

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7652716号
(P7652716)

(45)発行日 令和7年3月27日(2025.3.27)

(24)登録日 令和7年3月18日(2025.3.18)

(51)国際特許分類		F I	
H 1 0 K	30/50 (2023.01)	H 1 0 K	30/50
C 0 1 G	21/16 (2006.01)	C 0 1 G	21/16
C 0 9 K	11/00 (2006.01)	C 0 9 K	11/00 A
C 0 9 K	11/08 (2006.01)	C 0 9 K	11/08 A
C 0 9 K	11/61 (2006.01)	C 0 9 K	11/61
請求項の数 6 (全18頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-573164(P2021-573164)	(73)特許権者	521537221
(86)(22)出願日	令和2年6月16日(2020.6.16)		ジョイント ストック カンパニー クラ
(65)公表番号	特表2022-541992(P2022-541992		スノヤルスク ハイドロパワー プラント
	A)		(ジェーエスシー クラスノヤルスク エ
(43)公表日	令和4年9月29日(2022.9.29)		イチビーピー)
(86)国際出願番号	PCT/RU2020/050124		ロシア国 6 6 3 0 9 0 クラスノヤルス
(87)国際公開番号	WO2020/256594		ク クライ, ジー・ジヴノゴルスク
(87)国際公開日	令和2年12月24日(2020.12.24)	(74)代理人	100091683
審査請求日	令和4年2月16日(2022.2.16)		弁理士 ▲吉▼川 俊雄
(31)優先権主張番号	2019119025	(72)発明者	ファティーフ,セルゲイ アナトーリエ
(32)優先日	令和1年6月19日(2019.6.19)		ヴィチ
(33)優先権主張国・地域又は機関	ロシア(RU)		ロシア国 1 9 2 1 0 2 サンクト・ペテ
前置審査			ルブルグ,ユーエル・サロヴァ ケーヴ
			イー・19 ディー・20
		(72)発明者	タラソワ,アレクセイ ボリソヴィチ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ペロブスカイト様構造を有する有機 - 無機金属 - ハロゲン化物化合物の半導体膜の生産方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ペロブスカイト様構造を有する有機-無機金属-ハロゲン化物化合物の半導体膜を調製するための方法であって、前記方法が、以下のステップ、

a)成分Bを含む前駆体の層を基板上に塗布するステップと、

b)複合試薬の層を前記成分Bを含む前記前駆体の層の表面に塗布し、前記成分Bを含む前記前駆体の層とその表面に塗布された前記複合試薬の層とで構成される膜を形成するステップと、

c)前記ステップb)で塗布された前記複合試薬と前記成分Bを含む前記前駆体との化学反応の完了に必要なかつ十分な時間、追加の試薬X₂に暴露することによって前記基板上

の前記膜を処理することにより、有機 - 無機金属 - ハロゲン化物ペロブスカイト様化合物の形成がもたらされるステップと、を含み、

前記ステップb)で塗布された前記複合試薬が、[X₂]/[AX]モル比が0<[X₂]/[AX]<1の範囲である試薬AXと試薬X₂との混合物を含み、前記ステップb)後に得られた前記膜が、ペロブスカイト様構造を有する相のシードを含み、

前記成分Bは、Pb、Sn、Bi、及びそれらの混合物から選択された少なくとも一種類以上の金属(Pb、Sn、Biなど)のカチオンMⁿ⁺を含み、

前記試薬AXは、カチオンA⁺及びアニオンX⁻を含む塩であり、前記カチオンA⁺が、一価の、有機カチオンまたは有機カチオンと無機カチオンの組み合わせであり、

前記有機カチオンはメチルアンモニウムCH₃NH₃⁺、ホルムアミジニウム(NH₂)₂

CH^+ 、グアニジニウム $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ 、及び一置換もしくは二置換もしくは三置換もしくは四置換アンモニウムカチオンなどの置換アンモニウムカチオン、ならびにそれらの組み合わせから選択され、

前記無機カチオンは Cs^+ 、 Rb^+ 及び非置換 $(\text{NH}_4)^+$ 、ならびにそれらの組み合わせから選択され、

前記アニオン X^- が、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、または疑似ハロゲン化物アニオン、及びそれらの組み合わせから選択される一価アニオンであり、

前記試薬 X_2 が、分子ハロゲンである、ことを特徴とする、方法。

【請求項 2】

ペロブスカイト様相のシードを含む前記膜を試薬 X_2 で処理する前のステップ b) で、
30 ~ 300 の温度で 1 ~ 3600 秒間熱処理を行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ステップ c) の完了後、ペロブスカイト様構造を有する前記得られた有機 - 無機金属 - ハロゲン化合物化合物の膜が、

30 ~ 400 の温度での 1 ~ 7200 秒間の熱処理、

または不活性ガス、乾燥空気、湿った空気、もしくは溶媒蒸気 (solvent vapors) への暴露、

または可視光、紫外線、もしくは赤外線への暴露、

または溶液もしくは溶媒による処理、

またはこれらの後処理の種類の組み合わせを含む、追加の後処理に供され、

前記溶媒蒸気 (solvent vapors) への暴露、及び前記溶液もしくは溶媒による処理は、膜によって吸着された過剰なハロゲンの除去、化学変換の考えられる副生成物の除去、またはペロブスカイト層の機能特性を改善の少なくとも 1 つ以上を達成できることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記複合試薬を繰り返し塗布することにより、ステップ b) の前記膜を形成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記ステップ b) で塗布された前記複合試薬が、インクジェット印刷、スクリーン印刷、スピンコーティング、浸漬コーティング、エアゾールスプレー、特に、超音波スプレー、ノズルを介した噴霧、エレクトロスプレー、エアゾールインクジェット印刷を使用して、成分 B を含む前記前駆体層の前記表面に均一に分布され、前記複合試薬は、成分 A^+ 及び X^- または試薬 AX 及び試薬 X_2 の溶液または溶融物、ならびにこれらの物質を液相または固相で含み、1 つ以上の溶媒を添加したコロイドまたは懸濁液またはエマルジョンである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ステップ a) において、前記成分 B を含む前記前駆体膜が、Pb、Sn、Bi もしくはそれらの合金から選択される金属、または積み重ねられた金属 (Pb、Sn、Bi) の複数の層を含む層状構造の形態で、及び酸化物または鉛塩の膜の形態でも得られ、成分 B を含む前記前駆体が、成分 B の真空蒸着または電気化学蒸着、化学蒸着、または成分 B を含む事前に塗布された固相化合物の分解によって塗布される、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、材料科学の分野、特に、薄膜、フレキシブル、タンデム太陽電池などの太陽電池内の光吸収層として使用でき、また、オプトエレクトロニクスデバイス、特に発光ダイオードに塗布できるペロブスカイト様構造を有する有機 - 無機金属 - ハロゲン化合物化合物をベースとした半導体材料の膜を生産するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

ペロブスカイト様構造の光吸収材料の半導体膜を調製するためのいくつかの方法がこれまでに知られている。

【0003】

層平面に垂直な軸を中心に高速で回転させることにより、薄層を有する基板上にペロブスカイトを含む有機混合溶媒溶液を塗布することによる、一段階でのペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の薄層または膜の調製は、参照文献 [Saliba M. et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance // Science (80-.). 2016. Vol. 354, No 6309. P. 206 - 209.] に記載されている。この場合、得られたペロブスカイト膜は、太陽電池の組成物中で他の層と一緒に統合され、光吸収材料として機能する。特に、この文献では、ガラス基板上に塗布された5つの主要な機能層（透明な導電性電極（例えば、FTO）、電子輸送層（例えば、 TiO_2 ブロッキング層）、光吸収層（ペロブスカイト）、及び正孔輸送層（例えば、Spiro MeOTAD）、逆電極（Au））からなるペロブスカイト太陽電池の作製について記載している。光は、ペロブスカイト層によって吸収され、その中に非平衡電荷キャリア（電子及び正孔）が形成される。さらに、電子及び正孔は、それぞれ電子輸送層及び正孔輸送層に移動し、さらに対応する電極に移動する。

