲阴离子, 牺牲阴离子是式RCOO⁻的阴离子, 其中, R是H或未取代的C₁₋₆烷基。

[0204] 例如, 第一挥发性化合物可以是甲酸铵、乙酸铵、丙酸铵、丁酸铵、戊酸铵、己酸铵、苯甲酸铵、甲酸甲基铵、乙酸甲基铵、丙酸甲基铵、丁酸甲基铵、戊酸甲基铵、己酸甲基铵、苯甲酸甲基铵、甲酸乙基铵、乙酸乙基铵、丙酸乙基铵、丁酸乙基铵、戊酸乙基铵、己酸乙基铵或苯甲酸乙基铵。

[0205] 基板

[0206] 基板可以是任何合适的基板。例如, 基板可以是适于半导体器件的基板。

[0207] 基板通常包括第一电极材料的层。因此, 基板通常包括一个或多个第一电极。第一电极材料可以是任何合适的导电材料。合适的导电材料包括金属、透明导电氧化物、石墨和导电聚合物。可形成第一电极材料的金属的实例包括银、金、铜、铝、铂、钯或钨。第一电极材料通常包括透明导电氧化物或基本由透明导电氧化物组成。透明导电氧化物可选自氟掺杂的氧化锡(FTO)、氧化铟锡(ITO)或掺铝氧化锌(AZO), 且优选FTO。第一电极材料可形成单层或可进行图案化。

[0208] 基板通常包括n型半导体的层或p型半导体的层。n型半导体的层或p型半导体的层优选为致密层。致密层通常为没有开口孔隙率的层。n型半导体的层或p型半导体的层通常具有10nm至500nm的厚度。例如, 厚度可以是50nm 至200nm。

[0209] n型半导体可包括无机n型半导体或有机n型半导体。合适的无机n型半导体可以选自金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物、金属碲化物、钙钛矿、非晶Si、n型IV族半导体、n型

III-V族半导体、n型II-VI族半导体、n型I-VII族半导体、n型IV-VI族半导体、n型V-VI族半导体和n型II-V族半导体,它们中的任一种可以是掺杂的或未掺杂的。n型半导体通常选自金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物和金属碲化物。因此,n型半导体可为选自以下金属的氧化物的无机材料:钛、锡、锌、铋、钽、钨、铟、镓、铈、钪或镉,或者上述两种或更多种金属的混合物的氧化物。例如,n型半导体可以包括TiO₂、SnO₂、ZnO、Nb₂O₅、Ta₂O₅、WO₃、W₂O₅、In₂O₃、Ga₂O₃、Nd₂O₃、PbO或CdO。n型半导体优选包括TiO₂或基本由TiO₂组成。基板可包括二氧化钛的致密层。

[0210] p型半导体可优选包括无机p型半导体或有机p型半导体。p型半导体通常包括有机p型半导体。合适的p型半导体可选自聚合物空穴传输体或分子空穴传输体。p型半导体可包括螺-OMeTAD(2,2',7,7'-四(N,N-二对甲氧基苯胺)-9,9'-螺二芴)、P3HT(聚(3-己基噻吩))、PCPDTBT(聚[2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基[4,4-双(2-乙基己基)-4H-环戊二烯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基]])或PVK(聚(N-乙炔基吡唑))。p型半导体可包括碳纳米管。p型半导体通常选自螺-OMeTAD、P3HT、PCPDTBT和PVK。p型半导体优选为螺-OMeTAD。

[0211] 基板例如可包括第一电极材料的层和n型半导体的层。基板常常包括透明导电氧化物(例如FTO)的层,以及n型半导体(例如,TiO₂)的致密层。

[0212] 在一些实施方式中,基板包括多孔支架材料的层。

[0213] 多孔支架的层通常与n型半导体材料的层或p型半导体材料的层,例如n型半导体的致密层或p型半导体的致密层接触。支架材料通常为介孔材料或大孔材料。支架材料可有助于电荷从晶体材料传输至相邻区域。支架材料还可有助于在沉积期间形成晶体材料的层。在沉积之后,晶体材料通常渗入所述多孔支架材料。

[0214] 多孔支架材料通常包括介电材料或电荷传输材料。支架材料可以是介电支架材料。支架材料可以是电荷传输支架材料。多孔支架材料可以是电子传输材料或空穴传输支架材料。n型半导体是电子传输材料的实例。p型半导体是空穴传输支架材料的实例。多孔支架材料优选为介电支架材料或电子传输支架材料(例如n型支架材料)。

[0215] 多孔支架材料可为电荷传输支架材料(例如,诸如二氧化钛的电子传输材料,或者空穴传输材料),或者介电材料(诸如氧化铝)。本文所使用的术语“介电材料”是指电绝缘体或电流的极弱导体的材料。因此,术语介电体不包括诸如二氧化钛的半导体材料。本文所使用的术语介电体通常是指具有等于或大于4.0 eV带隙的材料(二氧化钛的带隙约为3.2eV)。技术人员当然能够容易地使用公知的方法,不需要过度的实验来测量材料的带隙。例如,可通过由材料构建光伏二极管或太阳能电池,并且确定光伏作用光谱来评估材料的带隙。由二极管开始产生光电流时的单色光子能量可作为材料的带隙;Barkhouse等人(Prog. Photovolt:Res. Appl. 2012;20:6-11)使用了这样的方法。本文所提及的材料的带隙是指通过该方法测得的带隙,即带隙通过记录由该材料构建的光伏二极管或太阳能电池的光伏作用谱及观察开始生成显著光电流时的单色光子能量来确定。

[0216] 所述多孔支架的层通常具有5nm至400nm的厚度。例如,所述多孔支架的层可具有10nm至50nm的厚度。

[0217] 所述基板例如可包括第一电极材料的层、n型半导体的层和介电支架材料的层。因此,所述基板可包括透明导电氧化物的层、TiO₂的致密层和Al₂O₃的多孔层。

[0218] 工艺条件

[0219] (第一前体化合物的量):(第二前体化合物的量)的比例通常为1:0.9至 1:6。因此,如果将1mol的第一前体化合物(例如乙酸铅)设置在基板上,则通常将0.9mol至6mol的第二前体化合物(例如甲基碘化铵)设置在基板上。常常,(第一前体化合物的量):(第二前体化合物的量)的比例通常为1:2至 1:4。如果晶体材料是钙钛矿,则(第一前体化合物):(第二前体化合物)的量比通常为约1:3,例如1:2.5至1:3.5。例如,对于每当量的第一前体化合物BY₂(例如如上所限定),可以存在2.5当量至3.5当量的第二前体化合物AX(例如如上所限定)。

[0220] 通常通过溶液处理来设置第一前体化合物和第二前体化合物。因此,通常将第一前体化合物和第二前体化合物设置在基板上包括将组合物设置在基板上,该组合物包括第一前体化合物、第二前体化合物和溶剂。

[0221] 溶剂可以是任何合适的溶剂。溶剂可以是极性溶剂或非极性溶剂。溶剂通常为极性溶剂。极性溶剂的实例包括水、醇类溶剂(诸如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和正丁醇)、醚类溶剂(诸如二甲醚、二乙醚和四氢呋喃)、酯类溶剂(诸如乙酸乙酯)、羧酸类溶剂(诸如甲酸和乙酸)、酮类溶剂(诸如丙酮)、酰胺类溶剂(诸如二甲基甲酰胺和二乙基甲酰胺)、胺类溶剂(诸如三乙胺)、腈类溶剂(诸如乙腈)、亚砷类溶剂(二甲基亚砷)和卤化溶剂(诸如二氯甲烷、氯仿和氯苯)。溶剂可选自极性质子溶剂。极性质子溶剂的实例包括水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、甲酸、乙酸。非极性溶剂的实例包括烷烃(诸如戊烷和己烷)、环烷烃(诸如环戊烷和环己烷)和芳烃(诸如苯、甲苯和二甲苯)。溶剂优选为极性溶剂。溶剂更优选为极性非质子溶剂。极性非质子溶剂的实例包括:酮溶剂(诸如丙酮)、酰胺溶剂(诸如二甲基甲酰胺和二乙基甲酰胺)、腈类溶剂(诸如乙腈)、亚砷类溶剂(二甲基亚砷)和卤化溶剂(诸如二氯甲烷、氯仿和氯苯)。例如,溶剂可以是二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)和 γ -丁内酯(GBL)中的一种或多种。优选地,溶剂是酰胺类溶剂,例如二甲基甲酰胺(DMF)。

[0222] 第一前体化合物和第二前体化合物的浓度比通常与上述量的比例相同。例如,对于(第一前体化合物):(第二前体化合物),在包含第一前体化合物(例如BY₂)、第二前体化合物(例如AX)和溶剂的组合物中的浓度比通常为1:0.9至1:6。(第一前体化合物):(第二前体化合物)的浓度比常常是1:2至1:4,例如1:2.5至1:3.5。

[0223] 在包含前体化合物和溶剂的组合物中前体化合物的最终浓度通常为10 wt%至60wt%。该浓度可以是30wt%至50wt%,例如约40wt%。

[0224] 包含第一前体化合物、第二前体化合物和溶剂的组合物可以通过任何合适的方法(例如溶液相沉积)设置在基板上。组合物可以通过凹版涂布、狭缝模具涂布、丝网印刷、喷墨印刷、刮刀涂布、喷涂或旋涂而设置在基板上。组合物常常通过旋涂进行设置。

[0225] 或者,第一前体化合物和第二前体化合物可以通过气相沉积(例如真空沉积)进行沉积。第一前体化合物和第二前体化合物可以通过由单一源或由两个单独的源(同时或循序)蒸镀而设置在基板上。

[0226] 在一些实施方式中,本发明的方法中使用的化合物(即第一前体化合物、第二前体化合物、任选的如本文限定的第三前体化合物,和任选的如本文所限定的辅助金属化合物)单独地或循序地设置在基板上。可以采用任何顺序的单独或循序设置。此外,每种特定的化合物(第一前体化合物、第二前体化合物、任选的第三前体化合物和任选的辅助金属化合物)中的每种特定的化合物)可以通过相同的方法或通过不同的方法设置在基板上。这些方法

对于每种化合物的设置可以独立地选自：溶液相沉积，例如凹版涂布、狭缝模具涂布、丝网印刷、喷墨印刷、刮刀涂布、喷涂或旋涂；和气相沉积，例如真空沉积。因此，在本发明方法的一个实施方式中，所述设置包括将第一前体化合物、第二前体化合物、任选的如本文所限定的第三前体化合物和任选的如本文所限定的辅助金属化合物同时、单独或以任何顺序循序地设置在基板上。所述化合物中的每一种可以通过对于每种化合物相同或不同的沉积方法设置在基板上，并且该沉积方法可以独立地选自：溶液相沉积，例如凹版涂布、狭缝模具涂布、丝网印刷、喷墨印刷、刮刀涂布、喷涂或旋涂；和气相沉积，例如真空沉积。在一个实施方式中，第一前体化合物和第二前体化合物中的一者通过溶液相沉积，例如通过凹版涂布、狭缝模具涂布、丝网印刷、喷墨印刷、刮刀涂布、喷涂或旋涂设置在基板上；而第一前体化合物和第二前体化合物中的另一者通过气相沉积，例如通过真空沉积而设置在基板上。在另一个实施方式中，第一前体化合物和第二前体化合物都通过溶液相沉积，例如通过凹版涂布、狭缝模具涂布、丝网印刷、喷墨印刷、刮刀涂布、喷涂或旋涂沉积在基板上。在另一个实施方式中，第一前体化合物和第二前体化合物都通过气相沉积，例如真空沉积而设置在基板上。

[0227] 本发明的方法通常还包括将所设置的第一前体化合物和第二前体化合物加热到50°C至200°C的温度或者在50°C至200°C的温度下加热。例如，可将所设置的第一前体化合物和第二前体化合物加热到60°C至150°C或者90°C至110°C的温度。通常将前体化合物加热45秒至2小时。常常将所设置的前体化合物加热2分钟至20分钟。

[0228] 由本发明的方法制造的晶体材料的层可以非常光滑。例如，晶体材料的层可以在15 μm ×15 μm 范围内具有小于或等于50nm的均方根表面粗糙度。均方根表面粗糙度常常在15 μm ×15 μm 范围内可以小于或等于25nm，或者小于或等于15nm。表面粗糙度可以通过原子力显微镜测得。

[0229] 由该方法制造的晶体材料的层的厚度可以是任何合适的值，该值通常可以在1nm至1mm范围内。例如，晶体材料的层可以具有大于或等于50nm的厚度。优选地，晶体材料的层具有大于或等于100nm，例如100nm至700nm的厚度。

[0230] 在一个优选的实施方式中，该方法包括：

[0231] (a) 在基板上设置包含溶剂、所述第一前体化合物和所述第二前体化合物的组合物；和

[0232] (b) 除去溶剂；

[0233] 其中：

[0234] 溶剂是极性非质子溶剂，

[0235] 第一前体化合物是乙酸铅(II)、甲酸铅(II)、丙酸铅(II)、甲酸锡(II)、乙酸锡(II)或丙酸锡(II)，优选乙酸铅(II)，并且

[0236] 第二前体化合物是(CH₃NH₃)F、(CH₃NH₃)Cl、(CH₃NH₃)Br、(CH₃NH₃)I、(CH₃CH₂NH₃)F、(CH₃CH₂NH₃)Cl、(CH₃CH₂NH₃)Br、(CH₃CH₂NH₃)I、(N(CH₃)₄)F、(N(CH₃)₄)Cl、(N(CH₃)₄)Br、(N(CH₃)₄)I、(H₂N-C(H)=NH₂)F、(H₂N-C(H)=NH₂)Cl、(H₂N-C(H)=NH₂)Br或(H₂N-C(H)=NH₂)I，优选(CH₃NH₃)I。

