



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej  
Polskiej

(96) Data i numer zgłoszenia patentu europejskiego:  
**30.11.2015 15831068.0**

(13) **T3**  
(51) **Int.Cl.**  
**C09D 11/52 (2014.01)**

(97) O udzieleniu patentu europejskiego ogłoszono:  
**03.07.2019 Europejski Biuletyn Patentowy 2019/27**  
**EP 3227394 B1**

---

(54) Tytuł wynalazku:

**Kompozycja powłokotwórcza oraz sposób wytwarzania powłoki fotoaktywnej**

---

(30)

Pierwszeństwo:  
**03.12.2014 EP 14461595**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**11.10.2017 w Europejskim Biuletynie Patentowym nr 2017/41**

(45) O złożeniu tłumaczenia patentu ogłoszono:

**28.02.2020 Wiadomości Urzędu Patentowego 2020/02**

(73) Uprawniony z patentu:

**Saule Sp. z o.o., Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**OLGA MALINKIEWICZ, Kanie, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Adam Pawłowski**  
**KANCELARIA EUPATENT.PL SP. Z O.O.**  
**ul. Kilińskiego 185**  
**90-348 Łódź**

**PL/EP 3227394 T3**

---

**Uwaga:**

W ciągu dziewięciu miesięcy od publikacji informacji o udzieleniu patentu europejskiego, każda osoba może wnieść do Europejskiego Urzędu Patentowego sprzeciw dotyczący udzielonego patentu europejskiego. Sprzeciw wnosi się w formie uzasadnionego na piśmie oświadczenia. Uważa się go za wniesiony dopiero z chwilą wniesienia opłaty za sprzeciw (Art. 99 (1) Konwencji o udzielaniu patentów europejskich).

**Kompozycja powłokotwórcza oraz sposób wytwarzania powłoki fotoaktywnej****Opis**

[0001] Niniejszy opis dotyczy kompozycji powłokotwórczej oraz sposobu wytwarzania powłoki fotoaktywnej.

[0002] Powłoki fotoaktywne wykorzystywane są przy wytwarzaniu ogniw fotowoltaicznych, to jest elementów półprzewodnikowych służących do konwersji promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Warstwa fotoaktywna pełni w ogniwach fotowoltaicznych funkcję absorbera promieni słonecznych (fotonów), dlatego nanosi się ją zazwyczaj na zewnętrzną powierzchnię ogniwa, którą w zależności od potrzeb można dodatkowo pokryć zewnętrzną warstwą ochronną.

[0003] Tusze fotoaktywne są jednym ze znanych rodzajów powłok fotoaktywnych. Jedną z zalet tuszu fotoaktywnego jest łatwy oraz niedrogi sposób nanoszenia tuszu na podłoże – tusz nadrukowuje się, przy czym wybór techniki drukarskiej zależy od rodzaju podłoża oraz fizycznych właściwości tuszu takich jak lepkość czy zdolność adhezji.

[0004] Znane są organiczne tusze fotoaktywne zawierające organiczną substancję powłokotwórczą w postaci domieszkowanych polimerów lub monomerów zdolnych do polimeryzacji po naniesieniu na docelowe podłoże.

[0005] Przykładowo, z publikacji amerykańskiego zgłoszenia patentowego US20130087744 znana jest kompozycja tuszu fotowoltaicznego składająca się z prekursorów polimerowych o wzorze sumarycznym  $M^B(ER)_3$ , gdzie  $M^B$  oznacza metal wybrany z grupy: In, Ga lub Al; E oznacza S lub Se, natomiast R reprezentuje ugrupowanie alkilowe, aryłowe, heteroaryłowe, alkenylowe, amidowe lub silolowe. Jako rozpuszczalnik tuszu stosuje się substancje organiczne, takie jak węglowodory: alifatyczne, aromatyczne a także siloksany, cyklosiloksany, płyny silikonowe, acetonitryl, estry, etery. Tusz domieszkowany jest związkami o wzorze sumarycznym:  $M^{alk}M^B(ER)_4$  lub o wzorze:  $M^{alk}(ER)$  gdzie  $M^{alk}$  oznacza: Li, Na lub K, natomiast R oznacza ugrupowanie alkilowe lub aryłowe. Pozostałe składniki tuszu to surfaktanty, dyspergatory oraz emulsyfikatory, środki zapobiegające spienianiu, modyfikatory lepkości, antyutleniacze oraz środki proadhezyjne. W zależności od składu, tusz ma postać zawiesiny lub roztworu, który wytwarza się poprzez zmieszanie wszystkich składników. Tusz pełni funkcję warstwy fotowoltaicznej i наносzony jest na podłoże

poprzez nadruk. W celu zestalenia naniesionej powłoki, tusz suszy się poprzez odparowanie rozpuszczalnika.

