



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C23C 28/00 (2019.05); C30B 29/12 (2019.05); H01L 51/44 (2019.05); C01P 2002/34 (2019.05); C01P 2002/72 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018147068, 27.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.12.2018

Дата регистрации:
05.12.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.12.2018

(45) Опубликовано: 05.12.2019 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1,
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Фонд "Национальное
интеллектуальное развитие"

(72) Автор(ы):

Гудилин Евгений Алексеевич (RU),
Фатеев Сергей Анатольевич (RU),
Гришко Алексей Юрьевич (RU),
Тарасов Алексей Борисович (RU),
Петров Андрей Андреевич (RU),
Белич Николай Андреевич (RU),
Шлёнская Наталья Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2646671 C1, 06.03.2018. RU
2675610 C1, 20.12.2018. CN 104250723 A,
31.12.2014. CN 105369232 A, 02.03.2016. ZUO L
et al. Polymer-modified halide perovskite films
for efficient and stable planar heterojunction solar
cells, "Sci. Adv.", 2017, 3(8), e1700106.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ГАЛОГЕНИДНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к области материаловедения, а именно к технологии получения тонких пленок или контактных микропечатных планарных структур галогенидных полупроводников состава ABX_3 , в том числе с органическими катионами, которые могут быть использованы в качестве светопоглощающего слоя в твердотельных, в том числе тонкопленочных, гибких или tandemных солнечных элементах или для создания светоизлучающих устройств. В способе получения тонкопленочных структур гибридных галогенидных полупроводников состава ABX_3 ,

в состав которых входят компонент А в виде однозарядного катиона A^+ , выбранного из катионов метиламмония $CH_3NH_3^+$, формамидиния $(NH_2)_2CH^+$, гуанидиния $C(NH_2)_3^+$, Cs^+ , Rb^+ , а также их смесей, компонент Х в виде однозарядного аниона X^- , выбранного из Cl^- , Br^- , I^- , а также их смесей, и компонент В в виде поливалентного катиона, выбранного из Pb, Sn, Bi, а также их смесей, на поверхности вспомогательной подложки формируют технологический твердый жертвенный слой, представляющий собой композиционный материал, выполненный из

полимерной матрицы с равномерно распределенным в ней компонентом АХ или смесью АХ и Х₂, отдельно на подложке-носителе формируют равномерный слой прекурсора компонента В, приводят жертвенный слой в контакт со слоем прекурсора В и выдерживают в течение времени, обеспечивающем протекание полной реакционной конверсии слоя прекурсора компонента В при взаимодействии с прекурсорами АХ или смесью АХ и Х₂ в слой состава АВХ₃, после чего жертвенный слой

удаляют. Технический результат заключается в упрощении и повышении технологичности процесса формирования тонкопленочных структур за счет использования реакционных компонентов в составе твердого слоя, а не в жидкой форме, а также в обеспечении возможности контролируемого нанесения компонентов АХ и Х₂ за счет обеспечения диффузионного режима протекания реакции конверсии, что способствует улучшению воспроизводимости заявляемого способа. 2 н. и 14 з.п. ф-лы, 2 ил., 4 пр.

RU 2708365 C1

RU 2708365 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C23C 28/00 (2019.05); *C30B 29/12* (2019.05); *H01L 51/44* (2019.05); *C01P 2002/34* (2019.05); *C01P 2002/72* (2019.05)

(21)(22) Application: **2018147068, 27.12.2018**

(24) Effective date for property rights:
27.12.2018

Registration date:
05.12.2019

Priority:

(22) Date of filing: **27.12.2018**(45) Date of publication: **05.12.2019 Bull. № 34**

Mail address:

**119991, Moskva, GSP-1, Leninskie gory, 1,
Moskovskij gosudarstvennyj universitet imeni
M.V. Lomonosova, Fond "Natsionalnoe
intelektualnoe razvitie"**

(72) Inventor(s):

**Gudilin Evgenij Alekseevich (RU),
Fateev Sergej Anatolevich (RU),
Grishko Aleksej Yurevich (RU),
Tarasov Aleksej Borisovich (RU),
Petrov Andrej Andreevich (RU),
Belich Nikolaj Andreevich (RU),
Shlenskaya Natalya Nikolaevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj
universitet imeni M.V. Lomonosova" (MGU)
(RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING THIN-FILM HALOGENIDE SEMICONDUCTOR STRUCTURES (VERSIONS)**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to material science, specifically to production of thin films or contact microprinting planar structures of halide semiconductors of compound ABX_3 , including with organic cations, which can be used as light-absorbing layer in solid-state, including thin-film, flexible or tandem solar cells or for creation of light-emitting devices. Method of producing thin-film structures of hybrid halide semiconductors of compound ABX_3 , which include component A in form of singly-charged cation A^+ , selected from methyl ammonium $CH_3NH_3^+$, formamidinium $(NH_2)_2CH^+$, guanidinium $C(NH_2)_3^+$, Cs^+ , Rb^+ , as well as mixtures thereof, component X in form of singly-charged anion X^- , selected from Cl^- , Br^- , I^- , as well as mixtures thereof, and component B in form of a polyvalent cation selected from Pb, Sn, Bi, as well as mixtures thereof, on the surface of the auxiliary substrate, a process solid

sacrificial layer is formed, which is a composite material made from a polymer matrix with a uniformly distributed component AX or a mixture of AX and X_2 , separately on the carrier substrate a uniform layer of the precursor B of the component is formed, the sacrificial layer is brought into contact with the layer of the precursor B and held for a period of time, which ensures the complete reaction conversion of the layer of the precursor of component B when reacting with precursors of AX or a mixture of AX and X_2 into ABX_3 compound layer, after which sacrificial layer is removed.

EFFECT: simple and high technological effectiveness of the formation of thin-film structures owing to use of reaction components in the solid layer composition, and not in a liquid form, as well as enabling controlled application of components of AX and X_2 due to diffusion mode of conversion reaction, which improves reproducibility of disclosed method.

16 cl, 2 dwg, 4 ex

Область техники

Заявляемое изобретение относится к области материаловедения, а именно, к способам получения тонких пленок или контактных микропечатных пленарных структур галогенидных полупроводников состава ABX_3 , в том числе с органическими катионами, которые могут быть использованы в качестве светопоглощающего слоя в твердотельных, в том числе тонкопленочных, гибких или tandemных солнечных элементах или для создания светоизлучающих устройств.

Уровень техники

Из уровня техники известны способы синтеза галогенидных полупроводниковых соединений ABX_3 , а также способы формирования пленок на их основе. В последние годы в научном сообществе металл - галогенидные ABX_3 полупроводники традиционно называют галогенидными перовскитами (halide perovskites) или гибридными или органо-неорганическими перовскитами (hybrid organic-inorganic perovskites), поскольку большинство данных кристаллических соединений относятся к структурному типу перовскита, а солнечные элементы на их основе называют перовскитными солнечными элементами (perovskite solar cells).