[0237] 通常通过例如在50°C至150°C的温度下加热所设置的组合物来除去溶剂。

[0238] 牺牲阳离子

[0239] 发明人惊奇地发现，通过添加牺牲阳离子(除牺牲阴离子之外)甚至可以进一步改

善本发明的方法。

[0240] 因此,在一个实施方式中,该方法包括在基板上设置:

[0241] 所述第一前体化合物;

[0242] 所述第二前体化合物;和

[0243] 包含牺牲阳离子的第三前体化合物,所述牺牲阳离子包含两个或更多个原子并且具有比第二阳离子更低的分子量。牺牲阳离子可以与牺牲阴离子一起形成第二挥发性化合物。牺牲阳离子可被称为Z。

[0244] 第一前体化合物、第二前体化合物、晶体材料、基板和使用第三前体化合物的方法的所有其他特征可以如上文对于仅使用第一前体化合物和第二前体化合物的方法所限定。

[0245] 牺牲阴离子和牺牲阳离子可以一起形成第二挥发性化合物。因此,化合物 Z_zY_y 是挥发性化合物,其中Z是牺牲阳离子,Y是牺牲阴离子,z和y是整数。本文所讨论的挥发性化合物是通过蒸发(无论是蒸发化合物本身还是蒸发化合物的分解产物)或通过分解而容易除去的那些化合物。

[0246] 通常,第二阳离子和牺牲阴离子确实一起形成第二挥发性化合物。因此,该方法可以还包括使牺牲阳离子和牺牲阴离子形成第二挥发性化合物,并从设置在基板上的组合物中除去第二挥发性化合物。通过使第二挥发性化合物蒸发、分解或者蒸发并分解,可以从设置在基板上的组合物中除去第二挥发性化合物。除去第二挥发性化合物可以包括加热基板或曝光设置在基板上的组合物。常常加热基板和/或组合物以除去第二挥发性化合物。第二挥发性化合物可以在不需要加热的情况下蒸发。

[0247] 第二挥发性化合物通常比由第二阳离子和第二阴离子组成的化合物更容易挥发。此外,第二挥发性化合物通常比第一挥发性化合物(即通常由第二阳离子和牺牲阴离子组成的化合物)更容易挥发。牺牲阳离子被选择为使第二挥发性化合物比第一挥发性化合物更容易挥发,例如这是由于牺牲阳离子具有比第二阳离子更低的分子量。

[0248] 容易测量一种化合物是否比另一种化合物更容易挥发。例如,可以进行热重分析,并且在较低温度下损失一定质量(例如5%质量)的化合物更容易挥发。第二挥发性化合物损失5%质量时(通过从室温例如20°C开始加热)的温度常常比第一挥发性化合物损失5%质量时(通过从室温例如20°C开始加热)的温度低10°C以上。例如,第二挥发性化合物损失5%质量时(通过从室温例如20°C开始加热)的温度可以比由第二阳离子和第二阳离子组成的化合物损失5%质量时(通过从室温例如20°C开始加热)的温度低35°C以上。例如,如果由第二阳离子和第二阴离子组成的化合物在200°C的温度下损失5%质量,则第二挥发性化合物通常在165°C或更低的温度下损失5%质量。

[0249] 在应用于钙钛矿层制备时,还使用第三前体化合物的本发明的方法的反应式的实例可以如下所示。

[0250] $AX+2ZX+BY_2 \rightarrow ABX_3+2ZY$

[0251] 这里,A是一价阳离子(即第二阳离子),B是金属阳离子(即第一阳离子),X是卤素阴离子,Y是牺牲阴离子,且Z是牺牲阳离子。第二挥发性化合物(ZY)比第一挥发性化合物(AZ)更容易挥发,这可以促使反应更快。A可以是有机阳离子。

[0252] 通常,第二前体化合物包括所述第二阳离子和第二阴离子(该第二阴离子是卤素

阴离子或硫族阴离子),而第三前体化合物包括所述牺牲阳离子和与第二前体化合物中的第二阴离子相同的卤素阴离子或硫族阴离子。第三前体化合物可以包括与第二阴离子不同的卤素阴离子或硫族阴离子,并且这能产生混合卤素晶体材料,例如混合卤素钙钛矿。

[0253] 牺牲阳离子通常为如本文所限定的阳离子。例如,牺牲阳离子可以是 $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4)^+$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{R}^5)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ 或 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{NR}^5\text{R}^6)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地为H、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基或者取代或未取代的芳基。

[0254] 牺牲阳离子优选具有比第二阳离子更低的分子量,因此 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 优选独立地为H、甲基或乙基。例如,如果第二阳离子是乙基铵根离子,则牺牲阳离子优选为甲基铵根离子或铵根离子。如果第二阳离子是甲基铵根离子,则牺牲阳离子优选为铵根离子。牺牲阳离子常常是铵根离子(NH_4^+)。

[0255] 第三前体化合物通常为 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 或 NH_4I 。例如,第三前体化合物可以是 NH_4Cl 、 NH_4Br 或 NH_4I 。

[0256] (第一前体化合物的量):(第二前体化合物的量):(第三前体化合物的量)的比例通常为1:0.9:1至1:3:4。因此,对于每当量的第一前体化合物(例如 BY_2),可以存在0.9当量至3当量的第二前体化合物(例如 AX)和1当量至4当量的第三前体化合物(例如 ZX)。该比例常常是1:0.9:1.5至1:1.1:2.5。

[0257] 第一前体化合物、第二前体化合物和第三前体化合物通常通过如上所述的溶液处理进行设置。例如,包含第一前体化合物、第二前体化合物和第三前体化合物和溶剂的组合物可以例如通过旋涂或例如通过凹版涂布、狭缝模具涂布、丝网印刷、喷墨印刷、刮刀涂布或喷涂进行设置。溶剂通常为极性非质子溶剂,例如上述那些溶剂(例如DMF)。组合物的浓度通常为前体化合物的10wt%至60wt%,或30wt%至50wt%。

[0258] 该方法的优选实施方式包括:

[0259] (a) 在基板上设置包含溶剂、所述第一前体化合物、所述第二前体化合物和所述第三前体化合物的组合物;以及

[0260] (b) 除去溶剂;

[0261] 其中:

[0262] 溶剂是极性非质子溶剂,

[0263] 第一前体化合物是乙酸铅(II)、甲酸铅(II)、丙酸铅(II)、甲酸锡(II)、乙酸锡(II)或丙酸锡(II),优选乙酸铅(II),

[0264] 第二前体化合物是 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{F}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{F}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{F}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Cl}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Br}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{I}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{F}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Cl}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Br}$ 或 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{I}$,优选 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{I}$,并且

[0265] 第三前体化合物是 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 或 NH_4I 。

[0266] 加热所设置的组合物的附加步骤可以如上所述来进行。

[0267] 辅助金属化合物

[0268] 在一些实施方式中,优选包括附加的辅助金属化合物。辅助金属化合物可用于降低该方法所需的牺牲阴离子的量,以避免过量的牺牲阴离子被捕获到所产生的层中。辅助金属化合物通常包括第一阳离子(例如金属二价阳离子)和第二阴离子(例如卤素阴离子)。

[0269] 因此,该方法可以还包括在基板上设置辅助金属化合物,该辅助金属化合物包括:

[0270] 辅助阳离子,辅助阳离子是与所述第一阳离子相同的阳离子;和

[0271] 辅助阴离子,辅助阴离子是与所述第二阴离子相同的阴离子。

[0272] 辅助阳离子可以是如上文中对于第一阳离子所限定。例如,辅助阳离子可以是金属或类金属阳离子。辅助阴离子可以是如上文中对于第二阴离子所限定。例如,辅助阴离子可以是卤素阴离子或硫族阴离子。

[0273] 辅助金属化合物优选为式 BX_2 或 MX_4 的化合物,其中,B是与所述第一阳离子中的金属或类金属二价阳离子(例如,如本文所限定)相同的所述辅助阳离子,M是与所述第一阳离子中的金属或类金属四价阳离子(例如,如本文所限定)相同的所述辅助阳离子,并且X是与所述第二阴离子中的卤素阴离子相同的所述辅助阴离子。辅助金属化合物常常是卤化铅(II)或卤化锡(II)。

[0274] 例如,第一前体化合物可以是乙酸铅(II)、甲酸铅(II)、丙酸铅(II)、甲酸锡(II)、乙酸锡(II)或丙酸锡(II),优选乙酸铅(II);第二前体化合物可以是 $(CH_3NH_3)F$ 、 $(CH_3NH_3)Cl$ 、 $(CH_3NH_3)Br$ 、 $(CH_3NH_3)I$ 、 $(CH_3CH_2NH_3)F$ 、 $(CH_3CH_2NH_3)Cl$ 、 $(CH_3CH_2NH_3)Br$ 、 $(CH_3CH_2NH_3)I$ 、 $(N(CH_3)_4)F$ 、 $(N(CH_3)_4)Cl$ 、 $(N(CH_3)_4)Br$ 、 $(N(CH_3)_4)I$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)F$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)Cl$ 、 $(H_2N-C(H)=NH_2)Br$ 或 $(H_2N-C(H)=NH_2)I$,优选 $(CH_3NH_3)I$;并且辅助金属化合物可以是氟化铅(II)、氯化铅(II)、溴化铅(II)、碘化铅(II)、氟化锡(II)、氯化锡(II)、溴化锡(II)或碘化锡(II)。上述化合物可以分别是乙酸铅(II)、甲基碘化铵和碘化铅(II)。(第一前体化合物的量:辅助金属化合物的量)的比例可以是1:99至99:1。该量的比例常常是例如1:50至50:1,或例如1:10至10:1。该量的比例通常为1:2至2:1。也可以存在辅助金属化合物以及第三前体化合物(例如,在反应 $2MAI+0.5PbI_2+0.5PbAc_2 \rightarrow MAPbI_3+MAAc$ 中)。

[0275] 层

[0276] 本发明还提供了一种通过本发明的方法来获得的晶体材料的层。

[0277] 制造半导体器件的方法

[0278] 本发明还提供了一种用于制造半导体器件的方法,所述半导体器件包括晶体材料的层,所述方法包括通过本发明的方法来制造所述晶体材料的层。

[0279] 该方法通常进一步包括:在晶体材料的层上设置p型半导体的层或n型半导体的层。常常,该方法通常包括在晶体材料的层上设置p型半导体的层。n型半导体或p型半导体可以如本文所限定。例如,p型半导体可以是有机p型半导体。合适的p型半导体可选自聚合物空穴传输体或分子空穴传输体。p型半导体优选为螺-OMeTAD。通常通过溶液处理,例如通过设置含溶剂和n型或p型半导体的组合物,将p型半导体的层或n型半导体的层设置在晶体材料的层上。溶剂可选自极性溶剂,例如氯苯或乙腈。p型半导体的层或n型半导体的层厚度通常为50nm至500nm。

[0280] 该方法通常进一步包括在p型半导体的层或n型半导体的层上设置第二电极材料的层。该第二电极材料可如上文针对第一电极材料所限定。第二电极材料通常包括金属或基本由金属组成。可包括在第二电极材料中或基本组成该第二电极材料的金属的实例包括银、金、铜、铝、铂、钯或钨。第二电极可通过真空蒸发进行设置。第二电极材料的层厚度通常为5nm至100nm。

[0281] 半导体器件的实例包括光伏器件、太阳能电池、光检测器、光电二极管、光敏元件、

显色器件、晶体管、光敏晶体管、光电晶体管、固态三极管、电池、电池电极、电容器、超级电容器、发光器件或发光二极管。

[0282] 半导体器件通常为光电器件。光电器件的实例包括光伏器件、光电二极管（包括太阳能电池）、光电晶体管、光电倍增管、光敏电阻器和发光器件。半导体器件优选为光伏器件。

[0283] 本发明还提供了一种能够通过本发明的制造半导体器件的方法获得的半导体器件。

[0284] 本发明的光伏器件可包括以下次序的下列层：

[0285] I. 如本文所限定的第一电极材料的层；

[0286] II. 如本文所限定的n型半导体的层；

[0287] III. 任选地，如本文所限定的多孔支架材料的层；

[0288] IV. 如本文所限定的晶体材料的层；

[0289] V. 如本文所限定的p型半导体的层；和

[0290] VI. 如本文所限定的第二电极材料的层。

[0291] 本发明的光伏器件可包括以下次序的下列层：

[0292] I. 透明导电氧化物（优选FTO）的层；

[0293] II. 如本文所限定的n型半导体（优选TiO₂）的致密层；

[0294] III. 任选地，如本文所限定的多孔支架材料（优选Al₂O₃或TiO₂）的层；

[0295] IV. 如本文所限定的晶体材料的层；

[0296] V. 如本文所限定的p型半导体（优选螺-OMeTAD）的层；和

[0297] VI. 第二电极材料（包括金或银）的层。

[0298] 第一电极材料的层可具有100nm至700nm，例如100nm至400nm的厚度。第二电极材料的层可具有10nm至500nm，例如50nm至200nm或10nm至50nm的厚度。n型半导体的层可具有50nm至500nm的厚度。p型半导体的层可具有50nm至500nm的厚度。

[0299] 组合物

[0300] 本发明还提供了用于形成晶体材料的层的组合物。因此，本发明提供了一种组合物，包括：

[0301] (a) 溶剂；

[0302] (b) NH₄X；

[0303] (c) AX；和

[0304] (d) BY₂或MY₄；

[0305] 其中：

[0306] 各个X独立地为I⁻、Br⁻、Cl⁻或F⁻；

[0307] A是Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、(NR¹)₄⁺或(H₂N-C(R¹)=NH₂)⁺，其中，各个R¹独立地选自H和未取代的C₁₋₆烷基；