[0006] Pomimo dobrych własności powłokotwórczych organicznych tuszy fotoaktywnych, ogniwa fotowoltaiczne z naniesioną warstwą tuszu do absorpcji fotonów charakteryzują się stosunkowo niską wydajnością w porównaniu z konwencjonalnymi krzemowymi ogniwami fotowoltaicznymi.

[0007] Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie fotoaktywnej kompozycji powłokotwórczej absorbującej fotony, zapewniającej lepszą wydajność ogniw fotowoltaicznych i zachowującej dobre parametry powłokotwórcze.

[0008] Przedstawiono kompozycję powłokotwórczą. Kompozycja zawiera co najmniej dwa komponenty do wytworzenia perowskitu, w tym:

- pierwszy komponent o wzorze  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$ , w którym: R oznacza co najmniej jeden kation organiczny ( $C_1 - C_{20}$ ) podstawiony lub nie podstawiony, zawierający od 1 do 20 atomów węgla; y wynosi od 0 do 1; M oznacza co najmniej jeden kation metalu wybrany z grupy składającej się z Pb oraz Cs; (a) oznacza wartościowość metalu M; z wynosi od 0 do 1; X oznacza anion halogenkowy; oraz

- drugi komponent o wzorze  $R_yMX_{y+2}$ , w którym: R oznacza co najmniej jeden kation organiczny ( $C_1 - C_{20}$ ) podstawiony lub nie podstawiony, zawierający od 1 do 20 atomów węgla; y wynosi od 0 do 1; M oznacza co najmniej jeden kation metalu o wartościowości II wybrany z grupy składającej się z Sn, Pb, Cs, Ca, Sr, Cd, Cu, Mi, Mn, Fe, Co, Pd, Ge, Sn, Yb oraz Eu; X oznacza anion halogenkowy.

[0009] Korzystnie, kompozycja zawiera więcej niż jeden komponent o wzorze  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$ .

[0010] Korzystnie, kompozycja zawiera więcej niż jeden komponent o wzorze  $R_yMX_{y+2}$ .

[0011] Korzystnie, kation metalu M komponentu o wzorze  $R_yMX_{y+2}$  jest wybrany z grupy składającej się z Sn oraz Pb.

[0012] Korzystnie, kation organiczny R komponentu o wzorze  $R_yM(a)_zX_{y+z*a}$  jest wybrany z grupy składającej się z  $CH_3CH_2NH_3^+$ ,  $(CH_3)_2NH_2^+$ ,  $HC(NH_2)_2^+$ , przy czym kation organiczny komponentu o wzorze  $R_yMX_{y+2}$  jest kationem o wzorze:  $HC(NH_2)_2^+$ .

[0013] Korzystnie, anion halogenkowy komponentu o wzorze  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$  oraz komponentu o wzorze  $R_yMX_{y+2}$  jest wybrany z grupy składającej się z  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  oraz I.

[0014] Kompozycja ma postać tuszu.

[0015] Kompozycja zawiera co najmniej jeden rozpuszczalnik organiczny wybrany z grupy składającej się z: dimetyloformamidu (DMF) oraz izopropanolu (IPA).

[0016] Kompozycja zawiera środki zagęszczające wybrane z grupy składającej się z glicerolu oraz d-sorbitolu, i środki zapobiegające krystalizacji wybrane z grupy składającej się z dimetylosulfotlenku (DMSO).

[0017] Korzystnie, stosunek objętościowy DMF do glicerolu wynosi 3:2.

[0018] Korzystnie, komponenty o wzorze ogólnym  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$  oraz o wzorze ogólnym  $R_yMX_{y+2}$ , są wymieszane.