В публикации CN 104250723, 09/09/2014, Чжи Чжэн, Чен Камри, Лэй Янь, Цзя Хуэймин, Хо Вэй Вэй, Хэ Инъин «Химический метод контролируемого in-situ синтеза материала на основе перовскита $CH_3NH_3PbI_3$ на большой площади из мембраны на основе свинца» описан способ изготовления перовскита $CH_3NH_3PbI_3$ в результате погружения металлического свинца в раствор йода и йодида метиламмония в органическом растворителе, например, этаноле.

Недостатком вышеуказанного способа является необходимость использования растворителя и проведения процесса конверсии пленки металлического свинца в галогенидный перовскит в среде растворителя, что затрудняет контроль морфологии получаемой пленки, вследствие свободно протекающей перекристаллизации на поверхности материала.

В публикации CN 105369232 Чжи Чжэн, Хэ Инъин, Лэй Янь, Чен Камри, Цзя Хуэймин, Хо Вэй Вэй, «Химический метод контролируемого in-situ получения материалов на месте на основе свинца на основе перовскита $CH_3NH_3PbBr_3$ в виде тонких пленок» описан способ изготовления перовскита $CH_3NH_3PbBr_3$ в результате погружения металлического свинца в раствор бромид метиламмония в органическом растворителе, например, изопропанол.

Вышеуказанный способ аналогичен предыдущему, за тем исключением, что пригоден для получения только бромидных перовскитов $APbBr_3$. Недостатки данного способа аналогичны предыдущему и заключаются в затрудненном контроле морфологии получаемой пленки, вследствие свободно протекающей перекристаллизации на поверхности материала.

В статье Жуо Л. (Zuo L.), «Модифицированные полимером пленки галогенидного перовскита для эффективных и стабильных плоских солнечных элементов с гетеропереходом» в журнале Science advances, 2017 описан способ изготовления пленок перовскита AMX_3 , посредством обработки пленки галогенида свинца PbX_2 раствором, содержащим галогенидную соль органического катиона AX и растворенный органический полимер (например, полиэтиленгликоль). В результате образуется слой перовскита ABX_3 , содержащего небольшое количество полимера на поверхности зерен. Авторы заявляют, что полимер способствует снижению рекомбинации носителей заряда

в слое перовскита и на границе раздела, а также значительно повышает устойчивость материала к условиям, приводящим к его деградации (влага воздуха, кислород, повышенная температура).

Способ, описанный в статье Zuo L., предполагает внесение органического галогенидного компонента AX , необходимого для конверсии галогенида свинца PbX_2 в соединение ABX_3 , исключительно из фазы раствора. Введение полимера в раствор компонента AX снижает скорость конверсии, что, по мнению авторов, способствует улучшению функциональных свойств конечного материала ABX_3 .

Недостатком вышеуказанного способа является то, что получение слоя галогенидного перовскита происходит в две стадии, что усложняет технологический процесс и контроль за стехиометрией прекурсоров перовскита, делая процесс менее надежным и воспроизводимым. Кроме того, данный способ предполагает использование высокотоксичных растворов при нанесении прекурсоров свинца, увеличивая производственно-технологические, экологические риски и оказывают негативное воздействие на здоровье работников.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является техническое решение, раскрытое в патенте РФ №2646671 «Способ получения светопоглощающего материала со структурой перовскита». Способ заключается в смешивании реагента композиции $AX - nX_2$ и реагента, содержащего B , где в качестве реагента, содержащего B , используется пленка Sn , Pb или Bi заданной толщины в виде металла или в составе сплавов, оксидов, солей, при этом на реагент B наносится реагент композиции $AX - nX_2$, с последующим удалением избытка реагентов, а в реагенте композиции $AX - nX_2$, n больше или равен единице, а компонентом X_2 является Cl_2 , Br_2 , I_2 или их смесь.

К недостаткам вышеуказанного способа относится низкая воспроизводимость и технологичность, в силу жидкофазного состояния используемой реакционной композиции $AB - nB_2$. Известно, что для использования в солнечных элементах и других устройствах требуются пленки ABX_3 оптимальной толщиной от 200 нм до 1 мкм. Для получения пленки такой толщины требуется осуществить дозирование указанной жидкой реакционной композиции на поверхность пленки металла в количестве необходимом для протекания реакции, т.е. нанести на ее поверхность слой жидкости толщиной порядка 500 нм. На сегодняшний день технические возможности для контролируемого нанесения жидких слоев такой толщины фактически отсутствуют. При этом наличие избытка расплава $AB - nB_2$ при конверсии будет приводить к перекристаллизации полученной пленки ABX_3 , ухудшению ее морфологии, нарушению ее сплошности. Кроме того, жидкие реакционные композиции $AB - nB_2$ проявляют крайне высокую коррозионную активность, что значительно затрудняет их непосредственное применение.

Раскрытие изобретения

Технической проблемой является необходимость преодоления недостатков, присущих известным аналогам и прототипу, посредством создания более простого и технологичного способа получения тонких пленок галогенидных полупроводников состава ABX_3 , частности, для их использования в качестве светопоглощающего слоя в перовскитных солнечных элементах.

Технический результат, достигаемый при использовании заявляемого изобретения,

заключается в обеспечении возможности контролируемого нанесения компонентов АХ и Х₂, за счет обеспечения диффузионного режима протекания реакции конверсии, что способствует улучшению воспроизводимости заявляемого способа. Также технический результат заключается в упрощении и повышении технологичности процесса формирования тонкопленочных структур за счет использования реакционных компонентов в составе твердого слоя, а не в жидкой форме.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения тонкопленочных структур галогенидных полупроводников состава АВХ₃, в состав которых входят

компонент А в виде однозарядного катиона А⁺, выбранного из катионов метиламмония CH₃NH₃⁺, формамидиния (NH₂)₂CH⁺, гуанидиния C(NH₂)₃⁺, Cs⁺, Rb⁺, а также их смесей,

компонент Х в виде однозарядного аниона Х⁻, выбранного из Cl⁻, Br⁻, I⁻, а также их смесей, и компонент В в виде поливалентного катиона, выбранного из Pb, Sn, Bi, а также их смесей, согласно техническому решению, на поверхности вспомогательной подложки формируют технологический твердый жертвенный слой, представляющий собой композиционный материал, выполненный из полимерной матрицы с равномерно распределенным в ней компонентом АХ или смесью АХ и Х₂, отдельно на подложке-носителе формируют равномерный слой прекурсора компонента В, приводят жертвенный слой в контакт со слоем прекурсора В и выдерживают в течение времени, обеспечивающем протекание полной реакционной конверсии слоя прекурсора компонента В при взаимодействии с прекурсорами АХ или смесью АХ и Х₂ в слой состава АВХ₃, после чего жертвенный слой удаляют.