[0308] B是Cu²⁺、Pb²⁺、Ge²⁺、Sn²⁺、Fe²⁺或Zn²⁺；

[0309] M是Sn⁴⁺、Pb⁴⁺、Ge⁴⁺或Te⁴⁺；并且

[0310] Y是式RCOO⁻或NO₃⁻的阴离子，其中，R是H或未取代的C₁₋₆烷基。溶剂可以是如上所述的。例如，溶剂可以是极性非质子溶剂，诸如二甲基甲酰胺。

[0311] A常常是 $(R^1NH_3)^+$ 、 $(NR^2_4)^+$ 或 $(H_2N-C(R^1)=NH_2)^+$,其中, R^1 是未取代的 C_{1-6} 烷基,且各个 R^2 独立地为未取代的 C_{1-6} 烷基。B例如可以是 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 或 Sn^{2+} 。M通常为 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Ge^{4+} 或 Te^{4+} 。Y常常是式 $RCOO^-$ 的阴离子,其中,R是H或未取代的 C_{1-6} 烷基。

[0312] 该组合物常常包括大于或等于95wt%的组分(a)至(d)。该组合物可以基本由这些组分组成。

[0313] 各个X可以独立地为 I^- 、 Br^- 或 Cl^- 。A通常为 $(R^1NH_3)^+$,其中, R^1 是未取代的 C_{1-6} 烷基。B通常为 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} 。M通常为 Sn^{4+} 或 Pb^{4+} 。Y通常为甲酸根离子或乙酸根离子。

[0314] 例如,该组合物可以包括:

[0315] (a) 溶剂;

[0316] (b) NH_4X ;

[0317] (c) CH_3NH_3X ; 和

[0318] (d) $PbAc_2$ 或 $SnAc_2$;

[0319] 其中:

[0320] 各个X独立地为 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 F^- ,优选 I^- 。

[0321] (d)的量:(c)的量的比例通常为1:0.9:1至1:3:4,优选1:0.9:1.5至1:1.1:2.5。

[0322] 现将通过以下实施例对本发明进行进一步描述。

[0323] 实施例

[0324] 实施例1:牺牲阴离子

[0325] 方法

[0326] 钙钛矿前体制备

[0327] 通过在室温下使乙醇中33wt%的甲胺(Sigma-Aldrich)与水中57wt%的氢碘酸(HI)(Sigma-Aldrich)反应来制备甲基碘化铵(MAI)。在搅拌下滴加HI。在 $100^\circ C$ 下干燥时,形成白色粉末,使其在真空烘箱中干燥过夜并在使用前用乙醇纯化。为了形成钙钛矿前体溶液,使MAI和 PbX_2 ($X=Ac, Cl, I$,其中Ac是乙酸根离子 H_3CCOO^-)以3:1的摩尔比溶解在无水N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,最终的钙钛矿前体浓度为 $\sim 40wt\%$ 。

[0328] 基板制备

[0329] 依次用2%的豪曼(hallmanex)洗涤剂、丙酮、2-丙醇和氧等离子体清洗用于光致发光(PL)测量的玻璃基板。在氟掺杂氧化锡(FTO)镀膜玻璃(皮尔金顿, $7\Omega\text{cm}^{-1}$)上制造器件。最初通过用2M HCl和锌粉蚀刻FTO来从阳极接触之下的区域除去FTO,以防止在接触测量针时分流。然后如上所述对基板进行清洗和等离子体蚀刻。通过旋涂异丙醇钛在乙醇中的弱酸性溶液来设置致密 TiO_2 的空穴阻挡层,并使其在 $500^\circ C$ 下退火30分钟。以2000rpm旋涂60秒。

[0330] 钙钛矿沉积

[0331] 为了形成用于光谱测量的钙钛矿层,在手套箱中以1500rpm将非化学计量的前体旋涂在基板上。钙钛矿溶液的浓度为20wt%。在旋涂之后,使由 $PbAc_2$ 制成、由 $PbCl_2$ 制成和由 PbI_2 制成的钙钛矿的膜在空气中分别在 $100^\circ C$ 下退火5分钟、在 $100^\circ C$ 下退火45分钟和在 $150^\circ C$ 下退火40分钟。然后,按照以下条件通过旋涂氯苯溶液来在空气中沉积顶部猝灭剂:10mg/ml的聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA;Sigma-Aldrich)和30mg/ml的苯基-C61-丁酸甲酯

(PCBM; Solenne BV) 均以1000rpm旋涂,且48mM的2,2',7,7'-四(N,N-二对甲氧基苯胺)-9,9'-螺二芴(螺-OMeTAD; Borun化学有限公司)以2000rpm旋涂。

[0332] 器件构造

[0333] 对于器件,通过在氮气填充的手套箱中以2000rpm旋涂40wt%的前体溶液来制备钙钛矿层。在旋涂之后,在手套箱中使膜在室温下干燥30分钟。此后,使由PbAc₂制成、由PbCl₂制成和由PbI₂制成的钙钛矿的膜分别在100℃下退火5分钟、在100℃下退火2小时和在150℃下退火40分钟。然后,由含有添加剂双(三氟甲磺酰基)亚胺锂和4-叔丁基吡啶的66mM的氯苯溶液沉积螺-OMeTAD空穴传输层。然后使器件在空气中放置过夜。最后,在 $\sim 10^{-6}$ 托的真空下以约0.1nm/s的速率热蒸镀120nm银电极,以完成器件。

[0334] 表征

[0335] SEM:使用场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4300)获得SEM图像。使用Veeco Dektak 150表面轮廓仪测量样品厚度。

[0336] XRD:使用X射线衍射仪(Panalytical X'Pert Pro)由沉积在致密TiO₂镀膜FTO玻璃上的钙钛矿样品获得2 θ 扫描。

[0337] AFM:使用ThermoMicroscope M5以非接触模式并且以256 \times 256数据点的分辨率在15 μ m \times 15 μ m范围内扫描来获得AFM图像。表面粗糙度测量为在扫描区域内的均方根粗糙度。

[0338] UV-Vis:在具有积分球附件的Carry 300Bio(Agilent科技公司)上测量致密TiO₂镀膜FTO玻璃上的钙钛矿膜的吸光度。为了减小样品方差,对于每组,确定至少3个样品,并且提供所有光谱的平均值。

[0339] 元素分析:使用与器件制造相同的旋涂和退火条件在正常玻璃上制备样品。然后,在手套箱中小心地从基板上刮下钙钛矿膜。对于每种铅前体,收集30mg钙钛矿粉末。为了测定氯离子的浓度,精确称量15mg的样品,并将其固定地填充到具有氧气的烧瓶中。然后,点燃样品,并使用AgNO₃(0.1 μ mol/ μ L,每次注入1 μ L,或对应于30ppm分辨率)在燃烧瓶中直接滴定燃烧产物。

[0340] 热重分析(TGA):在流速为20cc/min的氮气气氛中用热重分析仪TAQ500记录MAX(X=Cl、I、Ac)的热分解曲线。以10℃/min的加热速率使温度从25℃变化到600℃。

[0341] PDS测量:按照与我们制备太阳能电池相同的步骤,对致密TiO₂层上生长的钙钛矿薄膜进行光热偏转光谱(PDS)测量。对于这种特定的测量,使用石英而不使用FTO镀膜玻璃以使由基板造成的光吸收最小化。在测量期间,使样品保持在填充有惰性液体(诸如来自3M公司的Fluorinert FC-72)的气密密封的石英比色皿,惰性液体充当具有高温依赖性折射率的偏转介质。用与样品平面垂直的调制单色光束从石英侧激发钙钛矿膜。通过光支持MKII 100W氙弧源(Light Support MKII 100W Xenon arc source)与CVI DK240单色器的组合来产生调制单色光束。用Qioptiq 670nm的光纤耦合二极管激光器产生横向探测束,并使其尽可能靠近钙钛矿膜表面地通过。使用差分放大的象限光电二极管和斯坦福研究SR830(Stanford Research SR830)锁定放大器来测量束偏转。

[0342] 光致发光:PL样品由在玻璃上制备钙钛矿组成并用惰性聚合物聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)密封。使用时间分辨单光子计数装置(FluoTime 300, PicoQuant GmbH)获得PL光谱。使用脉冲持续时间为117ps、能量密度为 $\sim 0.03\mu$ J/cm²/脉冲且重复率为10MHz的507nm激光头(LDH-P-C-510, PicoQuant GmbH)对样品进行光激发。

[0343] 广角X射线散射 (WAXS): 在康奈尔高能同步辐射源 (CHESS) 下旋涂样品, 并在D1束线下将其装载到定制温控掠射台上, 典型的转移时间为2-5分钟。使用Pilatus 300K高速像素阵列检测器 (487×619像素, 172 μm /像素分辨率, 距离样品的距离为93mm) 收集图像。X射线波长为0.1155nm, 且入射束角为约0.5°, 远高于基板临界角。典型的曝光时间小于1秒。在每次曝光后移动样品以避免束损伤, 并且在12-16个不同位置处收集给定样品的总光谱。在别处充分描述了从WAXS数据中提取膜的转化部分(x)。简而言之, 完全钙钛矿形成的点被认为是由前体结构产生的峰消失的时间点; 这个时间被指定为 t_1 ; x 则被认为是(110)峰强度相对于 t_1 时的(110)峰强度的比率。

[0344] 阻抗: 使用发出627nm光的强大LED阵列 (在700mA驱动电流下最大输出功率为306流明) 照射太阳能电池, 在开路条件下进行电化学阻抗 (EIS) 测量。通过由LED驱动器控制二极管的电流来调节光强度; 使用Si对照光电二极管预先校准该LED。使用掩模将太阳能电池的照射面积设定为0.0625 cm^2 。通过使用电化学工作站 (Autolab PGSTAT302N, Ecochemie) 及其内置的频率响应分析仪 (FRA2) 使频率从100KHz改变到10mHz (电压扰动的幅度: 15mV RMS) 来记录光谱。使用NOVA软件拟合所记录的光谱。

[0345] 太阳能电池表征: 在由Abet Class AAB sun 2000模拟器产生的100 mWcm^{-2} 辐照度的模拟AM1.5阳光下测量 (2400Series SourceMeter, Keithley Instruments) 器件的电流密度-电压 (JV) 曲线, 其中用NREL校准的KG5滤光的Si对照电池校准强度。计算不匹配因子使小于1%。用金属孔掩蔽太阳能电池以界定出有效面积, 通常为0.0625 cm^2 (对于各个掩模单独测量), 在不透光的样品架中测量, 以使任何边缘效应最小化并确保对照电池和测试电池在测量期间位于太阳模拟器下的同一点。

[0346] 结果

[0347] 在N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中以3:1 (按量) 混合MAI:PbX₂ (其中X 是I、Cl或Ac (参见方法)), 来制备不同的钙钛矿前体溶液。通过在手套箱中一步旋涂不同的钙钛矿前体, 在FTO/c-TiO₂基板上制造膜。在旋涂后, 在手套箱中使由PbCl₂或PbAc₂前体溶液制成的钙钛矿膜在100°C下退火。然而, 注意到, 即使在12小时退火之后, 在100°C下也没有由PbI₂前体溶液形成钙钛矿, 因此将退火温度升高到150°C以加速钙钛矿膜形成从而达到可行的实验室时间范围。对于每种前体分别优化退火时间以实现最佳器件性能 (参见方法)。

[0348] 层特性

[0349] 图1示出了由三种不同的铅前体沉积在FTO/c-TiO₂基板上的钙钛矿膜的X射线衍射光谱。用*标记的峰归属于氟掺杂氧化锡 (FTO) 基板, 用#标记的峰归属于PbI₂杂质, 而其他峰归属于晶胞参数为 $\mathbf{a}=\mathbf{b}=8.85\text{\AA}$ 且 $\mathbf{c}=12.64\text{\AA}$ 的四方钙钛矿晶格的标记反射, 与关于MAPbI₃的先前报道非常一致。由图1所示的XRD谱可知, 用不同前体制造的材料在退火后显示出相同晶体结构的MAPbI₃, 这表明最终的钙钛矿相同。

[0350] 通过Scherrer方程, 由PbI₂制成、由PbCl₂制成和由PbAc₂制成的钙钛矿的晶体尺寸分别被估算为305±65nm、大于500nm (大于机器分辨率) 和135±45 nm。这些值基于钙钛矿为球形晶体的假设。在样品中, 由于膜厚度限制, 我们预期与基板平行的晶体方向比垂直方向大得多, 这意味着用Scherrer方程对晶体尺寸估计不足。然而, 考虑到所有样品具有类似的膜厚度 (如图6所示), 所报告的趋势仍可被认为是有效的。

[0351] 为了理解使用不同铅前体形成钙钛矿晶体的演化, 进行原位广角X射线散射

(WAXS)。图2示出了所有三种体系的原位WAXS数据。由(a) PbAc₂制成、由(b) PbCl₂制成和由(c) PbI₂制成的膜的2D散射图像。用“X”标记的2个环来自于TiO₂基板,水平线是检测器光束。(d) PbAc₂(虚线)、PbCl₂(实线)和PbI₂(点线)在10nm⁻¹(q矢量)处的(110)峰的方位线扫描。(e)关于顶部横坐标绘制的PbAc₂和关于底部横坐标绘制的PbCl₂/PbI₂的所有三种样品的x(t)图,插图示出了在t₁后时间归一化的x(t)(在本文中限定了x(t)和t₁)。(f)(110)反射的绝对峰强度,线的类型和轴与(e)相同。

[0352] 平均转化分数x来源于原始数据,并且在图2e中被绘制成关于时间的函数。从该数据可以清楚地看出,在相同温度(100℃)下,使用PbAc₂前体的钙钛矿形成速率比由PbCl₂制备的钙钛矿形成速率快。先前的研究已经证明,钙钛矿形成是热活化现象,因为基于PbCl₂的膜在130℃下以~8至10分钟的演化时间退火;并且可推断,在150℃下PbCl₂将比PbI₂更快。在上述观察的基础上,完全形成钙钛矿的演化的相对速率:PbAc₂>>PbCl₂>PbI₂。2D WAXS图像(图2a至图2c)和在(110)峰位置处拍摄的径向1D线扫描(图2d)示出了:PbAc₂的较快过程使得材料具有较小的晶粒和较弱的晶体取向,正如所预期的,这是由于结晶速率更快。