[0019] Korzystnie, komponenty o wzorze ogólnym  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$  oraz o wzorze ogólnym  $R_yMX_{y+2}$ , są odseparowane.

[0020] Sposób wytwarzania powłoki fotoaktywnej jest również przedstawiony. Sposób obejmuje etapy w których łączy się ze sobą

– pierwszy komponent o wzorze  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$ , w którym: R oznacza co najmniej jeden kation organiczny ( $C_1 - C_{20}$ ) podstawiony lub nie podstawiony, zawierający od 1 do 20 atomów węgla w cząsteczce; y wynosi od 0 do 1; M oznacza co najmniej jeden kation metalu wybrany z grupy składającej się z Pb oraz Cs; (a) oznacza wartościowość metalu M; z wynosi od 0 do 1; X oznacza anion halogenkowy;

– drugi komponent o wzorze  $R_yMX_{y+2}$ , w którym: R oznacza co najmniej jeden kation organiczny ( $C_1 - C_{20}$ ) podstawiony lub nie podstawiony, zawierający od 1 do 20 atomów węgla w cząsteczce; y wynosi od 0 do 1; M oznacza co najmniej jeden kation metalu o wartościowości II wybrany z grupy składającej się z Sn, Pb, Cs, Ca, Sr, Cd, Cu, Mi, Mn, Fe, Co, Pd, Ge, Sn, Yb oraz Eu; X oznacza anion halogenkowy.

[0021] Przedmiot rozwiązania przedstawiono w przykładach wykonania na rysunku na którym:

Fig. 1 przedstawia przykładowe reakcje utwardzania kompozycji fotoaktywnej.

Fig. 2 przedstawia wykres zależności wielkości przerwy energetycznej od stechiometrycznego składu I oraz Br (MA oznacza ugrupowanie  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )

Fig. 3 przedstawia schematycznie dwuetapowy sposób wytwarzania powłoki fotoaktywnej z kompozycji zawierającej dwa odseparowane ciekłe komponenty.

Fig. 4 przedstawia schematycznie dwuetapowy sposób wytwarzania powłoki fotoaktywnej z kompozycji zawierającej dwa odseparowane ciekłe komponenty.

Fig. 5 przedstawia schematycznie jednoetapowy sposób wytwarzania powłoki fotoaktywnej z kompozycji zawierającej dwa odseparowane komponenty, przy czym jeden komponent jest ciekłym komponentem, a drugi komponent jest w formie proszku.

Fig. 6 przedstawia schematycznie dwuetapowy sposób wytwarzania powłoki fotoaktywnej z kompozycji zawierającej dwa odseparowane komponenty, przy czym oba komponenty są w formie proszku.

Fig. 7 przedstawia schematycznie przykładową bitmapę służącą do druku.

Fig. 8 przedstawia schematycznie powłokę wytworzoną z tuszu zawierającego kompozycję powłokotwórczą.

Fig. 9 przedstawia schematycznie tusz osadzony na powierzchni szklanej oraz powierzchniach wykonanych z TIO i TPD.

Fig. 10 przedstawia schematycznie powłokę świeżo nadrukowanego tuszu.

Fig. 11 przedstawia schematycznie tusz na podłożu pokrytym warstwą poliTPD.

Fig. 12 przedstawia schematycznie tusz na podłożu pokrytym polyTPD zmodyfikowanym plazmą.

Fig. 13 przedstawia schematycznie tusz osadzony na podłożu szklanym.

Fig. 14 przedstawia schematycznie tusz po wysuszeniu t.j. utwardzeniu powłoki.

**[0022]** Perowskity z rodziny metalo-organicznych halogenków są interesującą klasą materiałów posiadającą dobre właściwości półprzewodnikowe. Wydajność laboratoryjna ogniw słonecznych zawierających perowskity stała się w zasadzie porównywalna z wydajnością wiodących technologii fotowoltaicznych. Ich atrakcyjną cechą jest rozpuszczalność w wielu komercyjnych rozpuszczalnikach, przez co do ich wytwarzania można stosować np. zwykłe metody drukarskie.