Средняя толщина слоя прекурсора компонента В определяется отношением молярных объемов конечного целевого соединения АВХ₃ и прекурсора компонента В, при этом толщина слоя АВХ₃ составляет от 100 нм до 5 мкм. В оптимальном случае для использования в солнечных элементах - от 300 до 600 нм.

В качестве вспомогательной подложки используют гибкую пленку нереакционноспособного полимера. Концентрацию распределенных в полимерной матрице жертвенного слоя компонентов АХ или смеси АХ и Х₂ выбирают с обеспечением сохранения таких свойств жертвенного слоя, как способность сохранять форму, отсутствие текучести, пластичность и упругость, при этом отношение массы распределенных в матрице полимера прекурсоров к его собственной массе, составляет меньше 1. В качестве компонента, образующего каркас матрицы жертвенного слоя, используют высокомолекулярное соединение - полимер или олигомер со средней молекулярной массой не менее 1000, химически не взаимодействующий с АВХ₃. Толщину жертвенного слоя и концентрацию распределенных в нем компонентов АХ или смеси АХ и Х₂ выбирают таким образом, чтобы после приведения слоев в контакт количество вещества компонента АХ на единицу площади подложки-носителя превышало количество вещества компонента В на единицу площади подложки-носителя не менее чем в 2 раза. Для формирования жертвенного слоя используют раствор или расплав высокомолекулярного соединения полимера или олигомера. Жертвенный слой формируют распределением по поверхности вспомогательной подложки раствора или расплава высокомолекулярного соединения, содержащего также компоненты АХ или смесь АХ и Х₂, или коллоидного раствора указанных компонентов, а также золя или суспензии или эмульсии на их основе с использованием методов струйной печати из раствора, или трафаретной печати из раствора, или метода спин-коатинга или метода

обмакивания подложки в раствор или метода аэрозольного распыления раствора, в том числе, ультразвукового распыления, или распыления через форсунку, электрораспыления, или аэрозольно-струйной печати. Прекурсор компонента В наносят методом вакуумного напыления или электрохимического осаждения или методом химического осаждения из газовой фазы или раствора. В качестве прекурсора компонента В может быть использован используют галогенид свинца или олова BX_2 . В случае использования в качестве компонента жертвенного слоя АХ, обеспечивают протекание реакции между компонентами $BX_2 + AX = ABX_3$ с образованием целевого соединения состава ABX_3 . При этом прекурсор BX_2 наносят методом вакуумного напыления или струйной печати из раствора, или методом спин-коатинга из раствора, или методом погружения подложки в раствор BX_2 , или методом аэрозольного распыления раствора BX_2 .

Поставленная задача также решается способом получения тонкопленочных структур галогенидных полупроводников состава ABX_3 , в состав которых входят компонент А в виде однозарядного катиона A^+ , выбранного из катионов метиламмония $CH_3NH_3^+$, формамидиния $(NH_2)_2CH^+$, гуанидиния $C(NH_2)_3^+$, Cs^+ , Rb^+ , а также их смесей, компонент Х в виде однозарядного аниона X^- , выбранного из Cl^- , Br^- , I^- , а также их смесей, и компонент В в виде поливалентного катиона, выбранного из Pb, Sn, Bi, а также их смесей, согласно техническому решению которого на поверхности вспомогательной подложки формируют технологический твердый жертвенный слой, представляющий собой композиционный материал из полимерной матрицы с равномерно распределенным в ней компонентом X_2 , отдельно на подложке-носителе формируют равномерный слой прекурсора компонента В, на поверхности которого дополнительно формируют равномерный слой АХ, приводят данный слой в контакт с жертвенным слоем и выдерживают в течение времени, необходимого для завершения конверсии слоя прекурсора компонента В в слой ABX_3 , протекающей за счет реакции между компонентами: $B + AX + X_2 = ABX_3$ после чего жертвенный слой удаляют.

Слой АХ формируют распределением по поверхности слоя прекурсора компонента В раствора или коллоидного раствора или золя, содержащего компонент АХ, с использованием методов струйной печати, трафаретной печати, спин-коатинга, погружением подложки в раствор, метода аэрозольного распыления, в частности, ультразвукового распыления, распыления через форсунку, электро-распыления, аэрозольно-струйной печати. Слой АХ формируют на поверхности слоя прекурсора компонента В напылением в вакууме или конденсацией на его поверхности паров АХ.

Краткое описание чертежей

Заявляемое изобретение поясняется следующими чертежами.

На фиг. 1 приведено схематичное изображение, характеризующее последовательность действий заявляемого способа по п. 1 формулы изобретения.

На фиг. 2 представлен результат рентгено-фазового анализа, подтверждающий состав получаемой пленки.

Позициями обозначены:

- 1 - подложка-носитель,
- 2 - пленка прекурсора компонента В, где В=Sn, Pb, Bi,
- 3 - вспомогательная подложка,
- 4 - жертвенный слой на основе полимера с равномерно распределенным в нем

компонентом АХ или смесь АХ и X_2 ,

4' - жертвенный слой измененного состава за счет расхода части компонентов АХ, X_2 на конверсию пленки прекурсора В,

5 - пленка перовскита состава ABX_3 .

Осуществление изобретения

В рамках предложенного способа можно выделить следующие основные этапы процесса получения пленок гибридных галогенидных полупроводников состава ABX_3 :

1) формирование слоя прекурсора компонента В на подложке-носителе

2) формирование «жертвенного» слоя на основе полимерной матрицы на вспомогательную подложку

3) приведение в контакт жертвенного слоя и слоя прекурсора В

4) выдерживание указанных слоев в состоянии контакта до полной конверсии слоя прекурсора компонента В в слой состава ABX_3

5) удаление жертвенного слоя

На фиг. 1 представлена схема заявляемого способа, где а - схема получения пленки прекурсора компонента В на поверхности подложки-носителя; б - схема получения жертвенного слоя на поверхности вспомогательной подложки; в - схема получения поликристаллических пленок состава ABX_3 . Римскими цифрами на фигурах обозначены этапы процесса получения пленки ABX_3 , а именно I - формирование пленки прекурсора компонента В, II - формирование жертвенного слоя, III - приведение в контакт жертвенного слоя и слоя прекурсора В, IV - процесс реакционной конверсии слоя прекурсора компонента В в слой состава, черными стрелками на фигуре обозначена диффузия компонентов АХ или смеси АХ и X_2 из объема жертвенного слоя к слою прекурсора В, в котором протекает реакция конверсии, V - удаление вспомогательной подложки (на примере гибкой подложки) вместе со слоем жертвенной матрицы, VI - дополнительная обработка (в том числе промывки от избытка компонентов жертвенного слоя) полученной пленки ABX_3 .