10

【0004】

上記方法の欠点は、大面積基板上での溶液からのペロブスカイト層の調製が困難であり、したがって、大面積のペロブスカイト太陽電池の作製が不可能であることである。

20

特許請求された発明に特に関連する既知の文書は次のとおりである：

国際公開第2018124938号(A1)「Methods for producing light-absorbing materials with perovskite structure and liquid polyhalides of variable composition for their implementation」、ロシア国特許出願公開第2685296号明細書「method for producing a film of light-absorbing material with a perovskite-like structure」、及びロシア国特許出願公開第2675610号明細書「a method for producing a film of a light-absorbing material with a perovskite-like structure」。

30

【0005】

国際公開第2018124938号(A1)に記載されている方法は、組成物 $\text{AX} - \text{nX}_2$ の試薬（式中、 n は1以上であり、成分Aは、一価の有機または無機カチオンまたはそれらの混合物であり、成分 X_2 は、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、またはそれらの混合物である）を、Bを含む試薬と混合することからなり、これは、金属、または合金、酸化物、塩の形態で、所与の厚さの Sn 、 Pb または Bi の膜として使用される。試薬組成物 $\text{AX} - \text{nX}_2$ が試薬Bに塗布され、反応は、次のように進行し： $\text{B} + \text{AX} + \text{X}_2 = \text{ABX}_3$ 、ペロブスカイト ABX_3 を得て、必要に応じて試薬の過剰分が除去される。

40

【0006】

既知の方法の不利な点は、膜の単位面積あたりの成分Bに関して化学量論的量のポリヨウ化物（ポリハロゲン化物）試薬を投与することが不可能であることである。投与不可能であることは、液体組成物 $\text{AX} - \text{nX}_2$ の高い反応性及び粘度の結果である。純粋な ABX_3 に対応する化学量論的比とは AX_3 / B 比が有意に（5%より大きい）異なる場合は、必然的に、得られる半導体材料の膜の品質（特に、厚さの均一性及び相純度）の低下となり、このことが、得られた膜に基づく太陽電池の効率に悪影響を及ぼす。

【0007】

ロシア国特許出願公開第2685296号(C1)明細書に記載されている方法では、成分Bの均一層が基板上に形成され、成分Bと反応する試薬と、これらの所定の条件下で

50

この反応を抑制する反応阻害剤との混合物が調製され、調製された混合物は、化学量論的または化学量論的以上の量で成分Bの層に塗布され、反応阻害剤が混合物から除去され、その結果、試薬の混合物と成分Bとの間の化学反応が活性化されてペロブスカイト様材料 (ABX_3) の膜を形成する。

【0008】

上記の方法により、事実上あらゆるサイズの表面にペロブスカイト層を形成することができる。しかし、欠点は、この方法を使用して得られる膜の効率が低い(5%以下)ことである。[Stepanov NM, Petrov AA, Belich NA, Tarasov AB, Study of the reactivity of the ternary system $MAI-I_2-i-PrOH$ with metallic lead to obtain $MAPbI_3$ films ($MA=CH_3NH_3$), the conference XXV International Conference of Students, Graduate Students and Young Scientists, 「Lomonosov», abstract, Russia, April 9-13, 2018], [Rakita Y. et al. Metal to Halide Perovskite (HaP): An Alternative Route to HaP Coating, Directly from $Pb(0)$ or $Sn(0)$ Films // Chem. Mater. 2017. Vol. 29, No. 20. P. 8620-8629]。この問題は、この方法に固有の根本的な欠陥の結果であり、特に、1) ペロブスカイト層を形成するプロセスの条件及び速度を正確に制御することは、上記の方法ではほとんど達成できない。したがって、得られたペロブスカイト膜の粒子及び結晶子の形態及びサイズ。この問題は、阻害剤の除去時に形成されるポリヨウ化物溶融物の $AX-nX_2$ 組成物の高い反応性、及びペロブスカイト層に対するそれらの増加した再結晶能力によって引き起こされる。

2) セシウム及びホルムアミジニウム (FA^+) カチオンを含む混合カチオンペロブスカイトの形成中の相分離。これは、低温での化学変換プロセスにより、非ペロブスカイト低温相、例えば、 $\delta-CsPbI_3$ 、 $\delta-FAPbI_3$ が不可逆的に形成されるためである。

【0009】

ロシア国特許出願公開第2675610号明細書に開示の構造式 ADE_3 (特許請求される発明の用語では、成分Dは成分Bと同一であり、成分Eは成分Xと同一である) を有するペロブスカイト様構造を有する光吸収材料膜を生産するための方法は、技術的本質の観点から、特許請求された発明に最も関連がある。この方法は、以下によって実現される: 試薬Dの層及び試薬AEの層を基板に連続的に塗布する。その後、蒸着された層を有する基板を、反応が進行するのに必要かつ十分である期間、試薬B2を含む液体または気体の媒体に入れる: $C+AE+E_2=ADE_3+X$ 、 $CH_3NH_3^+$ または $(NH_2)_2CH^+$ または $C(NH_2)_3^+$ または Cs^+ またはそれらの混合物を成分Aとして使用し、Cl または Br を成分EまたはIまたはそれらの混合物として使用し、Sn、PbまたはBi 金属またはそれらの合金または酸化物または塩は、成分Dとして機能し、Xは、酸化物または塩を成分Dとして使用した場合の、成分Dの分解生成物を表す。

【0010】

上記の方法の主な欠点は、成分Dの層を有する基板表面への試薬AEの層の蒸着を制御することが困難であることである。特に、有機カチオンAの場合、気相または熱蒸発法によるAE試薬の薄層の蒸着は、その蒸着が望ましくないか許容できない基板の領域において、それらの熱分解及び制御されていない蒸着の可能性があるために困難である。

【0011】

試薬AEを塗布するために真空蒸着を使用することにより、単位面積あたりの試薬AEの投与量を達成できるが、高価な機器を使用する必要がある。

【0012】

さらに、可能な方法のいずれかによって形成された二重層構造 $AE@D$ は、AE試薬の高い水分感受性(吸湿性)により、空気水分に対して非常に高い感受性を呈する。後者で

10

20

30

40

50

は、結果として生じる二重層構造を取り扱うときに、特別な条件、技術的手段、及び溶液を使用する必要がある。

【0013】

これらの2つの要因により、ペロブスカイト薄膜及びそれらをベースとしたデバイスを大規模生産するためのこの方法の技術的利点が有意に低下する。

【0014】

本発明の用語

本発明の文脈において、ペロブスカイト様構造は、ペロブスカイト構造及びペロブスカイト構造に由来する任意の構造の両方を意味する。したがって、本明細書で使用される「ペロブスカイト様化合物」及び「ペロブスカイト様相」という用語は、それぞれ、ペロブスカイト様構造を有する化合物及び相を指す。

10

【0015】

特に、本発明の文脈における「ハロゲン化物ペロブスカイト」という用語は、立方晶系または任意のより低い結晶系（例えば、正方晶系、斜方晶系）を有する式 ABX_3 を有する相、ならびにハロゲン化物ペロブスカイトの異なる相の混合物を意味する。ハロゲン化物ペロブスカイトの構造は、中心原子 - 成分B（カオチン B^{n+} ）及び6つのX原子（アニオン X^- ）からなる角に接続された規則的または歪んだ八面体の三次元ネットワーク $[BX_6]$ からなる。

【0016】

特に、本明細書で使用される「ペロブスカイト様構造」は、別のモチーフの層と交互に（例えば、Aurivillius相、ルドルスデン - ポッパー（Ruddlesden - Popper）相、Dion - Jacobson相）、角に接続された八面体 $[BX_6]$ の層（ペロブスカイト層）を含む、いわゆる層状または二次元または低次元のペロブスカイト関連化合物の構造のセットを指す[Mitzi D. B. Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials // Progress in Inorganic Chemistry, Volume 48. Wiley Online Library, 2007. P. 1 - 121]。ペロブスカイト様化合物及びペロブスカイト様相は、それぞれ、ペロブスカイト様構造を有する化合物及び相に関連している。

20

30

【0017】

上記のハロゲン化物ペロブスカイト及びハロゲン化物ペロブスカイト様相は、ハロ鉛酸塩（haloplumbate）、ハロスズ酸塩及びハロビスマス酸塩（それぞれ鉛、スズ及びビスマスの複合金属ハロゲン化物塩）を含む複合ハロゲン化物塩に属し、したがって、一般に、そのような材料は、ペロブスカイト様構造を有する有機 - 無機金属 - ハロゲン化物化合物と呼ばれる。

【0018】

本明細書で使用される「シード」という用語は、100nm以下の任意の方向のサイズを有するペロブスカイト様相の結晶子の小粒子または核を指す。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0019】

【文献】国際公開第2018124938号

【文献】ロシア国特許出願公開第2685296号明細書

【文献】ロシア国特許出願公開第2675610号明細書

【非特許文献】

【0020】

【文献】Saliba M. et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance // Science (

50

80 - .) . 2016 . Vol . 354 , No 6309 . P . 206 - 209 .