[0353] 即使在形成钙钛矿晶体之后,也继续进行原位WAX测量,以研究退火对晶体粗化和结构稳定性的影响。在x(t)首先等于1的时间点t₁之后,x(t)的变化是由于在9nm⁻¹处出现PbI₂峰,报导的分解产物。图2e中的插图示出了这个时间段的扩展图,其中时间轴归一化为结晶时间,使得在x(t)=1时在第一时间点处t=1;从该数据可以清楚地看出,相对于它们的结晶时间,PbAc₂膜在分解方面更稳定。

[0354] 在所使用的实验设置中,合理地假定样品体积不变化并且是适当的集合体,即散射强度随时间的变化不是由于膜体积或形态的局部变化。在这种假设下,绝对散射强度(仅针对入射束通量归一化)可被视为没有材料变化伴随的晶体形态变化的指标。图2示出了从在x(t)=1时向前的时间点的所有三个体系的(110)峰值的绝对强度的曲线图。PbI₂膜和PbCl₂膜示出了在完全转化成钙钛矿后立即开始分解,即当钙钛矿形成时没有粗化。PbAc₂膜的散射强度的时间演化具有两个明显的区别:首先,在钙钛矿完全形成之后绝对强度继续升高,这表明发生了一些粗化,其次,强度保持非常接近其最大值,这提供了较慢分解的另一证据。

[0355] 前体混合物转化成钙钛矿的转化过程通常由下式表示:



[0357] 上述反应通常涉及溶剂的蒸发、副产物(CH₃NH₃X)的升华/蒸发、晶体成核和生长等。如WAXS研究所示,由PbAc₂前体制备的钙钛矿的退火时间比由PbCl₂和PbI₂前体制备的钙钛矿的退火时间短得多,这可能与在钙钛矿膜形成期间副产物能被容易除去相关。为了证实这一假设,记录了副产物CH₃NH₃X(X=Cl、I、Ac)的热重量分析(TGA)曲线。如图16所示,CH₃NH₃Ac、CH₃NH₃Cl和CH₃NH₃I的初始分解温度(95wt%的T)分别为97.4℃、226.7℃和245.0℃,这与衍生物重量损失/温度的趋势T_d(CH₃NH₃Ac) < T_d(CH₃NH₃Cl) < T_d(CH₃NH₃I)一致。这表明:在所采用的处理温度范围内,CH₃NH₃Ac是热不稳定的,并且比CH₃NH₃Cl和CH₃NH₃I更容易除去。因此,在相同的退火温度下,PbAc₂的成核密度比其他两种的成核密度高得多,倾向于在短的时间范围(1分钟至2分钟)内形成大量相对较小的晶体并完全覆盖基板。而对于PbCl₂和PbI₂路线,MACl和MAI是更热稳定的,并且需要长的退火时间来除去。在这种情况下,成核密度较低并且倾向于形成大晶体。因此,经常观察到多孔膜。

[0358] 光学性能

[0359] 图3示出了用不同铅源合成的钙钛矿的吸收和光致发光(PL)光谱。对于所有样品,在约775nm处观察到合理相似的吸收边缘和尖锐的PL光谱,这证实了所报导的MAPbI₃钙钛矿的光学带隙(E_g)为~1.60eV。PbI₂和PbAc₂的PL光谱相对于PbCl₂制备的钙钛矿略微蓝移,其中移动的幅度与观察到的晶体尺寸成相反关系。

[0360] 光热偏转光谱(PDS)用于测量接近具有高灵敏度的带边缘的钙钛矿膜的光吸收。图4示出了通过PDS测定的由不同铅前体制备的CH₃NH₃PbI₃的吸收曲线。带隙之下的吸收尾部的程度与材料内的无序程度相关,其可能即源于构成材料的离子的热波动,也源于晶体结构的缺陷。事实上,几项最近建模工作报道了:CH₃NH₃PbI₃钙钛矿晶体内的缺陷会导致在距带的延伸态几百meV的范围内的局域态,这将被检测为Urbach尾部的变宽。就Urbach能量“E_u”而言,假设相同水平的热无序,Urbach尾部的指数部分的斜率给出了关于这些缺陷的浓度的估计。由PbCl₂前体制备、由PbAc₂前体制备和由PbI₂前体制备的样品的估计Urbach能量分别为14meV、14.4meV和16meV。这些值表明:在测量误差内,与PbCl₂和PbAc₂相比,PbI₂具有更高水平的无序。

[0361] 形态

[0362] 如图5所示,由PbAc₂前体制成的钙钛矿膜具有在基板(a、b)上几乎全表面覆盖的特性,且大量的晶粒尺寸大到微尺度(c)。然而,由PbCl₂(d、e)制成和由PbI₂(g、h)制成的钙钛矿膜是高度多孔的,并且晶界是不能分辨的(f、i)。

[0363] 图6示出了由铅前体PbAc₂(d)制成、由铅前体PbCl₂(e)制成和由铅前体PbI₂(f)制成的全部器件的横截面SEM图像。从横截面SEM图像来看,与由PbCl₂(e)制成的钙钛矿膜和由PbI₂(f)制成的钙钛矿膜(它们示出了波动性质)相比,由PbAc₂前体制成的钙钛矿膜是平坦的(d)。

[0364] 图7示出了由三种不同的铅前体PbCl₂(a)、PbI₂(b)、PbAc₂(c)通过旋涂沉积在FTO/c-TiO₂基板上的钙钛矿膜以及基于PbCl₂(d)的气相沉积膜的原子力显微镜(AFM)图像。通过AFM对由PbCl₂(图7a)制成、由PbI₂(图7b)制成和由PbAc₂(图7c)制成的钙钛矿膜的表面粗糙度进行测量,并且进行计算,在15μm×15μm范围内分别为62.4nm、52.2nm和12.3nm。

[0365] 图8示出了由三种不同的铅前体PbCl₂(a)、PbI₂(b)、PbAc₂(c)通过旋涂沉积在FTO/c-TiO₂基板上的钙钛矿膜以及基于PbCl₂(d)的气相沉积膜的AFM图像。比例尺为4μm。在PbCl₂和PbI₂中的针孔的实例被圈出,而在PbAc₂的扫描中明显不存在针孔。每次扫描的线段(e)和在平均高度H_{Av}附近的高度分布(f)示出了PbAc₂膜特别光滑。如在AFM线段(图8e)和高度分布分析(图8f)中清楚显示的,与基于PbCl₂和PbI₂的其他溶液处理的膜相比,由PbAc₂制造的膜的粗糙度小很多。还值得注意的是,观察到,与PbCl₂和PbI₂相比,PbAc₂缺乏针孔。通过选择用于铅前体的牺牲阴离子,溶液处理的钙钛矿膜的光滑度可与基于PbCl₂(16.2nm)或PbI₂(23.2nm)的气相沉积膜的光滑度相媲美甚至优于它们的光滑度。

[0366] 器件性能

[0367] 图9至图12示出了使用PbCl₂、PbI₂或PbAc₂通过上述方法制造的平面异质结器件的器件特性。图9比较了在优化条件下由三种铅前体中的每一种制备的器件的性能。

[0368] 示出了由PbCl₂(图10)制成、由PbI₂(图11)制成和由PbAc₂(图12)制成的钙钛矿膜的退火时间依赖性。注意到,在100℃下PbI₂前体溶液没有形成钙钛矿,并且将退火温度升

高到150℃。为了获得最佳的器件性能,由PbCl₂前体溶液制成和PbI₂前体溶液制成的钙钛矿膜分别需要退火2小时和40分钟。然而,由PbAc₂制成的钙钛矿膜的退火时间(5分钟)短得多,这节省了器件制造的时间和能量。由PbCl₂(图10)、PbI₂(图11)和PbAc₂(图12)制成的钙钛矿在优化退火时间下的典型平均器件效率分别为12.0%、9.3%和14.0%。比已知的前体(诸如PbI₂和PbCl₂)相比,使用PbAc₂作为前体明显实现更好的器件性能。器件的V_{oc}为PbCl₂<PbI₂<PbAc₂次序,这能够通过由于多孔钙钛矿膜具有TiO₂致密层的螺-OMeTAD的分流路径增加来解释。该结果与SEM 图像(图5和图6)中观察到的结果一致。

[0369] 图13示出了在空气中在模拟AM 1.5G (100mW/cm²) 太阳辐射下基于 PbAc₂的器件的最佳J-V曲线(表1中的特性),这表现出杰出的性能:从FB (全偏压)到SC(短路)扫描,J_{sc}=21.7mA/cm²,V_{oc}=0.97V,填充因子(FF) =0.72,且PCE=15.2%;同时从SC到FB扫描,J_{sc}=21.7mA/cm²,V_{oc}=0.87 V,填充因子(FF) =0.65,且PCE=12.3%,到目前为止,是基于具有平面结构的CH₃NH₃PbI₃的最高效率。

表 1: 图 9 所示的器件的 J-V 特性

[0370]

	J _{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	V _{oc} (V)	FF
FB-SC	21.7	15.2	0.97	0.72
SC-FB	21.7	12.3	0.78	0.65

[0371] 图14示出了相同电池的功率输出(对于保持接近0.68V正向偏压的相同电池,光电流密度和功率转换效率关于时间的函数)。

[0372] 为了进一步理解在使用PbAc₂作为铅源以形成CH₃NH₃PbI₃钙钛矿时V_{oc}的提高,在接近开路同时在照明下进行EIS实验。光谱(这里未示出)表现出两个半圆,表示在钙钛矿/TiO₂或螺界面处高频率的电荷转移总是伴随有归因于复合的低频特征。

[0373] 在将数据拟合到模型之后,我们确定了电荷复合电阻(R_{rec})并且绘制相对 V_{oc}的R_{rec}图(图15)。人们可以容易地观察到,在将乙酸铅用于溶液中时,严重抑制了复合(即R_{rec}显著升高),与在我们的太阳能电池中观察到的V_{oc}值增加完全一致。然而,当使用PbI₂或PbCl₂作为铅源时,在基于三碘化铅的钙钛矿基器件的情况下没有观察到显著差异。这些结果也与由各个太阳能电池产生的光电压高度相关。当铅源变化时,V_{oc}的变化可以与不同的膜形态良好相关。例如,前文已经讨论了由PbAc₂促使的快速膜形成如何产生更致密的膜,产生更好的表面覆盖,从而防止太阳能电池进行空穴传输材料和电子收集层(c-TiO₂)之间的复合。

[0374] 实施例2:牺牲阴离子和牺牲阳离子

[0375] 除了在金属盐组分中具有牺牲阴离子以能够在较低温度下结晶之外,一些第二阳离子(通常为甲基卤化铵铅钙钛矿的甲基铵根离子)也可在前体溶液中被能在更高或更低的温度下“牺牲”的组分替代,以影响结晶。如果选择更小或更轻的阳离子,则这可以实现甚至更快的结晶,以有利于加工或膜均匀性;或实现更慢的结晶,以生长更大、质量更高的晶体。

[0376] 在提出的关于钙钛矿结晶的反应中,以混合卤素甲基卤化铵铅钙钛矿为例: 3MAI + PbCl₂ → MAPbI₃ + 2MACl。似乎在MAPbI₃完全结晶时,MA+Cl将以 MACl或其分解产物的形式损失。实施例1已经示出,用更容易除去的组分(诸如乙酸根)代替金属源中的Cl,能够加速退火过程或在较低的温度下进行退火过程。

[0377] 进一步推断,发明人已经发现,用牺牲阳离子代替作为第一挥发性化合物(例如MAAc)将损失的第二阳离子(例如MA),甚至更大程度地加速了晶体材料的形成。因此,反应可以是: $2ZI+MAI+PbY_2 \rightarrow MAPbI_3+2ZY$,其中Z是第二牺牲阳离子。如果ZY是比第一挥发性化合物(例如MAAc)更容易除去的化合物,则将加速结晶。

[0378] 作为第一次证明上述内容,已经使用较小的有机碘化铵(NH_4I)作为ZI组分。与作为铅源 $PbAc_2$ 组合, NH_4Ac 是将被除去的过量组分。 NH_4Ac 将比MAAc更容易除去,因为铵根离子比甲基铵根离子更轻。

[0379] 实验

[0380] 通过将0.88M乙酸铅三水合物、0.88M甲基碘化铵和1.76M碘化铵溶解在DMF中来形成前体溶液。甲基碘化铵如上所述制备,而其他组分是商购的。

[0381] 以2000rpm、2秒斜坡时间和45秒保持时间,在充满氮气的手套箱内将前体溶液旋涂到清洁的玻璃基板上。在旋涂期间,膜变成深棕色,表明 $MAPbI_3$ 结晶。该膜在表征之前不进行热退火。

[0382] 结果

[0383] 结果表明, $NH_4I:MAI:PbAc_2$ 摩尔比为2:1:1的这种前体组合物在室温下旋涂时非常快速地形成 $MAPbI_3$ 钙钛矿,根本不需要热退火。该材料看起来非常光滑并具有良好的表面覆盖。

[0384] 图17示出了在室温下由旋涂 $NH_4I:MAI:PbAc_2$ 前体形成的钙钛矿的UV-Vis吸收光谱。该吸收与 $MAPbI_3$ 钙钛矿的标准数据完全一致。

[0385] 图18示出了所制造的膜的放大倍率提高的SEM图像(其中上部图像的长度标尺为 $100\mu m$,中间图像的长度标尺为 $25\mu m$,下部图像的长度标尺为 $5\mu m$)。观察到良好的表面覆盖和直径高达约500nm的晶体。