На первом этапе на поверхности подложки-носителя формируют слой прекурсора компонента В. При этом в качестве подложки-носителя может использоваться стекло, оксид олова, в том числе легированный фтором оксид олова, оксид титана, а также слои указанных материалов на стекле, кроме того используют композитные материалы и гибкие подложки из полимеров, в том числе прозрачных и проводящих полимеров. Материал подложки-носителя преимущественно выбирают аналогичным с материалами, используемыми при конструировании перовскитных солнечных элементов и других фотоэлектрических устройств. Обычно в таких устройствах слой ABX_3 наносится на поверхность слоя прозрачного электрон-проводящего материала (оксида олова или оксида титана) нанесенного поверх стекла, однако для тестовых экспериментов наиболее часто используют очищенную поверхность чистого стекла.

Перед нанесением слоя прекурсора компонента В поверхность стекла (или стекла, покрытого проводящим оксидом) очищали в водном растворе ПАВ с использованием ультразвука, промывали дистиллированной водой и очищали озоновой плазмой.

В качестве прекурсора компонента В используют пленку металла - Pb, Sn, Bi или их сплава или слоистой структуры на их основе, а также пленку, состоящую из оксида или соли указанных металлов или их смеси. Прекурсор компонента В может быть нанесен методом вакуумного напыления, электрохимического осаждения, методом химического осаждения из газовой фазы или другими методами.

Наиболее удобным и технологичным является применение в качестве прекурсора компонента В металла. Способы нанесения металлических пленок заданной толщины хорошо известны, широко распространены и доступны. В частности, при лабораторных испытаниях пригодности предложенного метода для нанесения пленок свинца и олова на различные подложки применяли установку термического напыления в вакууме. При этом в вакуумную камеру помещали очищенную подложку и закрепляли на крышке камеры на заданном расстоянии от нагревательного тигля, вносили в нагревательный тигель навеску металла известной массы, вакуумировали камеру и включали нагрев тигля, подавая заданный ток на его обмотки, после разогрева тигля, открывали шаттер и начинали напыление. Напыление при заданном токе продолжали до полной сублимации навески. Точную зависимость толщины напыленного слоя металла от массы навески построили по данным растровой электронной микроскопии и другим методам. Далее пленки металлов заданной толщины получали внесением в тигель навески металла нужной массы.

На второй стадии на поверхности вспомогательной подложки формируют «жертвенный» слой на основе полимерной матрицы.

В качестве компонента, образующего каркас матрицы жертвенного слоя, используют полимер или олигомер со средней молекулярной массой не менее 1000, химически не взаимодействующий с ABX_3 , который выбирают из числа следующих:

полидиметилсилоксан, этилцеллюлоза, полиэтиленоксид (или полиэтиленгликоль), поливинилпирролидон, полилактид, ацетат целлюлозы, полисульфон, ароматический полиамид, полистирол, крахмал, включая гомологи указанных полимеров с алкильными и алкоксильными заместителями с длиной цепи от 1 до 3 атомов углерода, а также материал смешанного состава.

В силу высокой растворимости органических полимеров и компонентов AX и X_2 в органических растворителях, а также возможности растворения AX и X_2 в расплаве большинства полимеров, на их основе возможно создание жидкофазных композиций практически в любом диапазоне составов. Такие жидкофазные композиции могут быть использованы для формирования жертвенного слоя. При этом реализация предложенного метода требует, чтобы жертвенный слой проявлял свойства деформируемого твердого тела, т.е. сохранял форму, пластичность и упругость, поэтому используются жидкофазные композиции с небольшим отношением масс прекурсоров AX и X_2 к массе полимера, в оптимальном случае порядка 0.1 и менее.

В частности, жертвенные слои на основе указанных полимеров получали нанесением на поверхность вспомогательной подложки расплава полимера или его раствора (или суспензии) в органическом растворителе, таком как изопропанол, метанол, этанол, этилацетат (и другие сложные эфиры), диэтиловый эфир (и другие простые эфиры), а также в смеси указанных растворителей. В частности, возможно получение слоев на основе полимера из растворов (в т.ч. коллоидных растворов, суспензий, золь) с концентрацией высокомолекулярного компонента более 0.5 мг/мл и концентрацией компонентов AX , X_2 или их смеси в любом соотношении от 0.0001 М до 2М. Методы нанесения тонких пленок полимеров хорошо известны, а получение пленок с небольшим количеством распределенных компонентов AX и X_2 возможно с использованием аналогичных методов, в частности: струйной печати из раствора (inkjet printing), трафаретной печати (screen printing), метода спин-коатинга (spin-coating), погружения подложки в раствор, метода аэрозольного распыления раствора, в частности, ультразвукового распыления, распыления через форсунку, электро-распыления,

аэрозольно-струйной печати, литографических подходов.

Непосредственно при лабораторных испытаниях пригодности предложенного метода для нанесения жертвенных слоев применяли метод спин-коатинга (spin-coating): раствор полимера и компонентов АХ, Х₂ или их смеси в органическом растворителе наносили 5 вспомогательную подложку, закрепленную на вращающейся площадке прибора (спин-коатера). При этом раствор равномерно распределялся по подложке, а летучий органический растворитель (хлороформ, спирт, хлорбензол) быстро испарялся в ходе вращения. В результате формировалась пленка на основе матрицы полимера с распределенными в ней компонентами АХ и Х₂. Количество и соотношение 10 компонентов АХ и Х₂ в результирующей пленке (жертвенном слое) пропорционально их исходной известной концентрации в растворе, за счет этого в дальнейшем осуществлялся подбор оптимальной их концентрации для изготовления жертвенных матриц, оптимальных для конверсии пленок прекурсора В.

На третьем этапе для получения сплошной и однофазной пленки АВХ₃ с 15 равномерным распределением компонентов необходим плотный контакт между поверхностью жертвенного слоя полимерной матрицы, содержащей компоненты АХ и Х₂, с поверхностью пленки прекурсора компонента В, которые приводят в соприкосновение друг с другом посредством наложения. Плотный контакт вдоль всей 20 границы раздела достигается в силу способности жертвенного слоя на основе полимера деформироваться под внешним давлением, притом нижележащий плотный слой прекурсора компонента В остается неизменным (недеформированным). Приведение указанных слоев в контакт осуществилось наложением вспомогательной подложки с жертвенным слоем на поверхность пленки прекурсора компонента В на твердой 25 подложке-носителе. При этом в качестве гибкой подложки наиболее удобно использовать тонкую гибкую подложку, например, инертную полимерную ленту. Использование гибкой вспомогательной подложки способствует более плотному контакту между слоями. Кроме того, широко известны, распространены и доступны 30 промышленные технологии переноса слоев (в особенности пластичных и деформируемых) с поверхности гибких подложек на данную поверхность, например с использованием рулонной технологии печати (roll-to-roll processing). Таким образом, предложенное техническое решение позволит применить для изготовления пленок полупроводников известные промышленные технологии печати материалов, что будет способствовать снижению затрат на производство.