【文献】Stepanov NM, Petrov AA, Belich NA, Tarasov AB, Study of the reactivity of the ternary system MAI - I2 - i - PrOH with metallic lead to obtain MAPbI3 films (MA = CH3NH3), the conference XXV International Conference of Students, Graduate Students and Young Scientists, 「Lomonosov」, abstract, Russia, April 9 - 13, 2018

【文献】Rakita Y. et al. Metal to Halide Perovskite (HaP): An Alternative Route to HaP Coating, Directly from Pb(0) or Sn(0) Films // Chem. Mater. 2017. Vol. 29, No. 20. P. 8620 - 8629

10

【文献】Mitzi D. B. Synthesis, Structure, and Properties of Organic - Inorganic Perovskites and Related Materials // Progress in Inorganic Chemistry, Volume 48. Wiley Online Library, 2007. P. 1 - 121

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0021】

技術的問題は、ペロブスカイト太陽電池中で光吸収層として使用して、類似体と比較して電力変換効率（PCEまたは効率）を向上させることができるペロブスカイト様構造を有する有機 - 無機金属 - ハロゲン化合物の半導体膜を生産するためのより簡素で技術的に高度な方法を発明することによって、既知の類似体及びプロトタイプでの固有の欠点を克服する必要があることである。

【0022】

特許請求された発明を使用することによって達成される技術的結果は、ペロブスカイト様構造を有する相のシードを含む膜の形成をもたらす中間ステップ及び初期試薬AXと成分Bの前駆体（以下「前駆体B」）の導入により、関連する方法と比較して増加した平均粒径を有するペロブスカイト様相の膜の形成を可能にすることであり、これにより、光吸収層として得られたペロブスカイト様材料の膜に基づいて、確実に太陽電池の効率（PCE）が向上する。

30

【0023】

追加の技術的結果は、ペロブスカイト様構造を有する有機 - 無機金属 - ハロゲン化合物への試薬AX及びX₂の作用による成分前駆体Bの反応変換を含む関連方法と比較して、提唱された方法を使用して得られたペロブスカイト膜の電子的特性及び光学的特性が改善されることである。

【0024】

提唱された方法の別の利点は、特別な高価な機器及び複雑な技術的要件を使用しないその実施可能性であり、これにより、特許請求された方法が工業的大規模生産での使用により適切になる。

40

【課題を解決するための手段】

【0025】

ペロブスカイト様構造を有する相のシード、ならびに初期試薬AX及び前駆体Bを含む、膜の中間ステップでの形成は、ペロブスカイトまたはペロブスカイト様構造を有する有機 - 無機金属 - ハロゲン化合物の得られた膜中での粒径を増大させるために必要である。粒径の増大により、多結晶半導体材料の膜の電子的特性及び光電子的特性が改善され、特に、結晶粒界での電荷キャリアの再結合の減少につながり、これは、より大きい粒子を有する同じ材料の膜に基づくデバイスの効率（PCE）の向上となる（本発明の実施例

50

セクションの表 1 を参照のこと)。ペロブスカイト様構造を有する相のシード、ならびに初期試薬 A X 及び前駆体 B を含む膜がハロゲンによって処理された場合、シードは、試薬 A X、前駆体 B、及び X₂（例えば、B + A X + X₂ = A B X₃ など）間の化学反応を介して初期試薬 A X 及び前駆体 B 及び他のシードを消費して成長し、これにより、最終的に大きい粒子（平均径 500 nm 以上）を有するペロブスカイト様相の膜となる。ハロゲンによる処理は、ハロゲンの特定の温度及び特定の分圧（または特定の濃度）で実施され、これにより、ペロブスカイト膜の化学反応速度及び粒径の制御がもたらされ、類似体及びプロトタイプの欠点を確実に克服できる。

【0026】

本発明の文脈において、化学変換は、成分 B の前駆体（金属、合金、酸化物）、試薬 A X、及び試薬 X₂ の反応の結果として、ハロゲン化物ペロブスカイト A B X₃ または組成物のハロゲン化物ペロブスカイト様化合物 A_{n+1} B_n X_{3n+1}（式中、1 < n < 100 である）の形成をもたらす化学的プロセスを意味する。一般的な場合、反応は次式で表すことができる：

$n B' + (n + 1) A X + ((3n + 1) / 2) X_2 = A_{n+1} B_n X_{3n+1} + Y$ 、ここで B' - は成分 B の前駆体であり、Y - は成分 B の前駆体として酸化物または塩を使用する場合に放出される副産物である。

【0027】

化学変換は、成分の同時添加及び複数回順次添加の両方の結果として生じ得る。本発明の文脈において、初期試薬（A X、X₂）及び前駆体（B）のペロブスカイト様構造を有する有機 - 無機金属 - ハロゲン化物化合物への完全な化学変換は、初期物質（試薬および前駆体）の 90%（モル分率）超が反応していることを意味する。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図 1】走査型電子顕微鏡（SEM）を使用した膜の上面の顕微鏡写真を示す図である。図 1（a）（左）は、金属鉛（成分 B の前駆体）の表面に、試薬 M A X と X₂ との混合物を [X₂] / [M A X] = 0.5 の比率で含む溶液を塗布した後に得られた膜の表面の顕微鏡写真を示す。膜の表面には、約 20 ~ 100 nm のサイズのペロブスカイト粒子 M A P b I₃ 及び M A I を見ることができる。図 1（b）（右）は、図 1（a）に示す膜のヨウ素（X₂）蒸気による処理後、及びペロブスカイト M A P b I₃ への完全な化学変換後に得られた最終ペロブスカイト膜の表面の顕微鏡写真である。得られた膜は、200 nm ~ 1 μm 以上のサイズの結晶子を含む。

【図 2】得られた M A P b I₃ ペロブスカイト膜の平均粒径、及びステップ I I で中間膜を形成するために使用された溶液の組成物、及び光吸収層としてこれらのペロブスカイト膜を使用して作製された膜を含む太陽電池の P C E（%）への依存性を反映するグラフを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

本発明に記載のペロブスカイトまたはペロブスカイト様構造を有する有機 - 無機金属 - ハロゲン化物化合物の半導体膜を生産する方法は、以下の主要なステップを含むプロセスである：

【0030】

ステップ - I：成分 B の前駆体層を形成する。ここで、B = 基板表面にある P b、S n、B i である。

【0031】

ステップ I I：モル比 0.5 < [A⁺] / [X⁻] < 10 の成分 A⁺ と X⁻ との混合物、またはそれぞれモル比 0 < [X⁻] / [X₂] < 1 または 0 < [X₂] / [A X] < 1 の範囲を有する試薬 A X 及び試薬 X₂ の混合物を含む複合試薬の成分 B の前駆体層の表面に塗布し、ペロブスカイト様相のシード、ならびに A X 及び B の成分を含む膜を形成する。このステップには、その化学組成を変更することなく、得られた膜を後プロセス処理（加熱