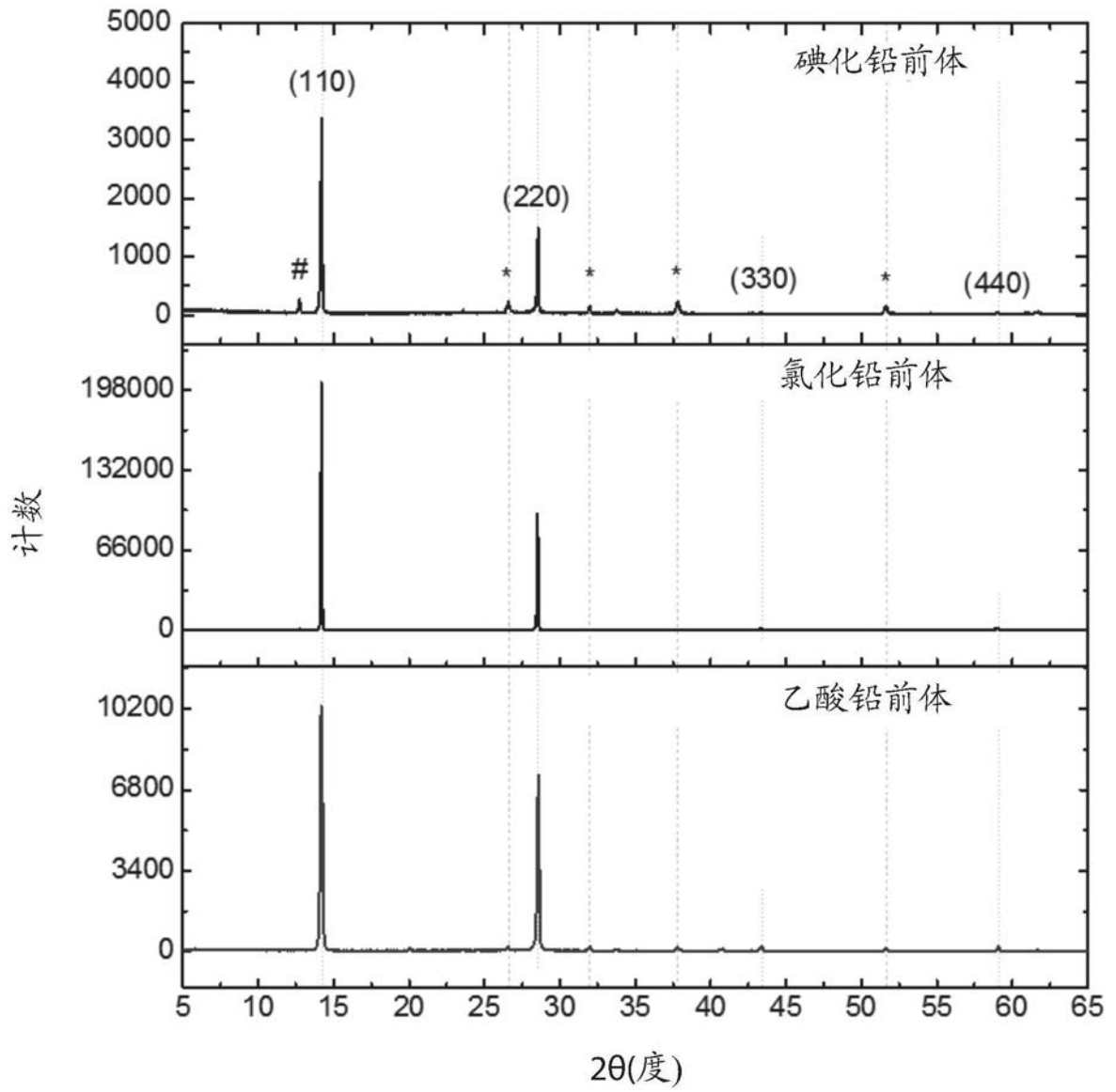


图1

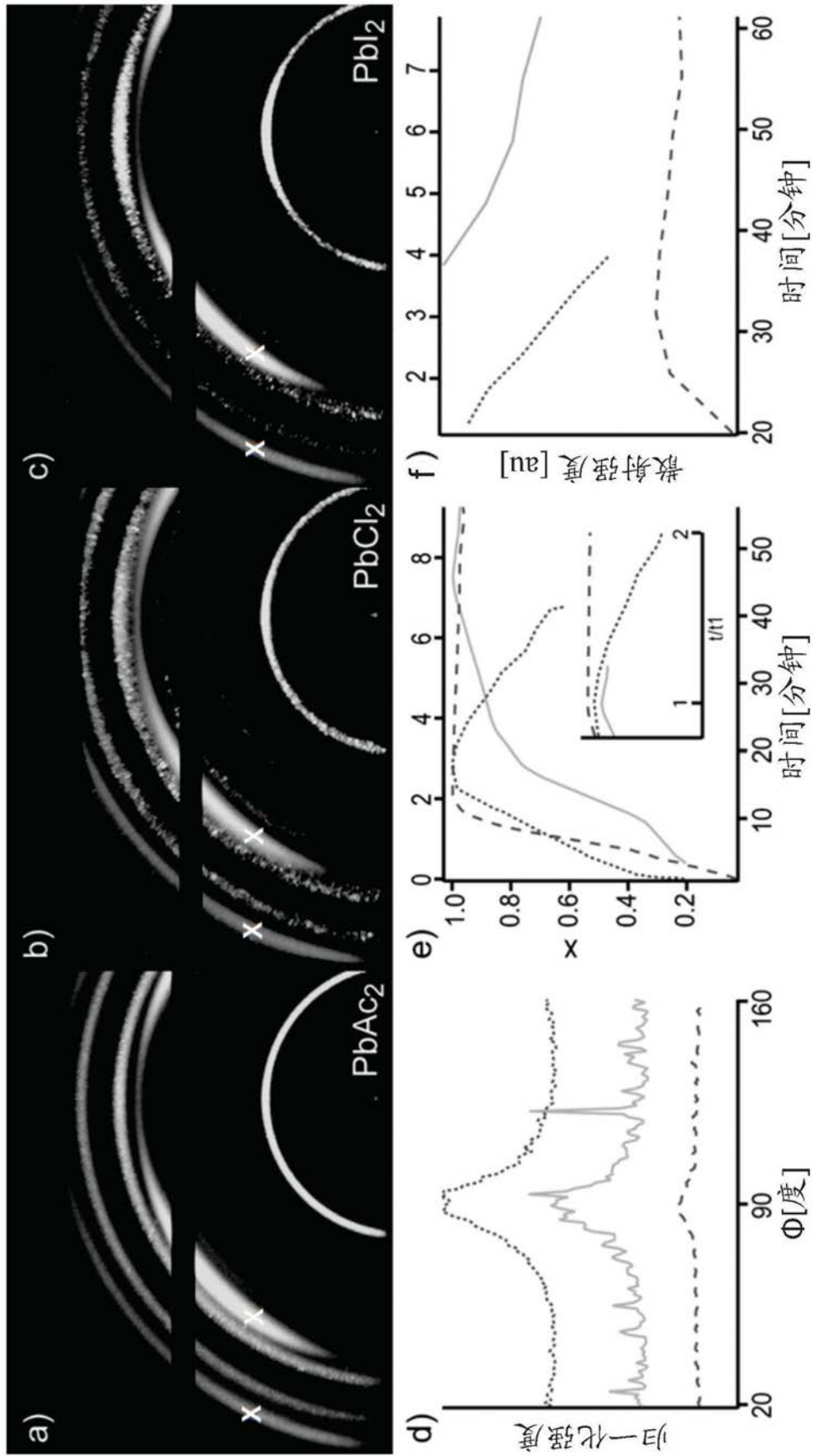


图2

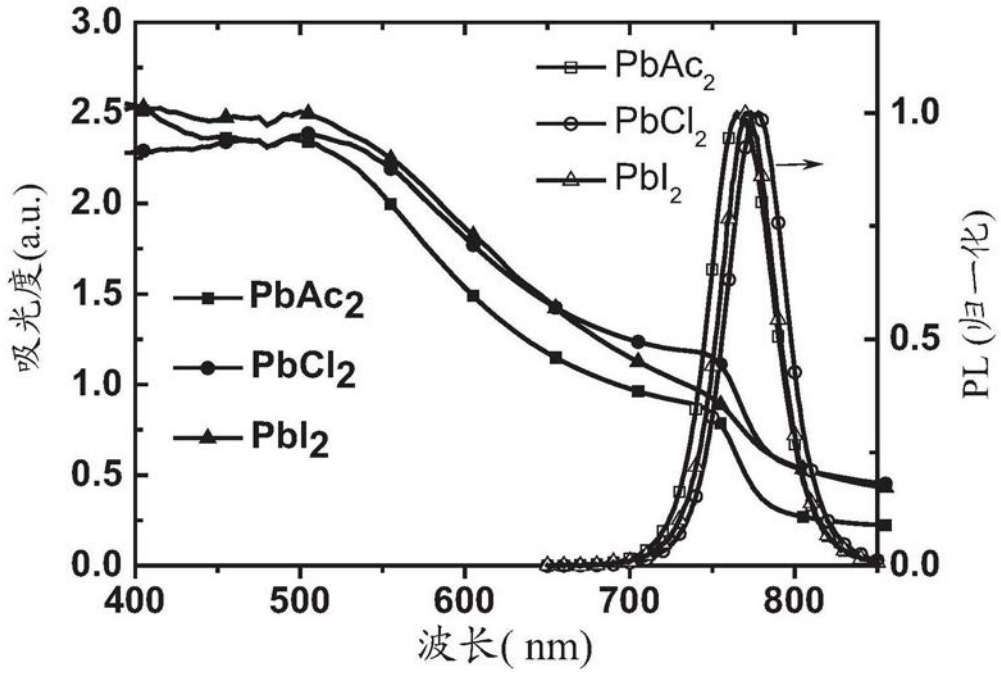


图3

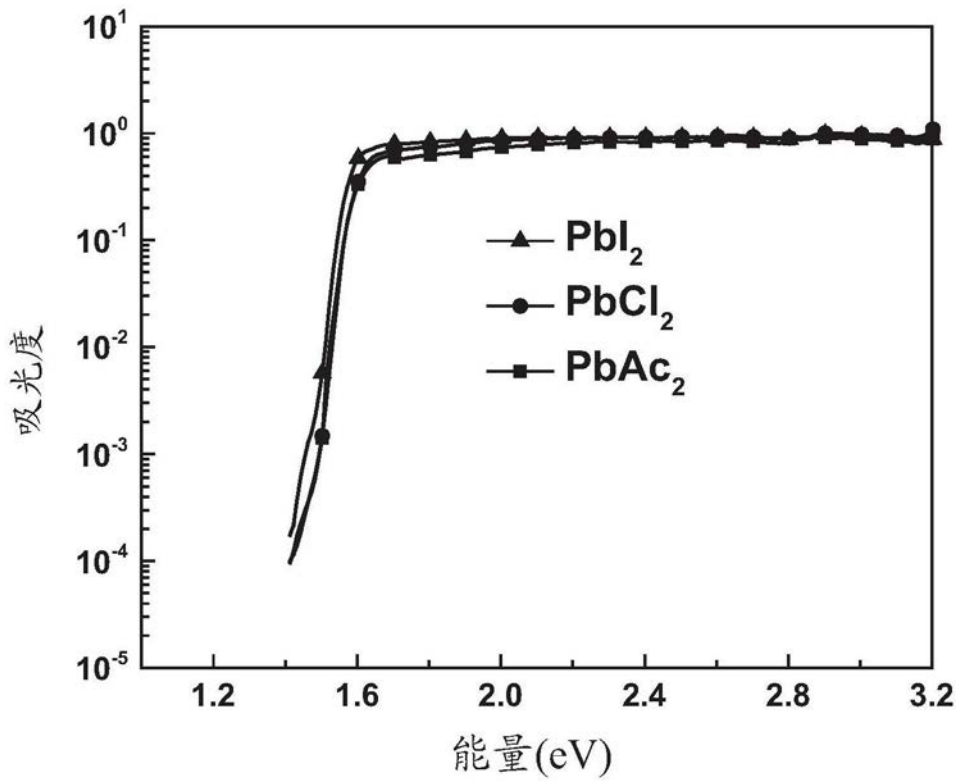


图4

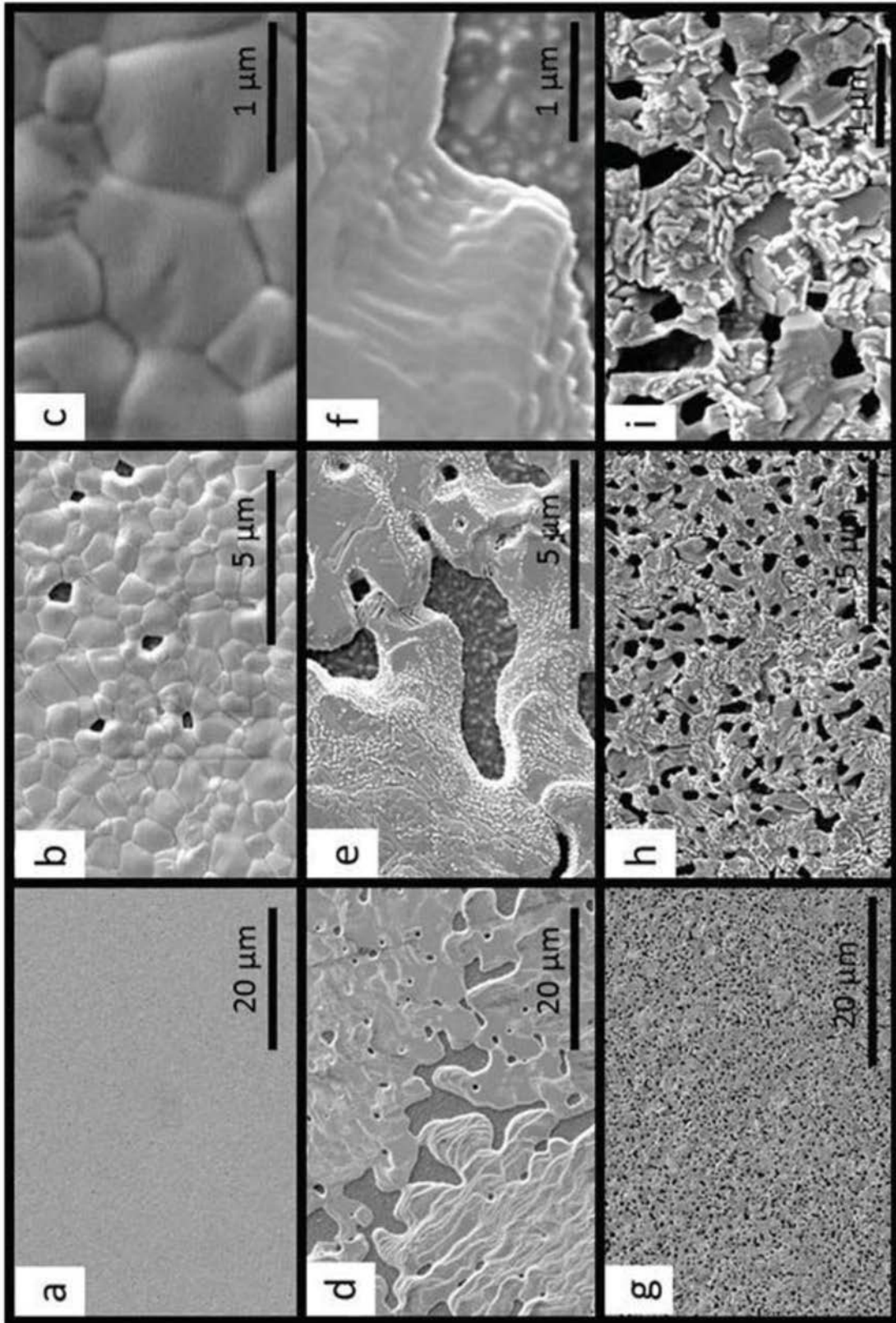


图5