Четвертый этап предложенного способа заключается в выдерживании указанных 35 слоев в состоянии контакта в течение времени, достаточного для полной реакционной конверсии прекурсора компонента В с образованием пленки состава АВХ₃.

В зависимости от используемой пары прекурсоров при этом могут протекать следующие реакции:

40 1. для пары прекурсоров - ВХ₂ (в виде пленки галогенида металла, например, PbI₂) и АХ (распределен в жертвенном слое), реакция ВХ₂+АХ=АВХ₃

2. для пары прекурсоров - металл В (в виде пленки металла В, например, свинца) и смесь АХ - nХ₂ (распределены в жертвенном слое), реакция В+АХ+Х₂=АВХ₃

45 Указанные реакции протекают на границе соприкосновения твердых слоев, поэтому их скорость контролируется исключительно диффузией. Следует отметить, что скорость таких твердофазных реакций значительно ниже, чем скорость аналогичных известных реакций, проводимых в жидкой фазе (или при наличии хотя бы одного компонента в жидкой фазе). Например, полная конверсия слоя свинца толщиной 80 нм в слой

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ достигается при использовании жидкой (чистой) реакционной композиции состава $\text{AX} - 1.5\text{X}_2$ менее чем за 1 минуту, а при использовании композиции того же состава, распределенной в матрице полиэтиленоксида (при массовом соотношении $\text{AX}/$ полимер равном 0.05 и менее), полная конверсия пленки свинца той же толщины

наступает через 20 минут. Это значительно облегчает контроль за степенью протекания процесса реакционной конверсии и уменьшает влияние незначительных ошибок контроля

времени на результат процесса, т.е. делает способ более надежным и воспроизводимым. Диффузионный режим протекания реакции позволяет при данной температуре и данной концентрации компонентов AX и X_2 в жертвенной матрице легко

контролировать степень протекания реакции конверсии, задавая лишь время контакта слоев. Таким образом, в предложенном способе обеспечивается дозирование необходимого для полной конверсии количества компонента AX или смеси AX и X_2 .

Крайне удобным является применение данного способа при использовании в качестве прекурсора В пленок металла. Так, отсутствие примесных фаз в ходе конверсии пленок металлического свинца под действием реакционных композиций состава $\text{AX} - n\text{X}_2$ в

виде расплавов и растворов при n от 1.5 до 2.5 авторы настоящей заявки подтвердили в статье [1]. При этом в качестве материала, образующего каркас матрицы твердого жертвенного слоя, используют полимер химически не взаимодействующий с ABX_3 ,

следовательно наличие данного материала (полимера) и его тип не сказывается на химическом равновесии $\text{В} + \text{AX}_{2n+1} = \text{ABX}_3$. Поэтому для формирования однофазных пленок достаточным является использование избытка в 1.5-2.5 раза компонента X_2 по

отношению к AX в матрице жертвенного слоя, при условии концентрации компонентов, достаточной для протекания полной конверсии пленки прекурсора компонента В

(свинца) до ABX_3 за удобное время (десятки минут). Реакция конверсии начинается с верхней части металлической пленки и по мере протекания фронт конверсии (граница раздела $\text{ABX}_3/\text{В}$) продвигается по направлению к подложке-носителю. При этом

возможен простой визуальный контроль степени протекания реакции: завершение конверсии металлической пленки происходит одновременно с исчезновением со стороны прозрачной подложки-носителя (стекла) следов металлического блеска изначальной пленки металла. Образующаяся при этом пленки состава ABI_3 имеют характерную

черную или темнокрасную насыщенную окраску. Соответствие времени визуального фиксирования окончания конверсии моменту времени образования чистой фазы ABI_3

было подтверждено авторами в тестовых исследованиях с помощью рентгенофазового анализа.

Необходимо отметить, что толщина полученной пленки ABX_3 определяется

исключительно толщиной исходной пленки прекурсора компонента В . Поскольку мольный объем кристаллического соединения состава ABX_3 значительно больше

мольного объема прекурсора компонента В (например, металлического свинца или PbI_2), конверсия компонента В в ABX_3 приводит к увеличению толщины пленки и

движению границы раздела в направлении перпендикулярном к поверхности подложки-носителя (твердой, недеформируемой), т.е. в направлении расположенного выше

жертвенного слоя. Слой полимерной матрицы является достаточно деформируемым, чтобы не препятствовать образованию кристаллического слоя ABX_3 с увеличенным мольным объемом, однако наличие данного слоя приводит к преимущественному росту

кристаллической пленки соединения ABX_3 в латеральном направлении, что обеспечивает ее сплошность.

В одном из вариантов реализации изобретения, в качестве прекурсора компонента В может быть использован галогенид свинца или олова - BX_2 , тогда для получения конечного соединения состава AMX_3 должна использоваться жертвенная матрица содержащая компонент АХ, в результате диффузии которого к поверхности слоя прекурсора BX_2 на границе слоев протекает реакция: $BX_2 + AX = ABX_3$.

Пятый этап предложенного способа заключается в удалении жертвенного слоя после завершения реакционной конверсии и образования под жертвенным слоем однофазной пленки AMX_3 . Следует отметить, что вместе с жертвенным слоем удаляется избыток непрореагировавших компонентов АХ и X_2 , таким образом удаление жертвенного слоя прерывает диффузию реакционных компонентов к слою образовавшегося AMX_3 , препятствуя его нежелательному легированию или изменению фазового состава. Последнее является важным аспектом обеспечения дозирования реакционных компонентов.

Удаление жертвенного слоя производят как одновременно и совместно с удалением вспомогательной подложки, которая может быть удалена в любой момент после нанесения жертвенного слоя, так и отдельно от нее. Однако наиболее удобным является их совместное механическое удаление (см. V этап на фиг. 1), что возможно благодаря высокой адгезии жертвенного слоя на основе полимера к поверхности полимерной (гибкой) вспомогательной подложки.

В случае, если при механическом удалении вспомогательной подложки материал жертвенного слоя или некоторая его часть остается на поверхности сформированной пленки AMX_3 , то вводят дополнительную стадию удаления избытка компонентов жертвенного слоя. Для этого целесообразно использовать промывку в растворителе, не взаимодействующем с перовскитом и не растворяющем его, однако растворяющем все компоненты жертвенного слоя. Например, используют промывку в изопропанол, этаноле, диэтиловом эфире, хлорбензоле, толуоле.