[0023] Poniżej jest przedstawiona kompozycja powłokotwórcza do wytwarzania warstwy fotoabsorbcyjnej urządzeń fotowoltaicznych. Kompozycja jest kompatybilna z wieloma rodzajami podłoży, w tym na przykład kwarcem, szkłem, foliami typu PET (poli(tereftalan etylenu)) a nawet podłożami celulozowymi takimi jak papier, folie chlorowinytowe, celulozowe i podłoża biodegradowalne jako podłoża drukowe.

[0024] Używanie takich delikatnych podłoży jest możliwe ze względu na niską temperaturę drukowania i obróbki wykańczającej. Przedstawiona tu kompozycja jest przystosowana także do nanoszenia na podłoża pokryte uprzednio na przykład: warstwą polimerową (taką jak poliTPD (poli(tributylofosfina)), spiroOmeTAd, warstwą substancji małowcząsteczkowej w tym na przykład TPD lub  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ . Ponadto kompozycja powłokotwórcza może być наносzona na podłoża takie jak: PEDOT:PSS ((poli(3,4-etylenodioksytiofen)-(polisulfonian styrenu) lub podłoża nieorganiczne takie jak tlenki: ZnO, TiO<sub>2</sub> oraz tlenki z grupy IV i XII układu okresowego, podłoża krystaliczne typu Si, CIGS, CdTe oraz podłoża hybrydowe (np. inny perowskit), przy czym nie jest istotne ile warstwowe jest podłoże, ponieważ liczy się ostatnia wierzchnia warstwa.

[0025] Kompozycja może mieć postać proszku, tuszu czy roztworu, w zależności od potrzeb, na przykład w zależności od wybranej techniki nanoszenia kompozycji powłokotwórczej na podłoże.

[0026] Nanoszenie kompozycji powłokotwórczej może być realizowane różnymi konwencjonalnie wykorzystywanymi technikami nanoszenia, przykładowo kompozycja może być наносzona z wykorzystaniem metod druku cyfrowego, offsetowego lub fleksograficznego, w szczególności takich jak: technologia *ink-jet*, drukowanie elektrograficzne, drukowanie termograficzne. Kompozycję można наносić ponadto takimi technikami nanoszenia jak poprzez natrysk czy z wykorzystaniem technik mokrych, na przykład: powlekanie wirowe (ang. *spin-coating*), powlekanie rakłowe (ang. *blade-coating*), powlekanie meniskowe (ang. *meniscus coating*) oraz technik nanoszenia z fazy gazowej, na przykład techniki *vapour assisted*.

[0027] Kompozycja powłokotwórcza zawiera co najmniej jeden komponent potrzebny do syntezy materiału perowskitowego, a korzystnie co najmniej dwa komponenty. W tym co najmniej jeden komponent powłokotwórczy o wzorze ogólnym  $\text{R}_y\text{MX}_{y+2}$  gdzie M jest

dwuwartościowym kationem metalu wybranym z grupy składającej się z: Sn, Pb, Cs, Ca, Sr, Cd, Cu, Mi, Mn, Fe, Co, Pd, Ge, Sn, Yb oraz Eu, a bardziej korzystnie dwuwartościowym kationem metalu wybrany z grupy składającej się z Sn oraz Pb; X jest anionem halogenkowym to jest przykładowo anion: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, gdzie  $y+2$  oznacza ilość anionów halogenkowych; R jest podstawionym lub niepodstawionym kationem organicznym (C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub>), zawierającym od 1 do 20 atomów węgla w cząsteczce oraz opcjonalnie zawierający wodór, azot i/ lub tlen, przykładowo kationem R może być związek o wzorze HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> przy czym y korzystnie wynosi 0 lub 1.

**[0028]** Komponenty powłokotwórcze o wzorze ogólnym R<sub>y</sub>MX<sub>y+2</sub> stanowią zatem związki o budowie jonowej z nieorganicznym dwuwartościowym kationem metalu M lub kationem metalu i kationem organicznym (M, R) oraz anionem halogenkowym (X). Korzystnie jako komponenty powłokotwórcze o wzorze ogólnym R<sub>y</sub>MX<sub>y+2</sub> stosuje się związki o następujących wzorach: PbI<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, SnI<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SnBe<sub>2</sub>, HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>.