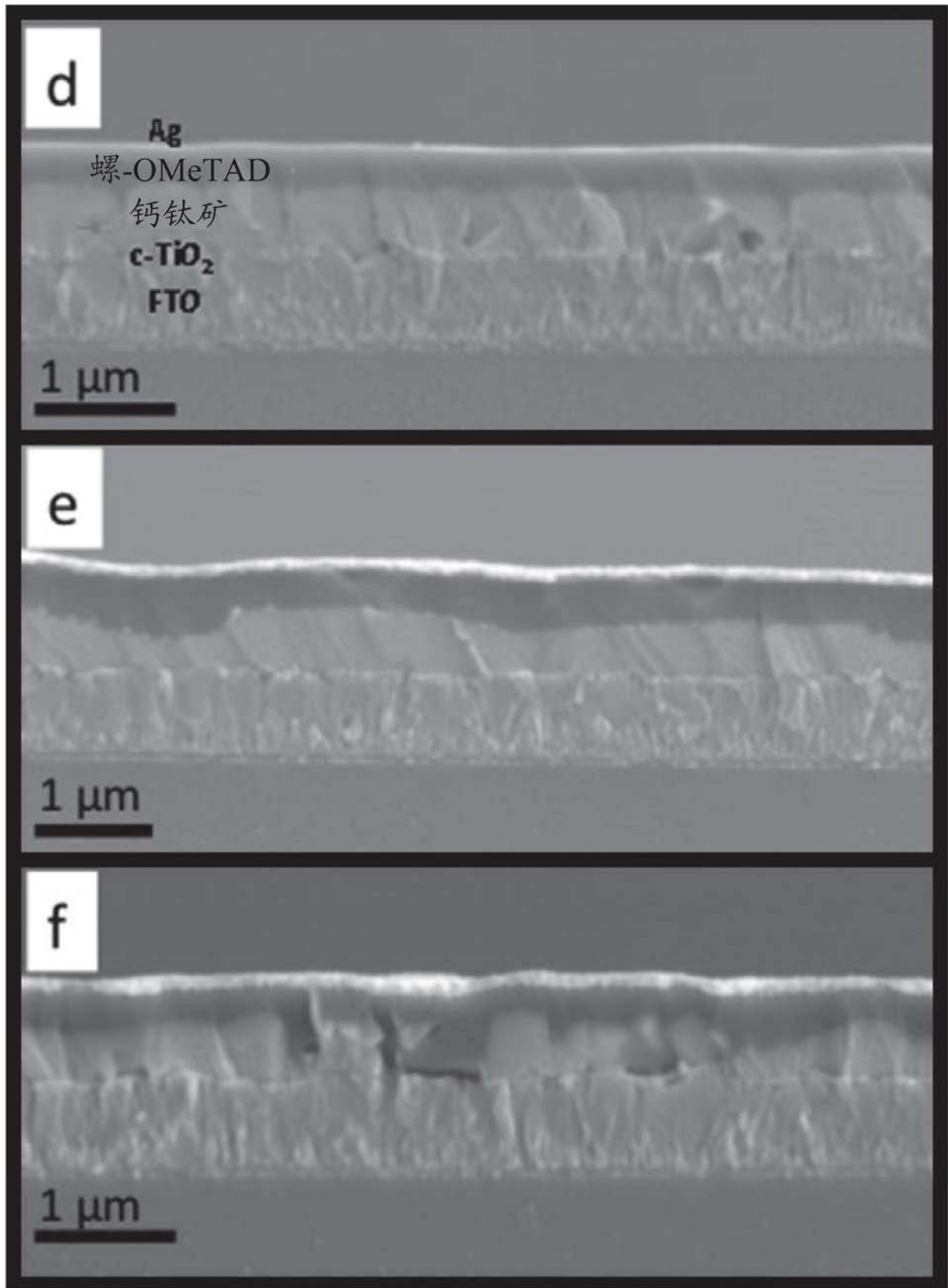


图6

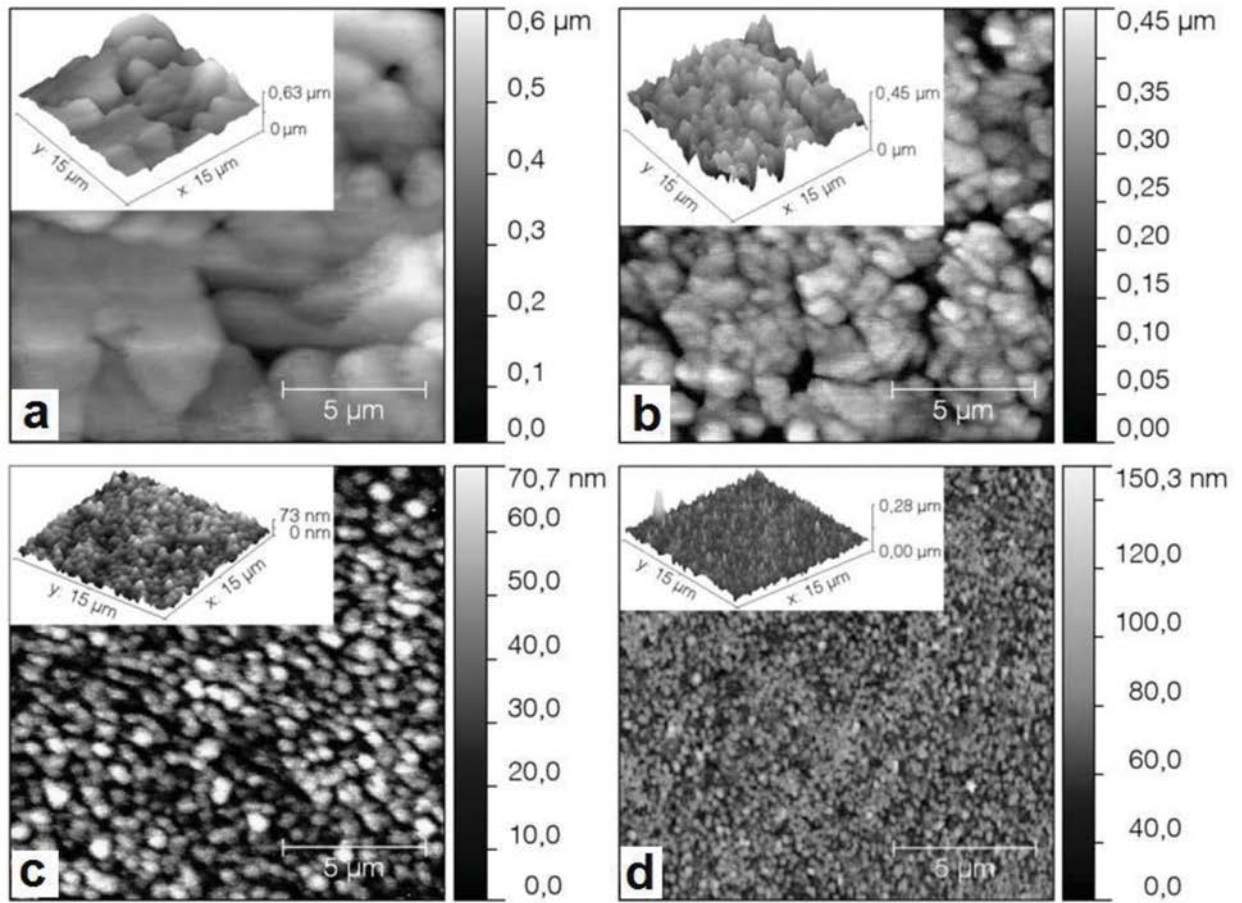


图7

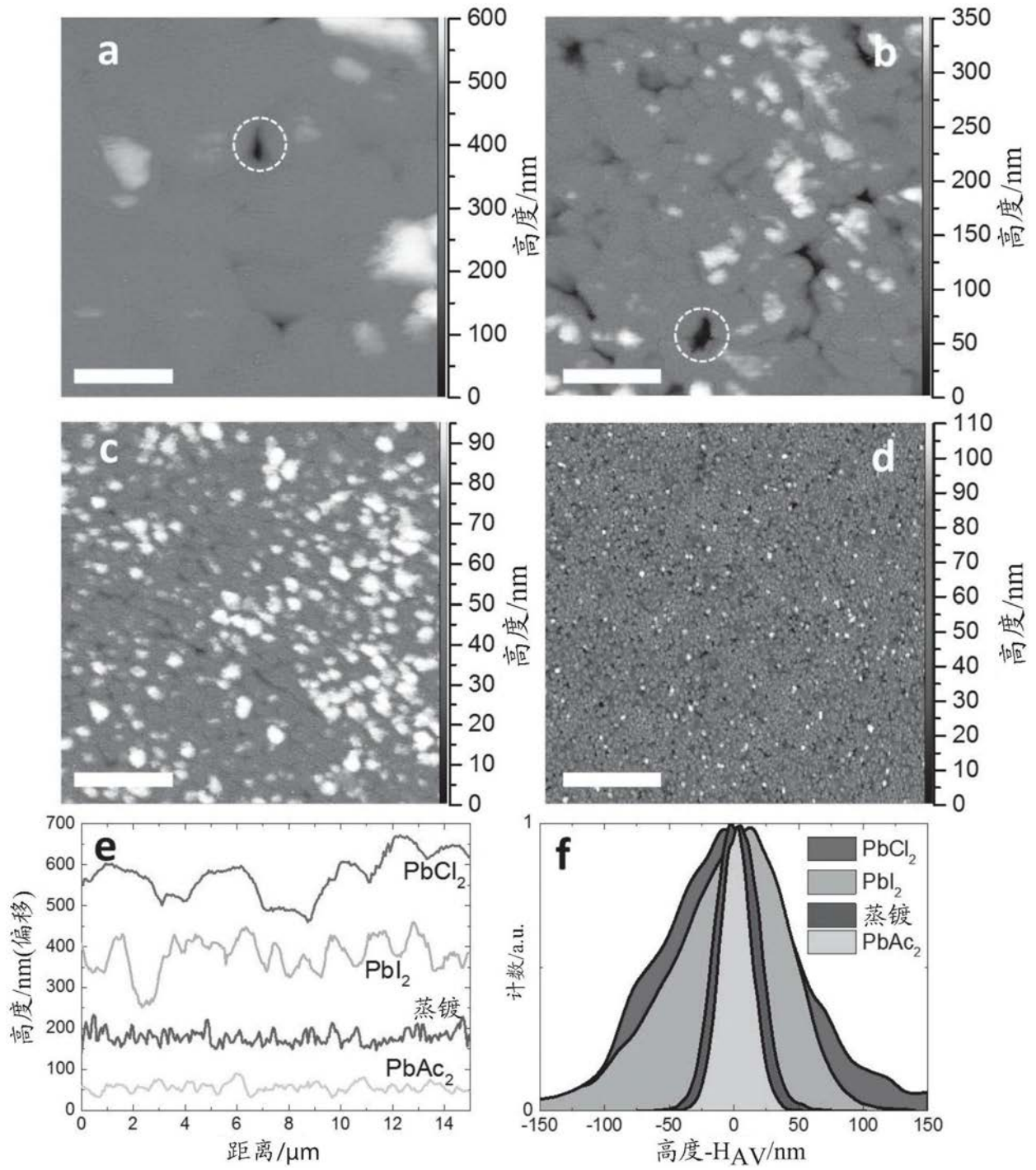
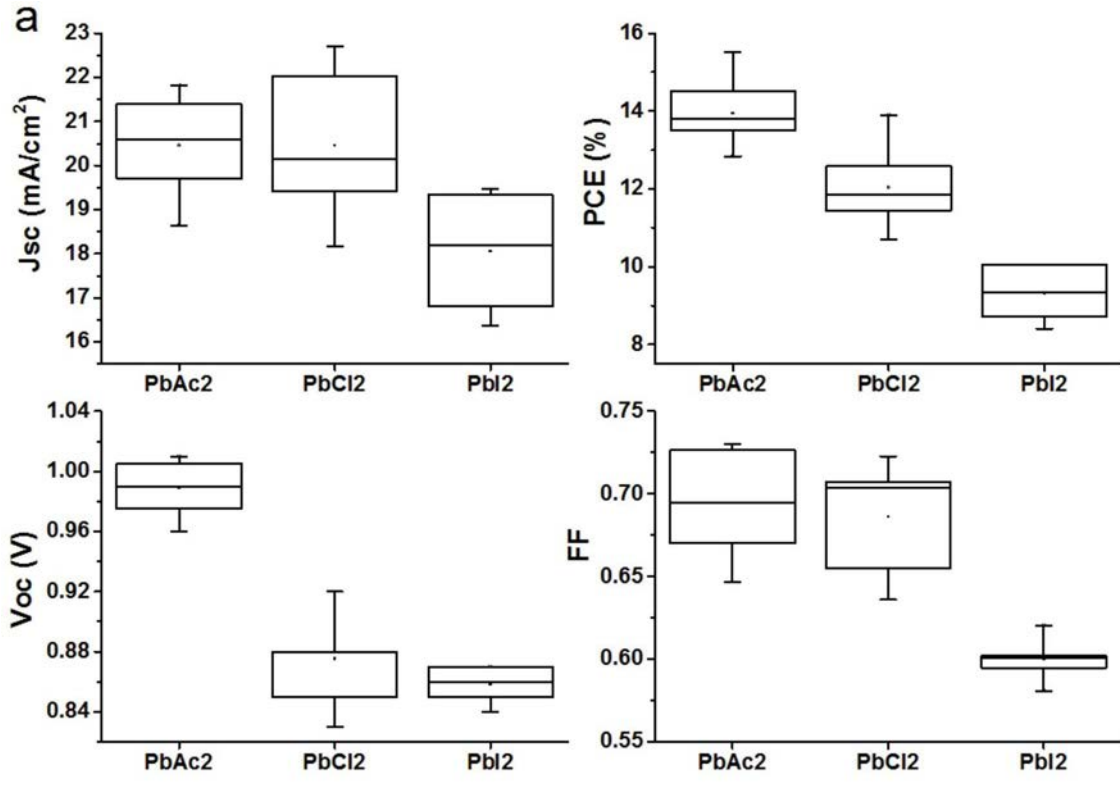
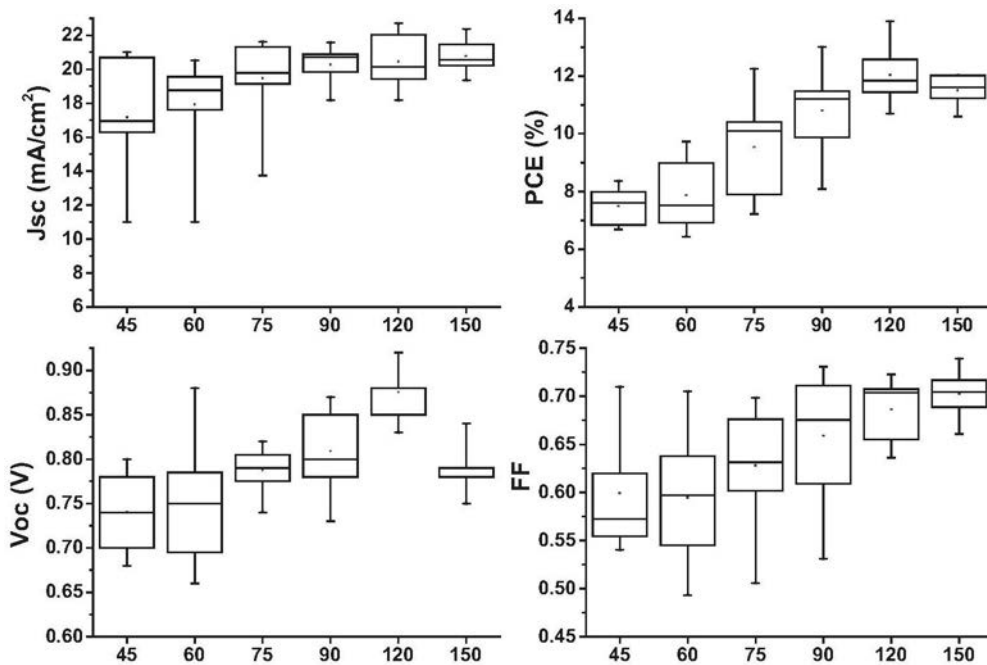


图8



铅前体

图9



退火时间(分钟)