10

20

30

40

50

、アニーリング、光照射)する追加ステップを含めることができる。

【0032】

ステップIII：ペロブスカイトまたはペロブスカイト様相のシード、及び試薬AXと成分Bの前駆体を含む事前に形成された膜を、試薬X₂で処理(暴露)し、ペロブスカイトまたはペロブスカイト様構造を有する有機-無機金属-ハロゲン化合物化合物の半導体膜、またはペロブスカイトもしくはペロブスカイト様構造を有する有機-無機金属-ハロゲン化合物化合物の標的相と同一の組成物を有する材料の膜、またはそれらの混合物が形成される。最後の2つのケースでは、得られた材料の膜の後プロセス処理の補助ステップを導入して、膜材料の任意の不純物相をペロブスカイトまたはペロブスカイト様構造による有機-無機金属-ハロゲン化合物化合物の標的相に完全に確実に変換する。

10

【0033】

第1のステップ(ステップI)では、成分Bの前駆体層がキャリア基板の表面に形成される。この場合、ガラス、透明導電性酸化ケイ素、透明及び導電性ポリマーなどのポリマー、及び使用される試薬及び最終材料(ペロブスカイトハロゲン化合物またはペロブスカイト様化合物)に対して不活性な任意の他の材料がキャリア基板として使用される。提唱されたプロセスの3つの主要なステップすべてで発生する物理化学的プロセスは、キャリア基板の不活性材料の性質に依存しないことが実験により示された。特許請求される発明の用語における不活性材料は、その合成に使用される最終材料、その成分、試薬及び溶媒との任意の化学的相互作用を起こさない任意の材料である。以下、基板材料を基板の上層の材料と呼び、その上に成分Bの前駆体が直接塗布される。

20

【0034】

本発明の一実施形態では、キャリア基板材料は、ペロブスカイト太陽電池及び同様の光起電力デバイスの構築に使用される材料と同一に選択された。典型的には、このようなデバイスでは、ABX₃層は、ガラスまたは透明ポリマーの最上部に蒸着された透明な電子伝導性材料(透明な導電性酸化物、導電性ポリマー)の層の表面に塗布される。一般的な場合、キャリア基板には、光吸収材料ABX₃の層及びその上にある機能層を除いて、完成デバイス(太陽電池、LED)を作製するために必要なすべての機能層が含まれていると想定される。

【0035】

本発明の一実施形態では、厚さ5nm~500nmの鉛、スズ、またはビスマスの層を、以下の材料の基板に噴霧した：インジウムスズ酸化物(ITO)でドーピングされたフッ素ドーピング酸化スズ(FTO)ガラス、酸化スズSnO₂(FTO、ITO上)または酸化チタンTiO₂(平面及びメソポーラス層)、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリアルアミン(PTAA)。

30

【0036】

成分Bの前駆体層を塗布する前に、キャリア基板の表面から汚染物質を完全に除去する。特に、超音波を用いて表面活性物質(界面活性剤)の水溶液で精製し、蒸留水で洗浄し、オゾンプラズマで精製する。

【0037】

成分Bの前駆体は、金属膜の形態-Pb、Sn、Biもしくはそれらの合金、または積み重ねられた金属(Pb、Sn、Bi)の複数の層を含む層状構造で塗布される。また、鉛の塩及び酸化物、例えば、PbI₂及びPbOもまた、成分Bの前駆体として使用することができる。

40

【0038】

成分Bの前駆体は、成分Bを含む事前に塗布された固相化合物の真空蒸着、電気化学蒸着、化学蒸着、分解、または他の方法によって塗布される。

【0039】

最も簡便で技術的に進歩したのは、前駆体としての金属成分Bの使用である。所与の厚さの金属膜を塗布するための方法は、周知であり、広く分布しており、利用可能である。

【0040】

50

一実施形態では、金属（スズ、鉛、ビスマス）の形態の成分 B の前駆体の膜を、真空中での熱またはマグネトロンスパッタリングによって蒸着させた。同時に、洗浄した基板を真空チャンバ内に入れ、加熱するつばまたはマグネatron 標的から所定の距離に固定し、噴霧コーティングの厚さを石英厚さセンサーにより制御してスパッタリングを行った。

【0041】

第2のステップ（ステップII）において、複合試薬は、成分 B の前駆体層の表面に塗布され、複合試薬は、 $0.5 < [A^+] / [X^-] < 10$ のモル比で成分 A^+ 及び X^- の混合物を含むか、またはモル比がそれぞれ $0 < [X^-] / [X_2] < 1$ または $0 < [X_2] / [AX] < 1$ の範囲で試薬 AX 及び試薬 X_2 を含み、ペロブスカイト様相のシード、及び試薬 AX 、及び前駆体 B を含む膜が形成される。

10

【0042】

試薬 AX または成分 A^+ と X^- の混合物、及び試薬 X_2 を含む複合試薬は、インクジェット印刷、スクリーン印刷、スピンコーティング、及び浸漬コーティングエアゾールスプレー法、特に、超音波スプレー、ノズルを介した噴霧、エレクトロスプレー、エアゾールインクジェット印刷または他の方法を使用して、成分 B の前駆体層の表面に均一な薄層で分布される。

【0043】

複合試薬として、カチオン A^+ 、アニオン X^- 及びハロゲン X_2 を含む溶液または溶媒希釈溶解物、ならびに1つ以上の溶媒との混合物中の液相または固相にこれらの成分を含むコロイドまたは懸濁液またはエマルジョンを使用する。

20

【0044】

必要な化学量論比で複合試薬の組成物に成分 A^+ 及び X^- を添加するために、 AX 塩自体及び塩の任意の混合物の両方を使用することが可能であり、そのうちの少なくとも1つが、成分 A^+ 、及び任意の他の成分 X^- を含む。混合の結果、溶液の組成物中に成分 A^+ 及び X^- が両方とも現れる。本発明の一実施形態では、複合試薬は、ハロゲン化アニオン源としてハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化カリウムまたはハロゲン化水素と混合された一価有機カチオンのアセテート、ホルメート、フルオリド、シュウ酸塩を使用して調製され、有機カチオン塩及びアニオンハロゲン化物源は、ユニットに近い比率で得られた。

【0045】

本発明の一実施形態では、ヨウ化メチルアンモニウム (CH_3NH_3I)、臭化メチルアンモニウム (CH_3NH_3Br)、ヨウ化ホルムアミジニウム (FAI)、臭化ホルムアミジニウム ($FABr$)、ヨウ化セシウム (CsI) 及び置換された（第1級、第2級、第3級、または第4級）アンモニウムカチオンの様々なハロゲン化物塩及び好適な一価カチオンを含む他の化学量論的ハロゲン化物を AX 塩として使用した。

30

【0046】

提唱された方法の実施を成功させるために、塗布される複合試薬中の試薬 AX 及び X_2 の濃度は、膜の単位面積あたりの成分 B に対して化学量論的量の成分 A が確実に塗布されるように選択される。

【0047】

この条件は、特に、試薬 AX の前駆体成分 A が、膜の単位面積あたりの化学量論量で膜表面に塗布される場合に満たされる。この場合、得られる材料の最適な A/B 比から最大10%の偏差が許容され得る。

40

【0048】

3Dハロゲン化物ペロブスカイトの場合、最適 A/B 比は1である。これは、最終材料 ABX_3 の化学量論に対応し、変換完了後に単相膜になるためである。別のペロブスカイト様化合物の場合、この比率は、所望の化合物に応じて変化し得る。特に、 A/B 比 = $(n+1)/n$ が、層状ハロゲン化物ペロブスカイトに最適であることが示された。

【0049】

一実施形態では、層状ハロゲン化物ペロブスカイト BA_2PbI_4 、 PEA_2PbI_4 、 BDA_2PbI_4 (BA^+ は、ブチルアンモニウムカチオンであり、 PEA^+ は、フェニルエ

50

チルアンモニウムカチオンであり、 BDA^{2+} は、ブタンジアンモニウムカチオンである)が最適なA/B比約2で得られた。同様に、任意のペロブスカイト様化合物の最適なA/B比は、その化学式に従って容易に計算できる。

【0050】

前駆体Bの膜の単位面積あたり一定量の試薬AX及び X_2 を塗布する最も簡便で技術的に簡素な方法は、成分Bの前駆体層の表面にそれらの溶液を分配することである。この場合、アセトン、アルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、またはこれらの溶媒の混合物を任意の比率で使用し、任意の他の有機または無機の中性溶媒を使用することも可能である。この文脈において、中性溶媒は、0.3Mを超える濃度で成分Bの化合物を溶解することができない任意の溶媒である。