Так, в частном случае реализации изобретения в качестве материала жертвенного слоя используют низкомолекулярный полимер (с молекулярной массой менее 20000), либо гель на основе такого полимера или олигомера, тогда после завершения конверсии прекурсора компонента В в целевое соединение ABX_3 , жертвенный слой, содержащий остатки непрореагировавших компонентов АХ и X_2 , удаляют с использованием соответствующего растворителя, например, хлорбензола или хлороформа в случае использования алкилцеллюлозы в качестве материала жертвенной матрицы.

Полученную в результате пленку состава ABX_3 после удаления материала жертвенного слоя подвергают в случае необходимости дополнительной обработке. В частности, может применяться дополнительная стадия отжига в температурном диапазоне оптимальном для материала ABX_3 данного состава, например, не более 150°C для $MAPbI_3$, не более 190°C для $FAPbI_3$, $350-400^\circ\text{C}$ для $CsPbI_3$. Отжиг может проводиться как на воздухе, так и в инертной атмосфере, а также атмосфере заданного состава.

В отдельном варианте реализации предложенного способа, согласно пунктам 14, 15, 16 формулы изобретения реализуется последовательное нанесение слоев прекурсора компонента В на подложку-носитель и слоя состава АХ на его поверхность с получением

двухслойной структуры состава В/АХ (например, Pb/CH₃NH₃I). Полученную двухслойную структуру приводят в контакт с жертвенным слоем содержащим только компонент X₂, выдерживают в течение времени, необходимого для завершения конверсии слоя прекурсора компонента В в слой АВХ₃, протекающей за счет реакции между компонентами: В+АХ+Х₂=АВХ₃ после чего жертвенный слой удаляют.

Следует отметить, что взятые отдельно в сухом чистом состоянии компоненты В и АХ не реагируют друг с другом, однако после контакта с жертвенным слоем из последнего начинается диффузия компонента Х₂, который делает возможной и запускает указанную реакцию.

Этапы нанесения прекурсора компонента В на подложку-носитель, нанесения жертвенного слоя на вспомогательную подложку, приведения слоев в контакт, их выдерживания для обеспечения протекания реакции конверсии и удаления слоя аналогичны описанным выше.

Отличным является только стадия нанесения на поверхность слоя прекурсора компонента В слоя АХ, который формируют напылением в вакууме или конденсацией на его поверхности паров АХ. В частности, напыление в вакууме производили аналогично описанному ранее напылению прекурсора компонента В, но при меньшей температуре.

Также слоя АХ может быть сформирован распределением по поверхности слоя прекурсора компонента В раствора или коллоидного раствора или золя или геля, содержащего компонент АХ с использованием методов струйной печати, трафаретной печати, спин-коатинга, погружением подложки в раствор, метода аэрозольного распыления, в частности, ультразвукового распыления, распыления через форсунку, электро-распыления, аэрозольно-струйной печати. Данные методы известны, доступны и не находятся под патентной защитой.

В качестве примера конкретного выполнения приведены сведения о реализации заявляемого способа и получении поликристаллических пленок галогенидных органо-неорганических перовскитов АВХ₃.

Пример 1

На пластинку стекла (подложка-носитель) площадью 4 см² методом термического испарения в вакууме нанесли слой йодида свинца PbI₂ (прекурсора компонента В) толщиной 210 нм. На поверхность вспомогательной подложки (ленты полиимида) площадью 4 см² нанесли 1М раствор поливинилпирролидона в ацетонитриле, содержащий 0.05М йодида метиламмония CH₃NH₃I и 0.10М хлорида метиламмония CH₃NH₃Cl, после высыхания растворителя получили пленку поливинилпирролидона с распределенным (растворенным) в ней компонентом CH₃NH₃I. Вспомогательную подложку с полученной пленкой наложили на поверхность слоя йодида свинца PbI₂ на стекле прижали с помощью груза массой 20 г и выдержали в течении 30 мин при 40°C. Во время выдерживания пленка меняла свою окраску с желто-оранжевой, характерной для йодида свинца, до насыщенной черной, характерной для CH₃NH₃PbI₃. Через 30 минут ленту полиимида аккуратно механически удалили, а остатки слоя поливинилпирролидона и CH₃NH₃I смывали с поверхности пленки изопропанолом, в результате получили однородную пленку CH₃NH₃PbI₃ черного цвета. Состав пленки дополнительно подтвердили с помощью рентгено-фазового анализа (см. фиг. 2). На

фиг. 2 представлена дифрактограмма снятая в порошковом режиме полученной пленки заявленного состава, черными штрихами отмечены рефлексy, соответствующие тетрагональной фазе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Пример 2

На пластинку стекла (подложка-носитель) площадью 4 см^2 методом термического испарения нанесли пленку металлического свинца (прекурсор компонента В) толщиной 70 нм. На поверхность гибкой ленты полиимида (вспомогательной подложки) площадью 4 см^2 методом спин-коатинга нанесли раствор полиэтиленоксида (концентрация 45 мг/мл, молекулярная масса = 50000), метиламмоний йодида - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (концентрация 1.1 мг/мл) и I_2 (концентрация 3.5 мг/мл) в ацетонитриле, после чего подложку перенесли на плитку и сушили при 35°C в течение 30 минут. В результате получили жертвенный слой (пленку) полиэтиленоксида толщиной около 100 мкм, содержащий компоненты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и I_2 . Вспомогательную подложку с полученной на ее поверхности пленкой твердого раствора $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и I_2 в этиленоксиде наложили на поверхность пленки свинца, прижали с помощью груза массой 20 г. Слои выдержали в прижатом состоянии в течении 20 мин при 30°C . Момент завершения конверсии фиксировали по исчезновению характерного металлического блеска пленки свинца на любом участке (прозрачной) подложки-носителя, при этом на поверхности подложки-носителя оставалась лишь однородная пленка насыщенного черного цвета, что однозначно свидетельствует об образовании $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. С поверхности полученной пленки осторожно удалили пленку полиимида вместе со слоем этиленоксида, после чего дополнительно промыли 100 мкл сухого изопропанола,

Пример 3

На пластинку стекла покрытого слоем легированного фтором оксида олова (подложке-носителе) площадью 4 см^2 методом термического испарения в вакууме нанесли пленку металлического свинца (прекурсор компонента В) толщиной 80 нм. На поверхность гибкой ленты полиимида (вспомогательной подложки) площадью 4 см^2 нанесли раствор поливинилпирролидона (концентрация 51 мг/мл, молекулярная масса = 50000), йодида формамидиния - $(\text{NH}_2)_2\text{CHI}$ (концентрация 1 мг/мл), йодида метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (концентрация 0.25 мг/мл) и I_2 (концентрация 4 мг/мл), после чего подложку перенесли на плитку и сушили при 35°C в течение 30 минут. В результате получили жертвенный слой на основе поливинилпирролидона, содержащий указанные реакционные компоненты, толщиной около 100 мкм. Ленту полиимида с полученным на ее поверхности жертвенным слоем наложили на поверхность пленки свинца, прижали с помощью груза массой 30 г. Слои выдержали в прижатом состоянии в течение 20 мин при 50°C до полного исчезновения следов металлического свинца. Затем пленку полиимида осторожно удалили частично вместе с жертвенным слоем, а остатки слоя смыли 200 мкл сухого изопропанола. В результате получили однородную пленку состава $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_x((\text{NH}_2)_2\text{CH})_y\text{PbI}_3$, которую дополнительно отожгли при 120°C в течение 15 минут.