**[0029]** Kompozycja powłokotwórcza korzystnie zawiera ponadto co najmniej jeden komponent o wzorze ogólnym R<sub>y</sub>M(a)<sub>z</sub>X<sub>y+(z\*a)</sub>, gdzie R oznacza: kation organiczny (C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub>) podstawiony lub nie podstawiony, zawierający od 1 do 20 atomów węgla w cząsteczce oraz opcjonalnie wodór, azot i/lub tlen. Kation organiczny (C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub>) R może być wybrany z grupy amin: I-rzędowych, II-rzędowych lub III-rzędowych, na przykład: kation metyloaminy (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, kation etyloaminy (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, kation dimetyloaminy [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, lub też kation organiczny może być wybrany z grupy organicznych kationów o wzorze ogólnym (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>N-CH=NH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, gdzie R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> – oznacza wodór lub węglowodór alifatyczny (C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub>) – przykładem kationu organicznego R może być związek o wzorze: (H<sub>2</sub>N-CH=NH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, przy czym y może wynosić od 0 do 1; X oznacza anion halogenkowy, na przykład F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, natomiast M oznacza kation metalu wybrany z grupy Pb, Cs, przy czym a – oznacza wartościowość metalu (M), natomiast z wynosi od 0 do 1.

**[0030]** Komponenty powłokotwórcze o wzorze ogólnym R<sub>y</sub>M(a)<sub>z</sub>X<sub>y+(z\*a)</sub>, stanowią zatem związki o budowie jonowej zawierające kation organiczny lub zawierające kation organiczny oraz kation nieorganiczny (R, M) lub opcjonalnie zawierające kation metalu (Fig. 1 reakcje numer 9, 10) oraz anion halogenkowy. Korzystnie jako komponenty

powłokotwórcze  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$  stosuje się związki o wzorach:  $CH_3NH_3I$ ,  $HC(NH_2)_2PbI_3$ ,  $HC(NH_2)_2Br$ ,  $HC(NH_2)_2PbI_3$ ,  $CsI$ .

**[0031]** Kompozycja powłokotwórcza może zawierać dodatkowe składniki takie jak rozpuszczalniki. Jako rozpuszczalniki stosuje się substancje organiczne zdolne do rozpuszczenia komponentów substancji powłokotwórczej oraz dyspergowania metali, zapobiegając agregacji tych substancji. Przykładowo, jako rozpuszczalniki można stosować: dimetyloformamid (DMF), izopropanol (IPA) lub ich mieszaniny.

**[0032]** Ponadto kompozycja powłokotwórcza może zawierać środki zagęszczające, przykładowo takie jak: glicerol, pochodne poliglicerolu, poliglicerole oraz estry poligliceroli takie jak monooleinian glicerolu, monooleinian poli(3)glicerolu (z *ang.* polyglycerol 3 monooleate), d-sorbitol, estry sorbitolu, polisorbaty, monostearynian glicerolu, polirycynooleinian poliglicerolu. Kompozycja powłokotwórcza może ponadto zawierać substancje zapobiegające wysuszeniu takie jak poli(acyloadypinian bis-glicerolu) w wodzie lub tusze na bazie oleju.

**[0033]** Kompozycja może ponadto zawierać środki zapobiegające krystalizacji kompozycji u wylotu z dyszy natryskowej w trakcie nanoszenia powłoki, takie jak: dimetylosulfotlenek (DMSO).

**[0034]** Kompozycja powłokotwórcza może więc korzystnie zawierać co najmniej jeden komponent o wzorze ogólnym  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$  oraz co najmniej jeden komponent o wzorze ogólnym  $R_yMX_{y+2}$  które dobiera się tak, aby po wymieszaniu lub ewentualnym podwyższeniu temperatury ulegały reakcji z wytworzeniem struktury perowskitu, przy czym w przypadku zastosowania dwóch różnych komponentów o wzorze ogólnym  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$  (na przykład  $CH_3NH_3I$  i  $CH_3NH_3Br$ ) oraz komponentu o wzorze ogólnym  $R_yMX_{y+2}$  (na przykład  $PbI_2$ ), lub dwóch różnych komponentów o wzorze ogólnym  $R_yM-X_{y+2}$  (na przykład  $PbI_2$ ,  $PbBr_2$ ) w wyniku utwardzania tuszu otrzymuje się perowskit mieszany. Ponadto kompozycja powłokotwórcza może zawierać tylko jeden komponent o wzorze ogólnym  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$ , natomiast dwa lub więcej komponentów o wzorze  $R_yMX_{y+2}$ .