10

【0051】

本発明の異なる実施形態において、試薬AX及び X_2 を含む複合試薬は、任意の手段によって基板上に塗布され得る。典型的には、試薬AX及び X_2 の薄層を基板の表面全体に均一に分布させるために、スピンコーティング法は、分布が高速であり、必要とする溶液が少量であるため、簡便である。一般に、大面積の基板の場合、複合試薬は、スピンコーティング、スプレーコーティング(エアゾールスプレー)、スロットダイコーティング、または蒸着によって基板上に塗布される。

【0052】

特許請求された方法を首尾よく実現するためには、ステップIIの後に、所望のペロブスカイト様化合物の化学式に対応するA/B比を有するのみでなく、ペロブスカイト様相(ペロブスカイト相核)のシード、ならびに残留試薬AX及び前駆体Bを含む膜を得る必要がある。

20

【0053】

ペロブスカイト相核を形成するための基本的に重要な条件は、試薬溶液AX及び X_2 と成分Bの前駆体との化学反応がペロブスカイトを形成する可能性である。この場合、成分Bの初期前駆体の一部のみを化学変換させてペロブスカイトにし、ペロブスカイトの形成を伴う次のステップ(III)で、ハロゲンによる処理中に、塗布された試薬AXの過剰分と反応させるために、その一部を変更しないでおく必要がある。

【0054】

ステップII後のシードの形態のペロブスカイト様相の量は、塗布された複合試薬中のハロゲン X_2 の量によって決まる。このため、試薬AX及び X_2 と相互作用する際に成分B前駆体のペロブスカイトへの化学反応(化学変換)のみが起こり、成分B前駆体がAXと相互作用するときに、ペロブスカイトが形成されないような条件下でプロセスが実施される。試薬AXと X_2 が一緒になって高反応性のポリヨウ化物溶融物を形成するため、これらの条件が実現される[Petrov A. A. et al. A new formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts // Mater. Horiz. 2017. Vol. No. 4. P. 625 - 632]。これは成分Bの前駆体と反応し、低温で数秒または数十秒でペロブスカイトを形成するが、成分Bと試薬AXとの反応は、高い温度でまたは時間オーダー間のみ顕著な速度で進行する。

30

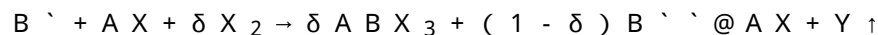
40

【0055】

したがって、化学量論量のAXを成分Bの前駆体に塗布する場合、ペロブスカイトの量は、比率 $[X_2]/[AX]$ またはハロゲン- δ の比率によって決定される。

【0056】

したがって、ステップIIで発生する化学プロセスの一般式は次のように記述できる：



式中、 B' は成分B(通常は、金属の形態)の最初の前駆体であり、 B'' は、成分B(ペロブスカイトでもペロブスカイト様化合物でもない)の最終前駆体であり、通常は、元の前駆体 B' と同じであり、Yは、副産物である(その後、後プロセス処理で取り除くことができる)。

50

$Pb + MAI + \delta I_2 \rightarrow \delta MAPbI_3 + (1 - \delta) Pb @ MAI$
 $\{Pb_{0.8}Sn_{0.2}\} + MAI + \delta I_2 \rightarrow \delta MAPb_{0.8}Sn_{0.2}I_3 + (1 - \delta)$
 $\{Pb_{0.8}Sn_{0.2}\} @ MAI$
 $Pb + 2BAI + \delta I_2 \rightarrow \delta BA_2PbI_4 + (1 - \delta) Pb @ 2BAI$
【0057】

本発明の一実施形態では、試薬AX及びX₂を含む有機溶媒溶液は、スピンコーティングを含む有機溶媒をスピンコーティング（またはスピンコーティング）することによって、成分B前駆体の表面に塗布されて、ハロゲン化物ペロブスカイト相の粒子の核を含む膜を形成する。スピンコーティングのプロセスにおいて（例えば、

- 論文（<http://konf.x-pdf.ru/18fizika/632895-1-fotovoltaicheskie-strukturi-organicheskikh-poluprovodnikov-kvantovih-tochek-cdse.php>）；

- GOST R ISO 27911-2015「State system for ensuring the uniformity of measurements (GSI). Chemical analysis of the surface. Scanning probe microscopy. Determination and calibration of the lateral resolution of a near-field optical microscope」（<http://docs.cntd.ru/document/1200119068>）；

- https://www.msu.ru/science/main_themes/v-mgu-razrabotali-novuyu-strategiyu-polucheniya-perovskitnykh-solnechnykh-yacheek.htmlに開示されている）

、溶液は表面に均一に薄層で分布しており、溶媒の蒸発が開始すると同時に、結果として、成分Bの前駆体の膜の上の薄層における試薬AX及びX₂の濃度が増加し、AX及びX₂と成分Bの前駆体との迅速な化学反応が開始する。 $[X_2]/[AX]$ 比が0より大きく1より小さい場合、結果は、ペロブスカイト相またはペロブスカイト様相の粒子の核、ならびにAX及びBを含む膜となる。膜は、プロセスが10～40の温度で実行される場合、5～100秒のオーダーの時間で達成される。X₂を含まない場合、これらの条件下でペロブスカイトの形成は発生しないが、 $[X_2]/[AX]$ が1より大きい場合、反応は前駆体によって成分Bを完全に変換して、ハロゲン化物ペロブスカイトにする。

【0058】

したがって、提唱された方法の重要なステップ（ペロブスカイトまたはペロブスカイト様相の核、ならびに試薬AX及び前駆体Bを含む膜の形成）は、 $[X_2]/[AX]$ 比が、0より大きく1より小さい範囲内にある場合に実現できる。この最適な比率は、0.5に近くなる（本発明の実施例及び表1のセクションを参照）。

【0059】

本発明の特別な場合において、ステップIIで得られた膜は、追加の後プロセス処理を受けることができる。後処理は、アニーリング（熱処理）、特定の組成物の雰囲気での処理（不活性ガス、乾燥空気、湿った空気、溶媒蒸気（solvent fume））、可視光、紫外線、または赤外線照射からなり得る。後プロセス処理は、残留溶媒または他の補助試薬を除去し、ハロゲン化物ペロブスカイト（またはペロブスカイト様化合物）を形成する反応の可能な副生成物を除去し、所望の進行度まで所望の反応を完了するために実行される。ほとんどの場合、本発明の実施にあたって、ステップIIの後処理は、所与の温度（30～300）での短期（1～3600秒）のアニーリングから構成される。

【0060】

第3のステップ（ステップIII）では、ペロブスカイト相またはペロブスカイト様相の粒子の胚、ならびに試薬AX及びBを含む形成された膜は、成分Bの前駆体及び試薬AXが完全に反応して、ペロブスカイト構造またはペロブスカイト様構造のハロゲン化物材料の膜を産生するまで、X₂をプロセス処理する。

【0061】

一実施形態では、X₂（ハロゲン）または「ハロゲン化」による処理は、気相または液相で実施される。第1のケースでは、ハロゲン蒸気を使用され、第2のケースでは、ハロ

ゲンを含む中性溶媒溶液が使用される。この文脈において、中性溶媒とは、最終材料（例えば、ペロブスカイト ABX_3 ）を溶解せず、化学的に相互作用せず、それと相互作用せず、試薬 AX 及び前駆体 B を溶解せず、それらと化学的に相互作用しない任意の溶媒を意味すると理解される。

【0062】

一実施形態では、アルカン（ヘプタン、オクタン、デカン）、ハロアルカン（クロロホルム、ジクロロメタン）、トルエン、クロロベンゼン、エーテル及びエステル、ならびに他のわずかに極性であるかまたは非極性の溶媒、及びそれらの任意の混合物をハロゲン X_2 の溶媒として使用する。ハロゲンがハロゲン化物ペロブスカイトまたはペロブスカイト様相にさらされた場合、中性溶媒の性質が試薬 AX 及び成分 B の前駆体の化学変換に影響を与えないことが実験的に示されたため、原則として任意の中性溶媒を使用できる。