Пример 4

На пластинку стекла покрытого слоем легированного фтором оксида олова (подложке-носителе) площадью 2 см^2 методом термического испарения в вакууме нанесли слой металлического свинца толщиной 70 нм, на него аналогично нанесли слой

йодида метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ средней толщиной 210 нм (количество вещества свинца на единицу площади равно количеству вещества $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). На поверхность

вспомогательной подложки (ленты полиимида) площадью 4 см^2 нанесли 1М раствор этилцеллюлозы в ацетонитриле, после высыхания растворителя получили пленку этилцеллюлозы. Полученную пленку выдержали в парах йода в течение 90 секунд, в результате чего сформировался комплекс йода с этилцеллюлозой. Вспомогательную подложку с пленкой йодного комплекса наложили на поверхность слоя $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ на слое свинца прижали с помощью груза массой 20 г и выдержали в течении 5 мин при 40°C . Во время выдерживания наблюдалось исчезновение металлического блеска слоя свинца и потемнение пленки, соответствующее образованию $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Момент завершения конверсии фиксировали по исчезновению характерного металлического блеска пленки свинца на любом участке подложки, при этом на поверхности подложки остается однородная пленка $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ черного цвета. После этого удалили ленту полиимида, слой этилцеллюлозы смыли 300 мкл хлорбензола и отожгли полученную пленку при 100°C 5 минут, в результате получили пленку перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Преимущества предложенного способа заключаются в использовании в качестве источника компонента В металла, т.е. безопасного прекурсора, слой которого может быть нанесен на поверхность большой площади с использованием широко распространенных и доступных промышленных технологий. Формирование жертвенного слоя и его нанесение на поверхность слоя прекурсора В также может быть осуществлено с использованием существующих масштабируемых промышленных технологий печати материалов, что будет способствовать снижению затрат на производство пленок ABX_3 и солнечных элементов на их основе

Предложенный способ получения тонкопленочных структур гибридных галогенидных полупроводников состава ABX_3 позволит отказаться от ныне использованных токсичных растворов прекурсоров тяжелых металлов и коррозионных жидких композиций. Диффузионный режим протекания реакции конверсии позволяет точно и воспроизводимо дозировать реакционных компоненты, необходимые для формирования слоя ABX_3 .

(57) Формула изобретения

1. Способ получения тонкопленочных структур галогенидных полупроводников состава ABX_3 , в состав которых входят компонент А в виде однозарядного катиона A^+ , выбранного из катионов метиламмония CH_3NH_3^+ , формамидиния $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$, гуанидиния $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$, Cs^+ , Rb^+ , а также их смесей, компонент Х в виде однозарядного аниона X^- , выбранного из Cl^- , Br^- , I^- , а также их смесей, и компонент В в виде поливалентного катиона, выбранного из Pb , Sn , Bi , а также их смесей, характеризующийся тем, что на поверхности вспомогательной подложки формируют технологический твердый жертвенный слой, представляющий собой композиционный материал из полимерной матрицы с равномерно распределенным в ней компонентом АХ или смесью АХ и X_2 , отдельно на подложке-носителе формируют равномерный слой прекурсора компонента В, приводят жертвенный слой в контакт со слоем прекурсора В и выдерживают в течение времени, обеспечивающего протекание полной реакционной конверсии слоя прекурсора компонента В при взаимодействии с компонентом АХ или смесью АХ и X_2 в слой состава ABX_3 , после чего жертвенный

слой удаляют.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве вспомогательной подложки используют гибкую пленку нереакционноспособного полимера.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что на поверхность подложки-носителя наносят слой прекурсора компонента В средней толщиной, определяемой отношением молярных объемов конечного целевого соединения ABX_3 и прекурсора компонента В, при этом толщина слоя ABX_3 составляет от 100 нм до 5 мкм.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что концентрацию распределенных в жертвенном слое компонентов АХ или смеси АХ и X_2 выбирают с обеспечением отношения общей массы компонентов к собственной массе полимера меньше 1.

5. Способ по п. 3, отличающийся тем, что в качестве компонента, образующего каркас матрицы жертвенного слоя, используют полимер или олигомер со средней молекулярной массой не менее 1000, химически не взаимодействующий с ABX_3 .

6. Способ по п. 4, отличающийся тем, что толщину жертвенного слоя и концентрацию распределенных в ней компонентов АХ или смеси АХ и X_2 выбирают таким образом, чтобы после приведения слоев в контакт количество вещества компонента АХ на единицу площади подложки-носителя превышало количество вещества компонента В на единицу площади подложки-носителя не менее чем в 2 раза.

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что для формирования жертвенного слоя используют раствор или расплав высокомолекулярного соединения - полимера или олигомера.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что жертвенный слой формируют распределением по поверхности вспомогательной подложки раствора или расплава высокомолекулярного соединения, содержащего также компоненты АХ или смесь АХ и X_2 , или коллоидного раствора указанных компонентов, или золя, или суспензии, или эмульсии на их основе с использованием методов струйной печати из раствора, или трафаретной печати из раствора, или метода спин-коатинга, или метода обмакивания подложки в раствор, или метода аэрозольного распыления раствора, в том числе ультразвукового распыления, или распыления через форсунку, электрораспыления, или аэрозольно-струйной печати.

9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что прекурсор компонента В наносят методом вакуумного напыления, или электрохимического осаждения, или методом химического осаждения из газовой фазы или раствора.

10. Способ по п. 1 отличающийся тем, что в качестве прекурсора компонента В используют галогенид свинца или олова BX_2 .

11. Способ по п. 10 отличающийся тем, что в качестве компонента жертвенного слоя используют АХ, при этом обеспечивают протекание реакции между компонентами $BX_2 + AX = ABX_3$ с образованием целевого соединения состава ABX_3 .