图10

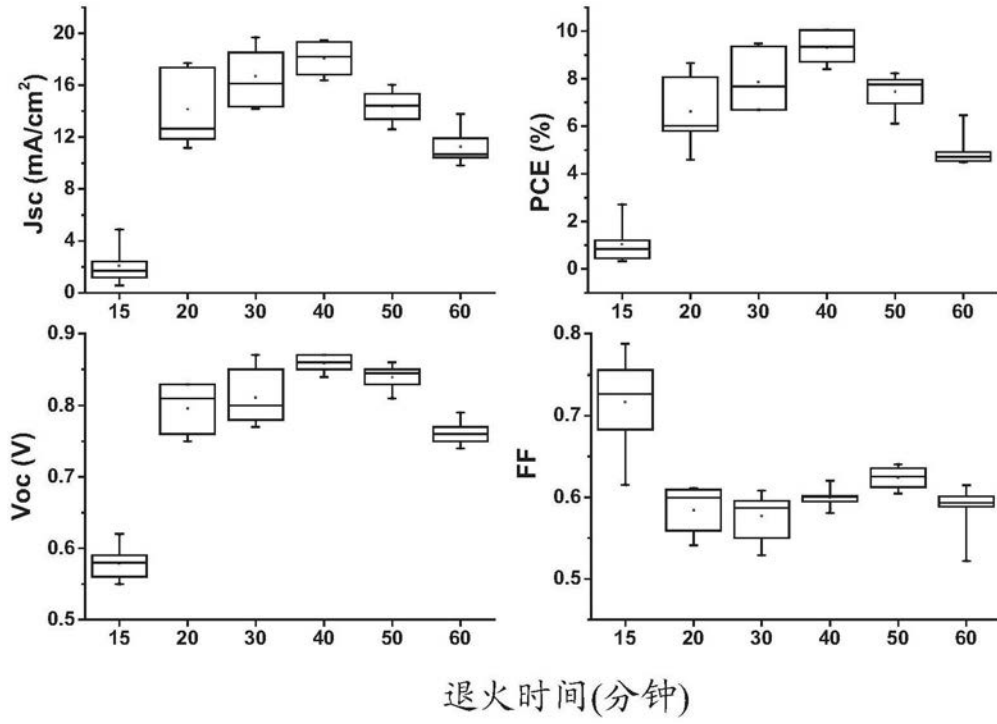


图11

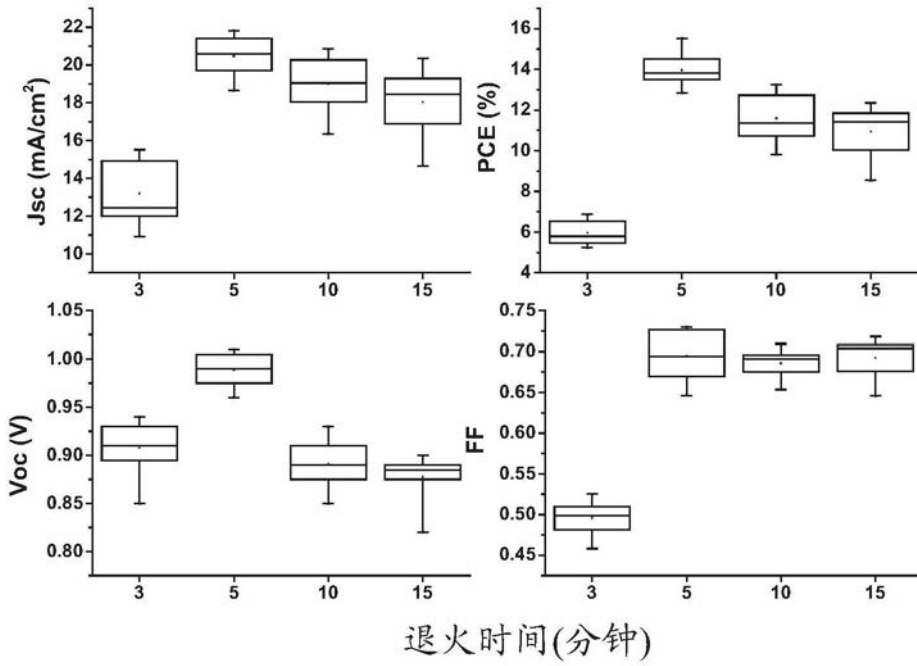


图12

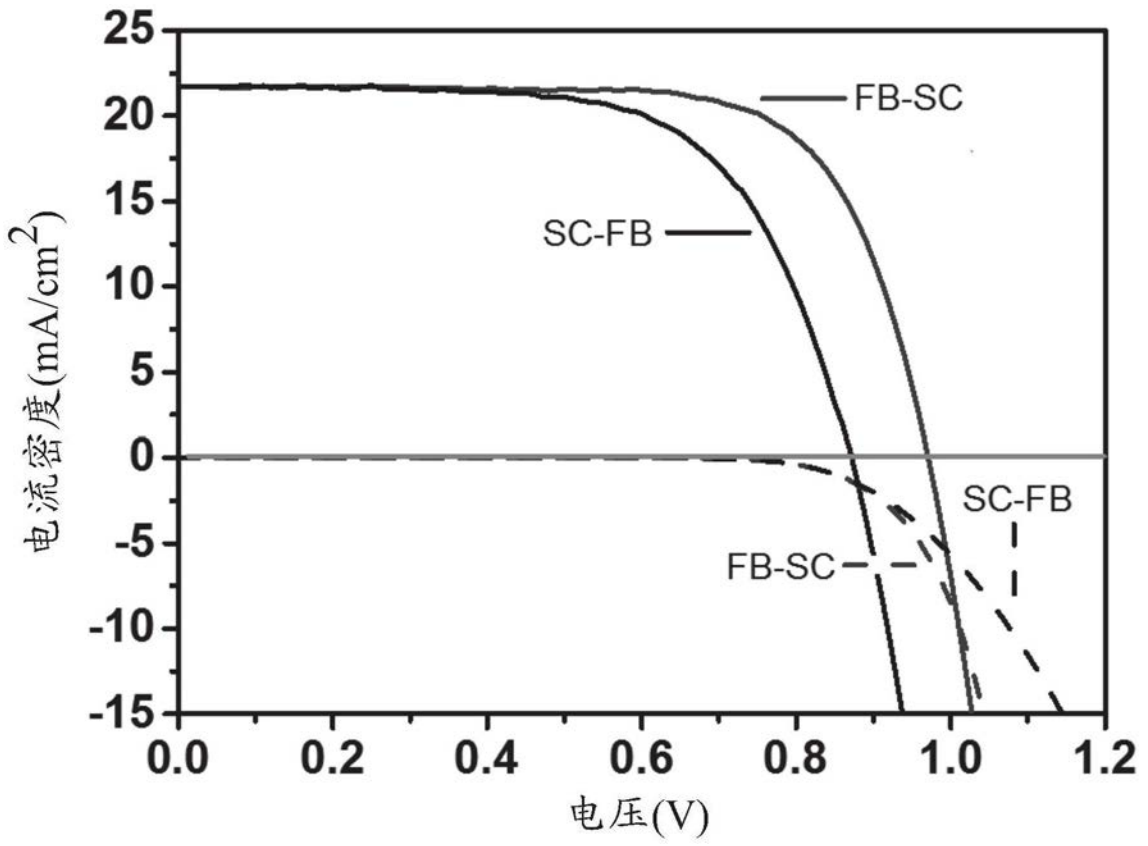


图13

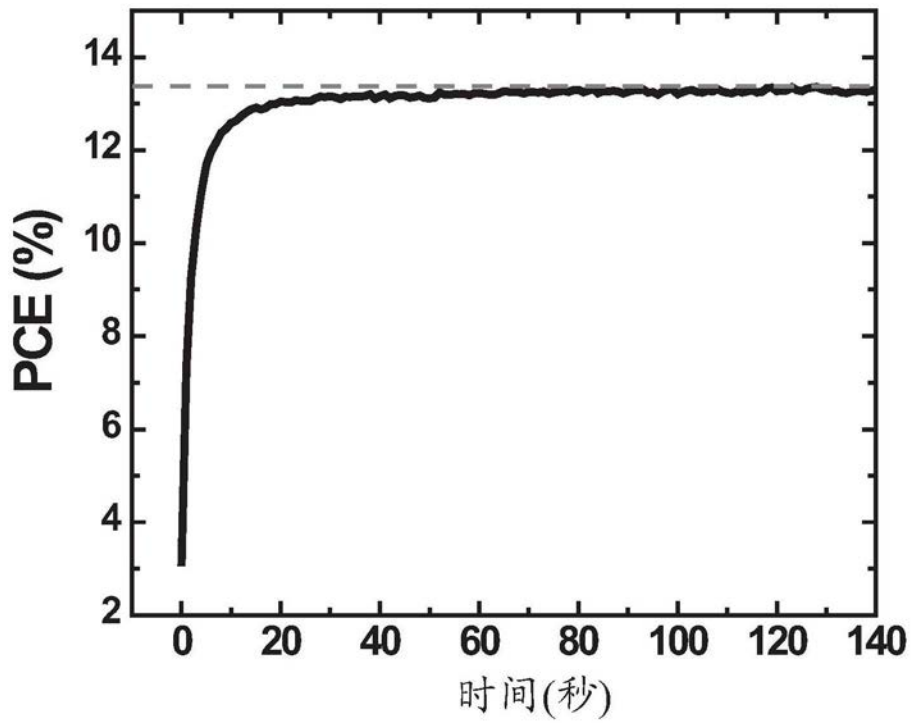