10

【0063】

一実施形態では、気相からのハロゲン化は、ステップ II で形成された膜が置かれる密閉された恒温容器内の空気または中性ガスの雰囲気中で室温で実施される。

【0064】

ステップ II で形成された膜をハロゲン（ X_2 ）により処理している間、膜中に含まれる試薬 AX 及び前駆体 B は、ペロブスカイト様相のシードの近くで事前にハロゲンと反応し、その結果、ペロブスカイト様相が成長し、ペロブスカイト様相の大きい粒子（典型的には、 500 nm より大きい）を形成する。一般に、多結晶薄膜の「大きい粒子」は、本明細書では、平均粒径が膜厚以上である粒子として定義される。ペロブスカイト様相の膜の最適な厚さは $200 \sim 1000\text{ nm}$ の範囲であり、これは、典型的には、この膜により、 90% を超える入射光の吸収が確実に行われる。

20

【0065】

所定の組成物及び所定の厚さのハロゲン化物ペロブスカイトの膜を得るための化学変換の最適条件は、プロセス処理の温度及び時間（化学変換時間）、ならびにハロゲン蒸気の圧力または溶液中のハロゲン濃度を変動させることによって選択した。本発明の異なる実施形態において、パラメータは、以下のように変化させた： $0 \sim 300$ の温度、 $5\text{ 秒} \sim 3600\text{ 秒}$ のプロセス処理時間、 $0.01\text{ mmHg} \sim 500\text{ mmHg}$ のハロゲン蒸気の方圧（表 1 を参照）。

【0066】

所定の温度及び所定のハロゲン分圧（または溶液の場合は、所定の濃度）でハロゲンを使用してプロセス処理することにより、膜表面へのハロゲンの流入速度を設定できるため、変換反応速度及び形成されるペロブスカイト膜の粒径を設定できる。温度及び/または分圧の上昇は、変換反応の加速につながる。結晶子サイズは、変換反応の期間が長くなるにつれて大きくなる。しかし、膜の完全な変換がすでに達成されているあるプロセス処理時間から開始して、さらに処理することにより、ペロブスカイトハロゲン化物膜の形態及び光電子特性の劣化につながり得る。

30

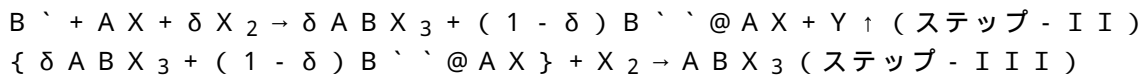
【0067】

ハロゲン X_2 による処理中、反応性ポリハロゲン化物溶融物の形成は、反応 $AX + nX_2 \rightarrow AX_{2n+1}$ に従って生じることに留意のこと [Petrov A. A. et al. A new formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts // Mater. Horiz. 2017. Vol. 4, No. 4. P. 625 - 632.]. ポリハロゲン化物溶融物により、成分 B の前駆体のハロゲン化物ペロブスカイトまたはペロブスカイト様相への化学変換が容易になる。提唱された方法の重要な特徴は、ハロゲンペロブスカイトまたはペロブスカイト様化合物の存在下での反応形成に必要な試薬及び成分を含む膜へのハロゲン流入速度を制御する能力である。この場合、反応 $B + AX + X_2 = ABX_3$ によって形成されるペロブスカイトは、多数の小さい結晶子または粒子を形成しないが、確実にハロゲン処理膜内に存在する小さいペロブスカイト相の成長または反応成長が行われる。したがって、提唱された方法の第 2 及び第 3 のス

40

50

テップで実施される全プロセスは、ハロゲン化物ペロブスカイトの場合、次式によって反映することができる：



ここで、中括弧 { } で示されている試薬は、第 2 のステップで形成された膜の一部である。
【 0 0 6 8 】

したがって、ロシア国特許出願公開第 2 6 8 5 2 9 6 号 (C 1) 明細書に記載されている方法とは対照的に、特許請求された溶液は、ハロゲンによる化学変換中にハロゲン化ペロブスカイトの形成の遅延をもたらし、結晶子がより大きいサイズに成長する可能性に寄与し、かつこれに必要な条件は、ペロブスカイト膜形成の第 2 の (中間) ステップにおいて、上記組成物の膜が形成されることである。ペロブスカイトの形成が遅く、したがって、平衡に近い条件下での結晶の成長が遅いため、結晶子が大きい膜が産生される可能性があるのみでなく、結晶内の欠陥の濃度も低くなる。

10

【 0 0 6 9 】

本発明の一実施形態では、ハロゲンの影響下での化学変換の完了後のハロゲン化物ペロブスカイトまたはペロブスカイト様相の膜は、追加の後プロセス処理を受ける。後処理には、アニーリング (温度処理) 、特定の組成物の雰囲気での処理 (不活性ガス、乾燥空気、湿った空気、溶媒蒸気) 、可視光、紫外線、または赤外線の照射、及び溶液または所望の組成物の溶媒による処理が含まれ得る。後プロセス処理は、膜によって吸着された過剰なハロゲンを除去するため、化学変換の考えられる副生成物を除去するため、またはペロブスカイト層の機能特性を改善するために実行される。

20

【 0 0 7 0 】

一実施形態では、ハロゲンによる長時間 (5 分以上) の反応処理中に、所与の温度もしくは特定の温度範囲で、または膜の上の圧力を大気圧より低くして、または示された効果を同時に使用して、膜をアニーリングすることからなる後処理を使用して、ハロゲン X_2 の過剰分を除去した。さらに、温度が高く圧力が低いほど、ハロゲン除去率は高くなる。この材料の最適な後プロセス処理温度は、確実にハロゲンの過剰分を迅速に (1 0 分未満で) 除去し、材料の分解またはその特性の劣化 (部分的さえも) を引き起こさない温度である。例えば、上限温度は、 $FAPbI_3$ ハロゲン化物ペロブスカイトでは 1 9 0 、 $MAPbI_3$ ペロブスカイトでは 1 5 0 、 $CsPbBr_3$ ペロブスカイトでは 4 5 0 である。

30

【 0 0 7 1 】

最も技術的に進歩した効率的な後プロセス処理方法は、高温での数分から 1 時間のアニーリングである。アニーリングは、所定の材料 (ペロブスカイト ABX_3 またはペロブスカイト様相) D に最適な温度範囲で、この材料の熱安定性範囲を超えないように実施する。

【 0 0 7 2 】

アニーリングは、化学量論的にハロゲン化ペロブスカイトと一致するが、異なる構造を有する相の化学変換中の形成中にも実施した。例えば、化学変換を行った後、 $FAPbI_3$ の六方晶相などの $FAPbI_3$ 組成物の膜を、1 6 0 で 3 0 分間アニーリングした。

【 0 0 7 3 】

40

本発明の一実施形態では、一次 (一置換、 $R - NH_3^+$) 、二次 ($R_1 (R_2) NH_2^+$) 、三次 ($[R_1 (R_2) (R_3) NH]^+$) 、及び四次 ($[([R_1 (R_2) (R_3) NR_4]^+)$ アンモニウムカチオンなど、様々な置換アンモニウムカチオンから選択される間隔または層間有機カチオン E^+ を含む組成物 $E_2 A (n - 1) B_n X_{3n+1}$ の層状ハロゲン化物ペロブスカイトを得ることが可能である。この場合、対応するカチオンまたはそれらの混合物のハロゲン化物または他の塩が複合試薬に添加され、次いで、プロセスのステップ I I において、成分 B の前駆体層の表面に塗布される。

【 0 0 7 4 】

複合試薬中の成分 E と A との比率は、得られる層状ペロブスカイトの比率に近いように選択される。成分濃度は、0 . 1 M ~ 7 M まで変化する。層状ペロブスカイトの膜を生産

50

するプロセスの第3ステップでのハロゲン処理は、25 ~ 150 の温度で実施され、このバルクカチオンを含む層状ペロブスカイトの最適な処理温度は、所望の置換されたアンモニウムカチオンのポリハロゲン化物の融解をもたらす最低温度に近い。