12. Способ по п. 10 или 11, отличающийся тем, что прекурсор BX_2 наносят методом вакуумного напыления или струйной печати из раствора, или методом спин-коатинга из раствора, или методом погружения подложки в раствор BX_2 , или методом аэрозольного распыления раствора BX_2 .

13. Способ по п. 1, отличающийся тем, что удаление жертвенного слоя проводят с использованием растворителя, нейтрального по отношению к соединению ABX_3 и не растворяющего его, но растворяющего компоненты жертвенного слоя.

14. Способ получения тонкопленочных структур гибридных галогенидных

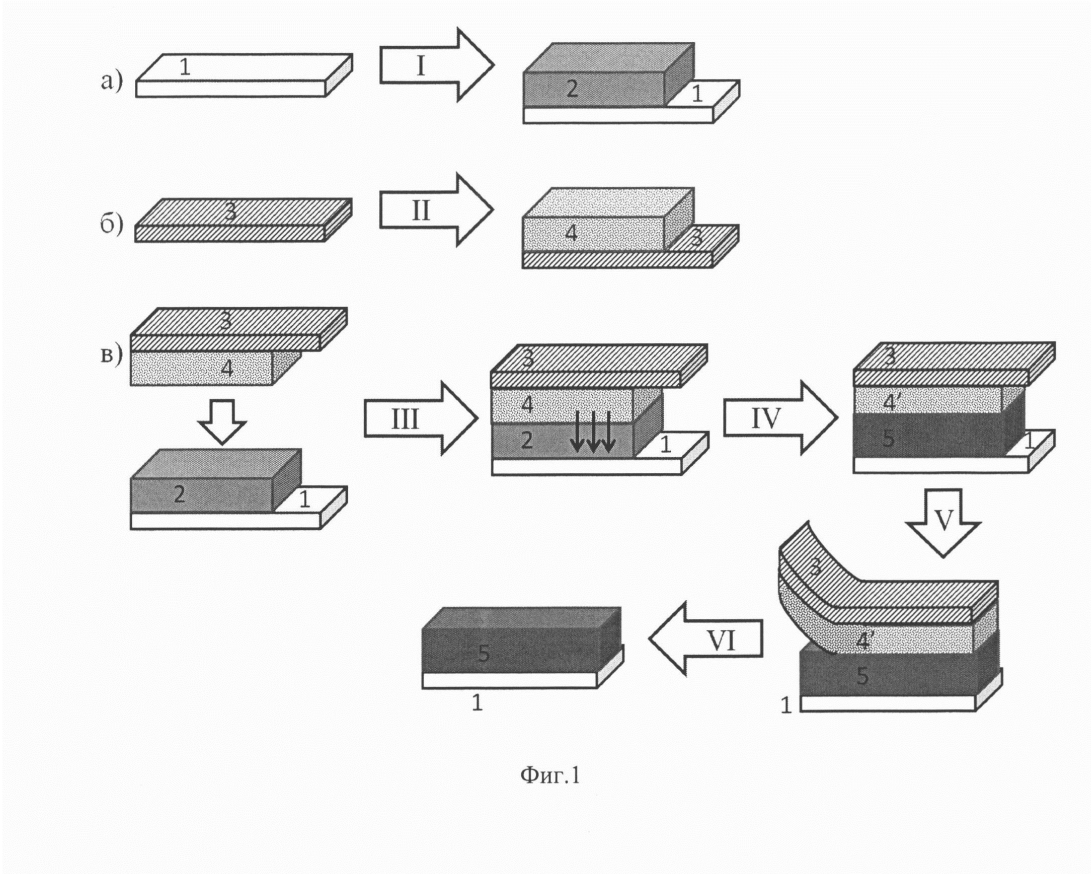
полупроводников состава ABX_3 , в состав которых входят компонент А в виде
однозарядного катиона A^+ , выбранного из катионов метиламмония $CH_3NH_3^+$,
формамидиния $(NH_2)_2CH^+$, гуанидиния $C(NH_2)_3^+$, Cs^+ , Rb^+ , а также их смесей, компонент

Х в виде однозарядного аниона X^- , выбранного из Cl^- , Br^- , I^- , а также их смесей, и
компонент В в виде поливалентного катиона, выбранного из Pb, Sn, Bi, а также их
смесей, характеризующийся тем, что на поверхности вспомогательной подложки
формируют технологический твердый жертвенный слой, представляющий собой
композиционный материал из полимерной матрицы с равномерно распределенным в
ней компонентом X_2 , отдельно на подложке-носителе формируют равномерный слой
прекурсора компонента В, на поверхности которого дополнительно формируют
равномерный слой АХ, приводят данный слой в контакт с жертвенным слоем и
выдерживают в течение времени, необходимого для завершения конверсии слоя
прекурсора компонента В в слой ABX_3 , протекающей за счет реакции между
компонентами: $B+AX+X_2=ABX_3$, после чего жертвенный слой удаляют.

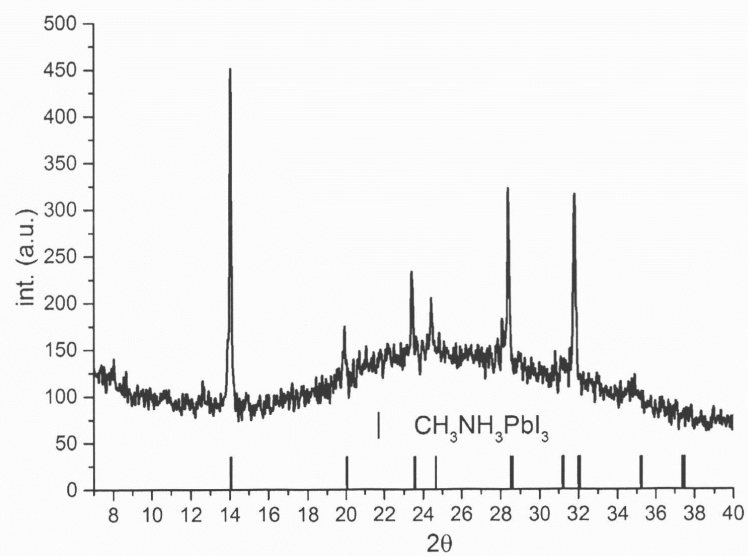
15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что слой АХ формируют распределением
по поверхности слоя прекурсора компонента В раствора, или коллоидного раствора,
или золя, или геля, содержащего компонент АХ, с использованием методов струйной
печати, трафаретной печати, спин-коатинга, погружением подложки в раствор, метода
аэрозольного распыления, в частности ультразвукового распыления, распыления через
форсунку, электрораспыления, аэрозольно-струйной печати.

16. Способ по п. 14, отличающийся тем, что слой АХ формируют на поверхности
слоя прекурсора компонента В напылением в вакууме или конденсацией на его
поверхности паров АХ.

1



2



Фиг.2