图14

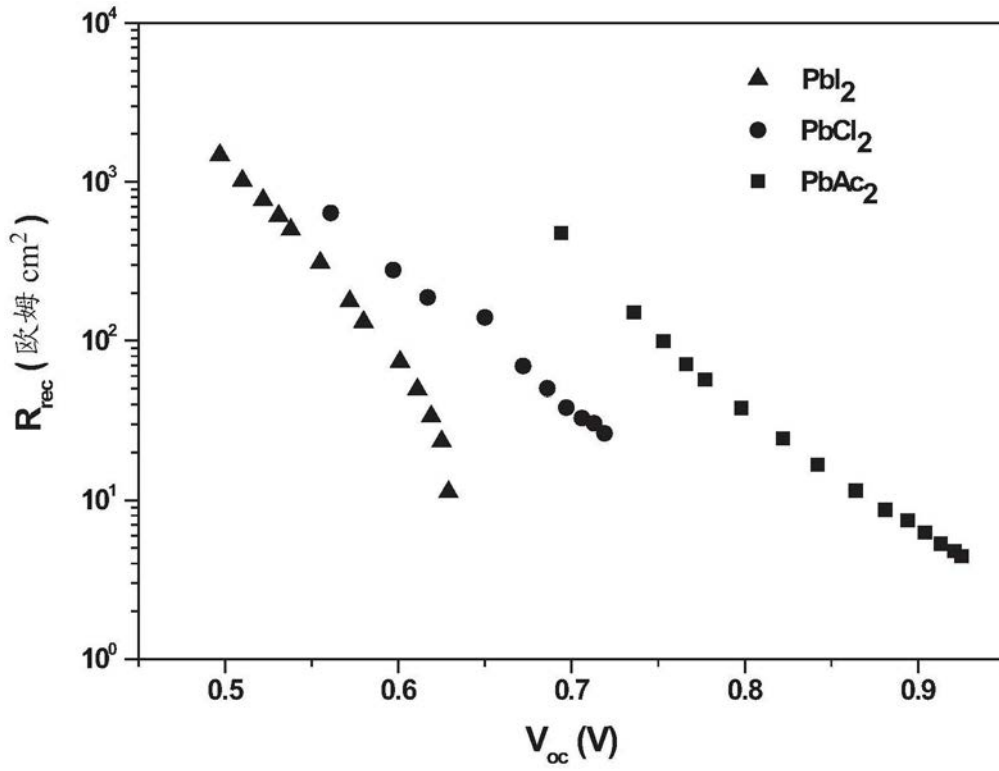


图15

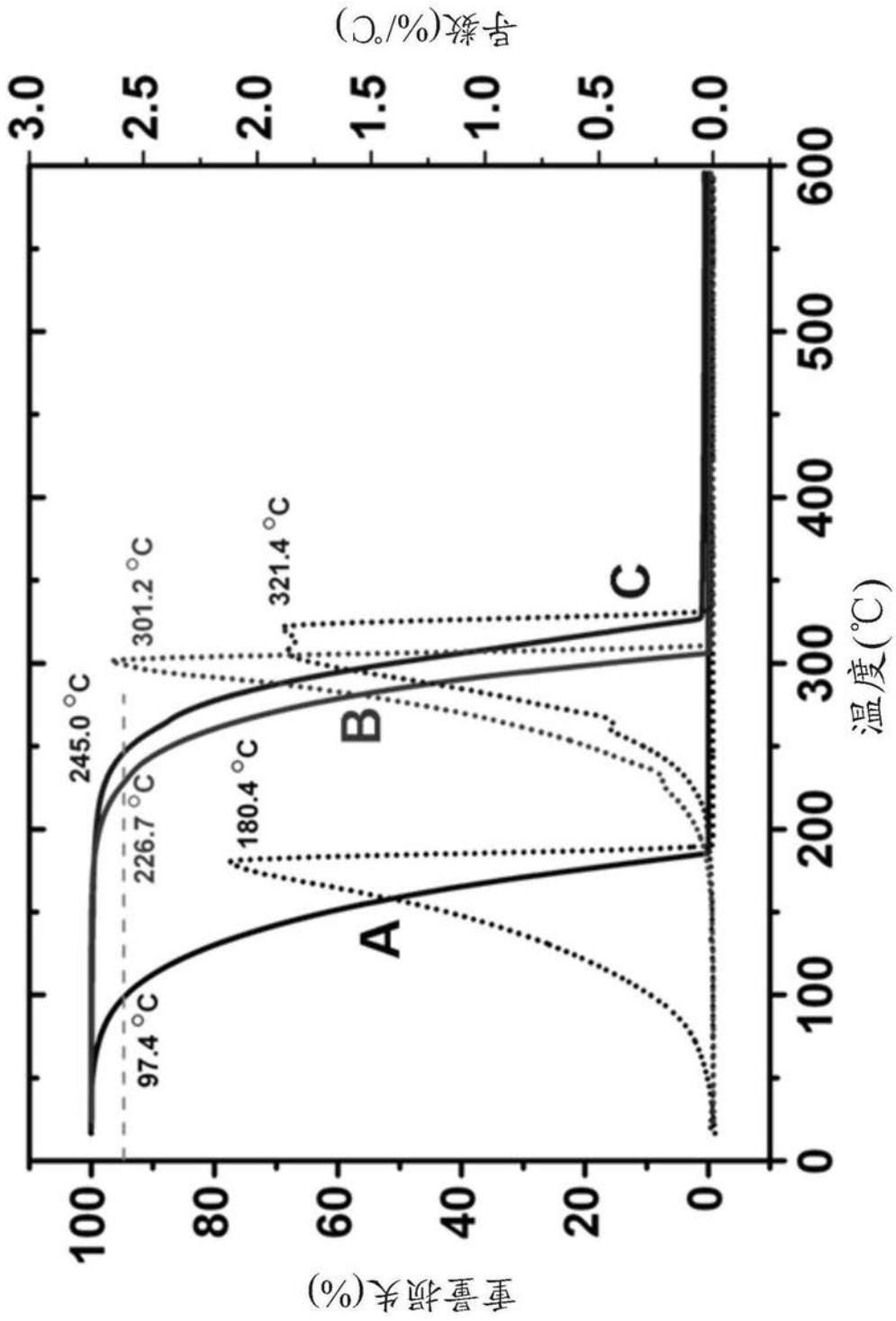


图16

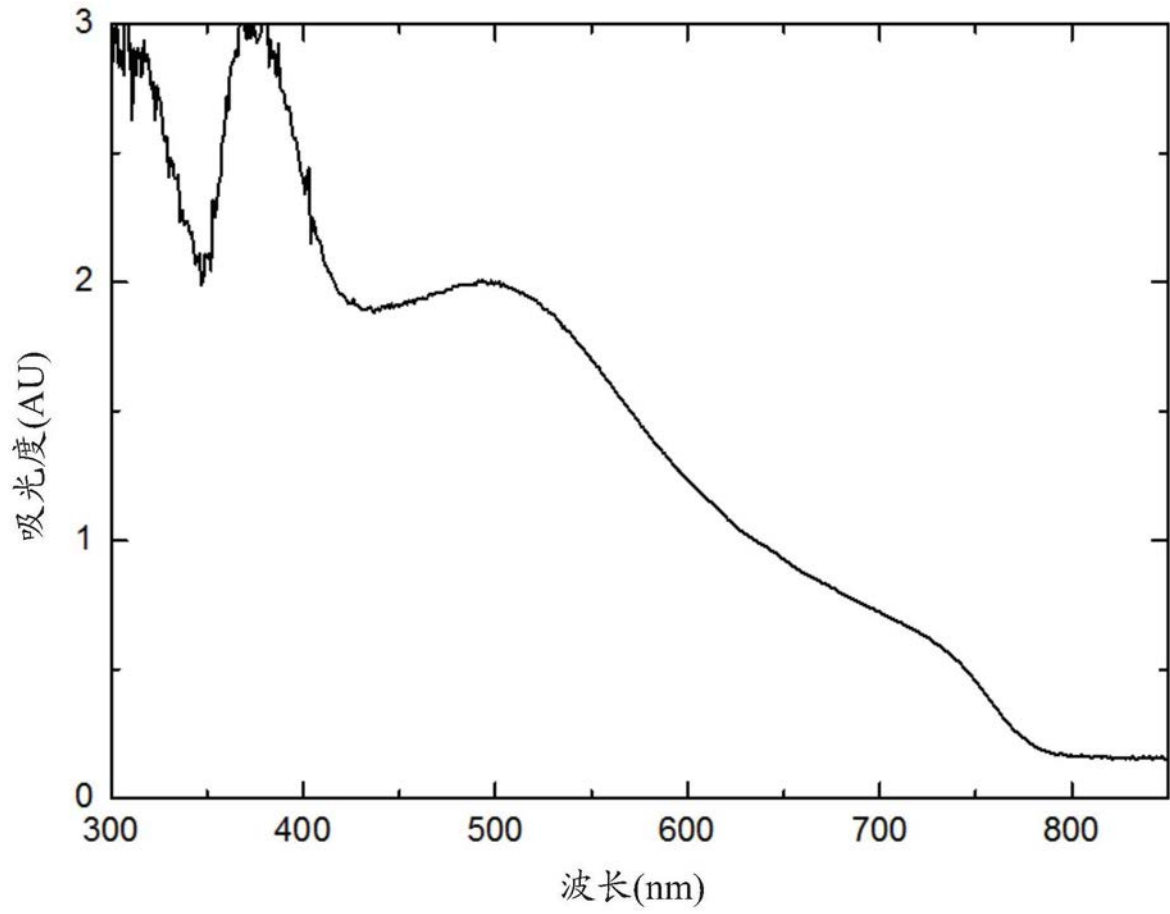


图17

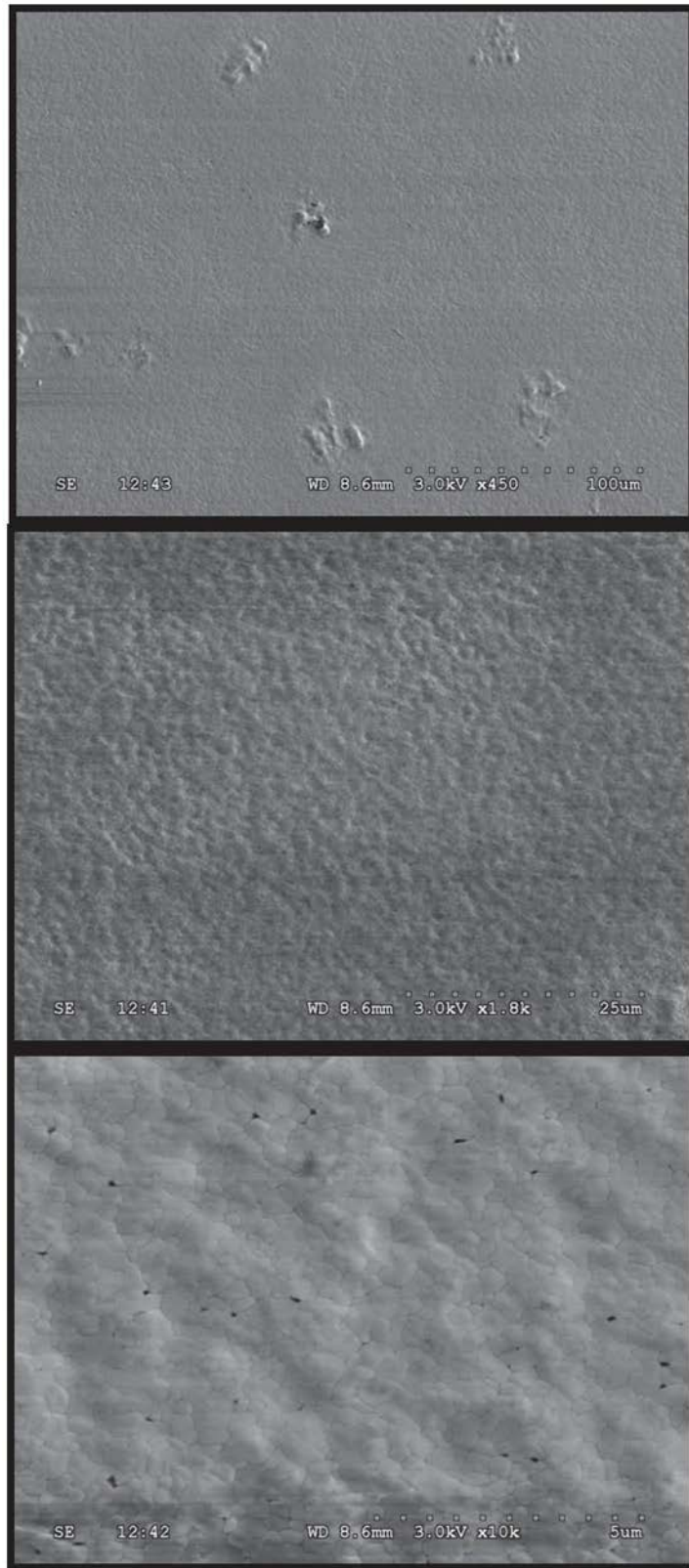


图18