【0075】

本発明の一実施形態では、組成物 BA_2PbI_4 、 PEA_2PbI_4 、 $BDA PbI_4$ 、 $(BMA)_2PbI_4$ 、 $BA_2MAPb_2I_7$ の層状ハロゲン化物ペロブスカイトの薄膜は、異なる組成物の液体複合試薬を塗布することにより、厚さ約 60 nm の予め蒸着させた Pb の膜を化学変換することによって得た。特に、ステップ III では、 BA_2PbI_4 では、複合試薬として、濃度 $[BAI] = 0.9 - 1.1 M$ 、モル比 $[I_2] / [BAI] = 0.5$ のヨウ化ブチルアンモニウムの溶液を使用した。10 PEA_2PbI_4 では、複合試薬として、濃度 $[PEAI] = 1.1 M$ 、モル比 $[I_2] / [PEAI] = 0.5$ のヨウ素及びヨウ化フェニルエチルアンモニウム ($PEAI$) の溶液を使用した。 $BDA PbI_4$ では、複合試薬として、濃度 1.2 M、モル比 $[I_2] / [BD AI] = 0.5$ のヨウ素及びヨウ化ブタンニアンモニウム ($BDAI_2$) の溶液を使用した。 $(BMA)_2PbI_4$ では、複合試薬として、 $[BMAI] = 1.1 M$ 、 $[I_2] / [BMAI] = 0.5$ の比率のヨウ素とヨウ化ブチルメチルアンモニウム (またはブチル (メチル) アザニウム) ($BMAI$) の溶液を使用した。 $BA_2MAPb_2I_7$ では、複合試薬として、 BAI 濃度が 0.6 M、 MAI 濃度が 0.3 M、ヨウ素とヨウ化物との全体の比率が 0.5 に近いヨウ素とブチルアンモニウム及びメチルアンモニウム (MAI) ヨウ化物の溶液を使用した。ステップ III では、上記のようにして得た膜を、50 以上の温度で5分間ハロ 20 ゲン (I_2) 蒸気により処理した。これらの例は、様々な置換アンモニウムカチオンを含む層状ハロゲン化物ペロブスカイトが実質的に同一の条件下で得ることができることを示している。層状ペロブスカイトの調製に必要な条件も、有機カチオンの置換基の種類に依存しないことに留意されたい。

【実施例】

【0076】

以下の表は、膜の形成の典型的な条件、及びそれらに基づくデバイスの効率 (作製された場合) を示す。

【0077】

第1の列 P [D] は、成分 B の前駆体を示す。その層の最適な厚さは、金属膜 (Pb、Sn、Bi またはそれらの合金、または積み重ねられた金属 (Pb、Sn、Bi) の複数の層を含む層状構造) の場合、約 60 ~ 65 nm である。 30

【0078】

第2の列は、 $[X_2] / [AX]$ 比、及び塗布された複合試薬中の AX の濃度を示している。蒸気から塗布された純粋な AX を塗布することを除くすべての場合において、複合試薬は、 X_2 及び AX の溶液を含む有機溶媒の形態でを使用した。

【0079】

第3の列は、第2の列に示された試薬を前駆体 B の膜に塗布することによって得られた膜の後プロセス処理 (例えば、アニーリング) の条件を示している。

【0080】

第4の列は、ステップ II の後に形成された前駆体膜のハロゲン (X_2) による処理条件を示している。 40

【0081】

第5の列は、ステップ III (X_2 による処理) の完了後に得られた膜の最終処理 (アニーリング) の条件を示している。これは、過剰なハロゲンを除去し、 ABX_3 層の形成を完了するために必須である。

【0082】

第6の列は、X線相分析による、得られた材料の相を示している。

【0083】

第7の列は、得られた有機 - 無機金属 - ハロゲン化物ペロブスカイト様化合物の平均粒 50

径を示している。

【 0 0 8 4 】

第 8 の列は、得られた有機 - 無機金属 - ハロゲン化物ペロブスカイト様化合物の膜を光吸収層として含む、作製した太陽電池の P C E (%) を示している。

【 0 0 8 5 】

【 表 1 】

1	2	3	4	5	6	7	8
P[D] (I)	$[X_2]/[A$ X], C (M) (II. 1)	後プロセス 処理 (II. 2)	X_2 、処理 (III)	後処理	相 (化合物)	d_{grain} (nm)	PCE 、 %
Pb	0, *	N ₂ , 100°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 6 分	N ₂ 、 0 分	MAPbI ₃	300	10
Pb	0. 25、 0. 6M	N ₂ , 100°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 10 分	N ₂ , 100°C、 20 分	MAPbI ₃	300	—
Pb	0. 25、 0. 7M	N ₂ , 100°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 10 分	N ₂ , 100°C、 20 分	MAPbI ₃	300	9
Pb	0. 75、 0. 5M	N ₂ , 100°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 7 分	N ₂ , 100°C、 20 分	MAPbI ₃	400	9
Pb	0. 75、 0. 6M	N ₂ , 100°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 7 分	N ₂ , 100°C、 20 分	MAPbI ₃	450	12. 5
Pb	0. 75、 0. 7M	N ₂ , 100°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 7 分	N ₂ , 100°C、 20 分	MAPbI ₃	420	12
Pb	1. 0、 0. 5M	N ₂ , 100°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 6 分	N ₂ , 100°C、 20 分	MAPbI ₃	550	12
Pb	1. 0、 0. 6M	N ₂ , 100°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 6 分	N ₂ , 100°C、 20 分	MAPbI ₃	500	11. 5
Pb	0. 5、 0. 5M	N ₂ , 100°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 8 分	N ₂ , 100°C、 20 分	MAPbI ₃	700	13. 5
Pb	0. 5、 0. 6M	N ₂ , 100°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 8 分	N ₂ , 100°C、 20 分	MAPbI ₃	750	15. 5
Pb	0. 5、 0. 6M	N ₂ , 80°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 8 分	N ₂ , 100° C、 30 分	MA _{0. 25} FA _{0. 75} PbI ₃	800	14. 5
Pb	0. 5、 0. 7M	N ₂ , 80°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 8 分	N ₂ , 100° C、 30 分	MA _{0. 25} FA _{0. 75} PbI ₃	>950	15. 5
Pb	0. 5、 0. 65M	N ₂ , 100°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 9 分	N ₂ , 120°C、 25 分	MA _{0. 25} FA _{0. 75} PbBr _{0. 5} I _{2. 5}	>1000	15
Pb	0. 5、 0. 70M	N ₂ , 100°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 9 分	N ₂ , 120°C、 25 分	MA _{0. 25} FA _{0. 75} PbBr _{0. 5} I _{2. 5}	900	19%
Pb	0. 5、 0. 75M	N ₂ , 100°C, 3 分	I ₂ , 25°C、 8 分	N ₂ , 120°C、 25 分	MA _{0. 25} FA _{0. 75} PbBr _{0. 5} I _{2. 5}	950	18. 5
Pb	0. 5、 0. 7M	N ₂ , 110°C, 3 分	I ₂ , 55°C、 5 分	N ₂ , 125°C、 40 分	CS _{0. 05} MA _{0. 2} FA _{0. 75} PbBr _{0. 5} I _{2. 5}	800	19. 2
Pb _{0. 8} S n _{0. 2}	0. 5、 0. 6M	Ar、 60°C、 2 分	I ₂ , 40°C、 6 分	Ar、 100°C、 10 分	MAPb _{0. 8} Sn _{0. 2} I ₃	850	—
Pb _{0. 9} B i _{0. 1}	0. 5、 0. 65M	N ₂ , 80°C、 4 分	I ₂ , 25°C、 8 分	N ₂ , 130°C、 20 分	MA _{0. 2} FA _{0. 8} Pb _{0. 9} Bi _{0. 1} I ₃	500	—
Pb	0. 5、 1. 1M	N ₂ , 70°C、 4 分	I ₂ , 70°C、 8 分	N ₂ , 130°C、 20 分	BA ₂ PbI ₄	—	—
Pb	0. 5、 0. 9M	N ₂ , 90°C、 4 分	I ₂ , 60°C、 8 分	N ₂ , 120°C、 30 分	BA ₂ MAPb ₂ I ₇	—	—
PbO	0. 5、 0. 5M	N ₂ , 70°C、 2 分	I ₂ , 25°C、 6 分	N ₂ , 100°C、 20 分	MAPbI ₃	550	12. 5

【 0 0 8 6 】

表 1 及び図 2 は、 M A P b I ₃ 膜中のペロブスカイト粒子の平均粒径、及びそれらの調製条件に応じた、光吸収層としての対応するペロブスカイト膜を含む太陽電池の効率に関するデータを示している。提示されたデータから、次の結論を導出できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

ステップ I I でヨウ素添加剤を含まずに鉛表面に M A I を塗布したときに、化学反応は起こらず、ペロブスカイト粒子の核形成は起きない。ヨウ素による処理は、ポリヨウ化物溶融物の形成をもたらす、それはすぐに金属鉛と反応して、多数の小さいペロブスカイト粒子を形成する。その結果、得られたペロブスカイト膜は、比較的小さい粒径を有し、太陽電池中において光吸収層として使用した場合、比較的低い効率値を示す。

【 0 0 8 8 】

ステップ I I において、比率 $[X_2] / [AX] = 1$ の複合試薬を鉛表面に塗布したときに、所定の粒径の M A P b I ₃ ペロブスカイト膜が即座に形成され、その後のハロゲンによる処理では反応成長が生じない。その結果、得られたペロブスカイト膜は、5 0 0 n m 程度の平均粒径を有し、太陽電池中の光吸収層として使用した場合、比較的低い効率値（最大 1 2 % ）を示す。

10

【 0 0 8 9 】

ステップ I I において、モル比 $[X_2] / [AX] = 0.5$ の複合試薬を金属（P b ）層の表面に塗布したときに、ペロブスカイト様相のシード（核）を含む「前駆体膜」が形成される。次に、前駆体膜をヨウ素で処理した後、化学反応によりペロブスカイト粒子が成長する。その結果、得られたペロブスカイト膜は、大きい平均粒径（7 0 0 ~ 8 0 0 n m 程度）を有し、太陽電池中の光吸収層として使用した場合、高い効率値（最大 1 6 % ）を示す。

【 0 0 9 0 】

20

したがって、得られた実験データは、ペロブスカイト様化合物膜プロセス処理の中間ステップの導入が、確実にペロブスカイト様相のシード、ならびに初期試薬 A X 及び B を含む前駆体膜を形成することを直接示している。これは、平均粒径が増加しているペロブスカイト膜を形成する重要なステップであり、結果として得られるペロブスカイト太陽電池の効率の向上をもたらす。

【 0 0 9 1 】

異なる A ⁺ カチオン及び X ⁻ アニオンを含むペロブスカイト様化合物を得るには（表 1 ）、比率 $[X_2] / [AX]$ のみでなく、塗布される複合試薬中の異なるカチオンとアニオンとの比率も重要である。一実施形態では、組成物 M A _{0.25} F A _{0.75} P b I ₃ の膜を得るために、 $[MA^+] / [FA^+]$ モル比が約 3 である複合試薬を使用した。組成物 M A _{0.25} F A _{0.75} P b B r _{0.5} I _{2.5} の膜を得るために、約 3 の $[MA^+] / [FA^+]$ モル比、約 5 のモル比 $[I^-] / [Br^-]$ を使用した。すなわち、複合試薬中の異なる A ⁺ カチオンの比率と異なる X ⁻ アニオンの比率は、ペロブスカイト様構造を有する有機 - 無機金属 - ハロゲン化合物化合物の得られた膜中で、それらの望ましい比率に近い比率で選択するものとする。

30

40

50

【図面】

【図 1】

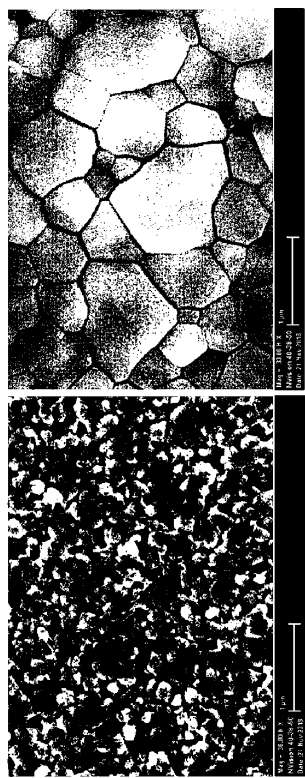
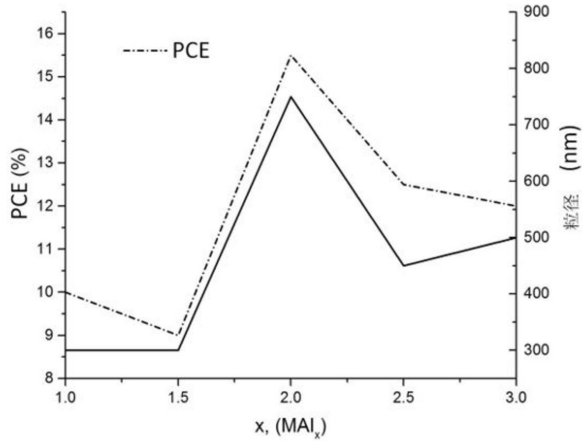


FIG. 1

【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 K	11/66 (2006.01)	C 0 9 K	11/66	
C 0 9 K	11/74 (2006.01)	C 0 9 K	11/74	
H 0 1 L	21/368 (2006.01)	H 0 1 L	21/368	Z
H 1 0 K	30/40 (2023.01)	H 1 0 K	30/40	
H 1 0 K	71/12 (2023.01)	H 1 0 K	71/12	
H 1 0 K	85/50 (2023.01)	H 1 0 K	85/50	

- (72)発明者 ロシア国 1 1 9 3 3 1 モスクワ, ユーエル・クルプスコイ ケーヴィー・3 0 ディー・1 1
ベリッチ, ニコライ アンドレーエヴィチ
- ロシア国 2 4 9 0 1 0 カルーガスカヤ オブラスト', ポロフスキー ライオン エヌ・ピー・ポロ
フスク - 2 ケーヴィー・2 0 ディー・3 8
- (72)発明者 グリシコ, アレクセイ ユリエヴィチ
- ロシア国 4 0 0 1 2 0 ヴォルゴグラード, ユーエル・クズネツカヤ ケーヴィー・1 2 3 ディー
ー・6 5
- (72)発明者 シュレンスカイア, ナタリア ニコラエヴナ
- ロシア国 1 4 1 8 0 0 モスコフスカヤ オービーエル., ドミトロフスキー アール - エヌ ピー
オーエス・アフトポリゴン ディー1 2 エー
- (72)発明者 グッディリン, ユージーン アレクセイヴィチ
- ロシア国 1 1 7 4 6 1 モスクワ, セバストポリ' スキー ピーアール - ケーティー ケーヴィー 3
0 ディー・3 4
- (72)発明者 ペトロフ, アンドレイ アンドレーエヴィチ
- ロシア国 1 9 8 2 0 6 サンクト - ペテルブルグ, ユーエル・アドミララ チェロコヴァ コープ
・2 ケーヴィー・4 2 ディー・1 8

審査官 原 俊文

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 7 / 1 9 5 1 9 1 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 9 / 0 3 1 9 9 1 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 8 / 1 2 4 9 3 8 (W O , A 1)
 特表 2 0 1 7 - 5 2 6 1 7 6 (J P , A)
 特表 2 0 1 8 - 5 2 2 3 9 4 (J P , A)
 HE, Yingying et al., " Using elemental Pb surface as a precursor to fabricate large area CH3
 NH3PbI3 perovskite solar cells ", Applied Surface Science , 2016年07月14日 , Vol. 389 ,
 pp. 540-546 , DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.07.072

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 1 0 K 3 0 / 0 0 - 3 0 / 8 9
 H 1 0 K 3 9 / 0 0 - 3 9 / 3 8
 H 1 0 K 5 0 / 0 0 - 5 0 / 8 8
 H 1 0 K 5 9 / 0 0 - 5 9 / 9 5
 H 1 0 K 7 1 / 0 0 - 7 1 / 1 8
 H 1 0 K 8 5 / 5 0
 J S T P l u s / J S T C h i n a / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)