**[0035]** W przypadku zastosowania co najmniej dwóch komponentów wybranych z grupy związków opisanej wzorem  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$  lub wzorem  $R_yMX_{y+2}$  w wyniku utwardzania tuszu można otrzymać powłokę zawierającą perowskit mieszany.

[0036] Na Fig. 1 przedstawiono proces utwardzania powłoki wykonanej z kompozycji powłokotwórczej w postaci tuszu oraz przykładowe układy komponentów wybranych z grupy  $R_yM(a)_zX_{y+(z^*a)}$  i  $R_yMX_{y+2}$  stanowiące substraty reakcji, przy czym produktami reakcji są perowskity będące wynikiem reakcji pomiędzy komponentami kompozycji powłokotwórczej tuszu. W zależności od rodzaju anionu halogenkowego wchodzącego w skład jednego z komponentów o wzorze ogólnym:  $R_yM(a)_zX_{y+(z^*a)}$  oraz anionu halogenkowego drugiego z komponentów o wzorze ogólnym:  $R_yMX_{y+2}$  w wyniku utwardzania tuszu (t.j. przereagowania komponentów) powstają perowskity anionowo mieszane tak jak w reakcji nr 2, 3, 6, 8, 10 lub perowskity anionowe-niemieszane – jak przedstawiono dla pozostałych reakcji utwardzania tuszu na Fig. 1. Rodzaj zastosowanego anionu halogenkowego wpływa a wielkość przerwy energetycznej w wytworzonej warstwie perowskitu, tak jak przedstawiono na wykresie – Fig. 2. Przykładowo, wymieniając I na Br w perowskicie można modulować wielkość przerwy energetycznej.

[0037] Na Fig. 3 przedstawiono schematycznie jednoetapowy sposób nanoszenia kompozycji powłokotwórczej na podłoże. Kompozycję można nanosić na podłoże 31 dowolną znaną techniką w zależności od jej właściwości, które są związane z rodzajem oraz ilością wprowadzonych substancji pomocniczych takich jak rozpuszczalniki czy dodatki. Przykładowo kompozycję można nanosić na podłoże 31 w postaci tuszu zawierającego co najmniej jeden komponent z grupy  $R_yM(a)_zX_{y+(z^*a)}$ , co najmniej jeden komponent z grupy  $R_yMX_{y+2}$  oraz rozpuszczalnik 32 z zastosowaniem techniki powlekania obrotowego (ang. *spin-coating*). Proces utwardzania powłoki polegający na reakcji komponentu o wzorze  $R_yM(a)_zX_{y+(z^*a)}$ , na przykład komponentu organicznego:  $CH_3NH_3I$  z komponentem o wzorze  $R_yMX_{y+2}$  na przykład komponentem nieorganicznym:  $PbBr_2$  z wytworzeniem produktu, to jest powłoki 33 o strukturze perowskitu ( $CH_3NH_3PbBrI_2$ ) obejmuje wygrzewanie warstwy tuszu 12 w temperaturze od 100 do 150 °C w czasie zapewniającym przereagowanie substratów, który korzystnie może wynosić od 10 do 20 min, a bardziej korzystnie 15 min.

[0038] Zestawiona powłoka 33 zawiera strukturę perowskitu o składzie chemicznym wynikającym z składu reagentów, to jest komponentu organicznego oraz komponentu nieorganicznego.

[0039] Zawartość poszczególnych komponentów substancji powłokotwórczej, dobiera się stechiometrycznie – zgodnie ze stechiometrią odpowiedniej reakcji utwardzania powłoki (przykładowe reakcje utwardzania przedstawiono na Fig. 1), tak aby zapewnić całkowite przereagowanie substratów naniesionych na podłoże. Ilość pozostałych składników kompozycji powłokotwórczej dobiera się w zależności od potrzeb, na przykład założonej gęstości czy lepkości. Zawartość rozpuszczalnika dla kompozycji w postaci tuszu może wynosić od 0,01% wag. do 99,99% wag.

[0040] Ponadto komponenty substancji powłokotwórczej mogą być fizycznie rozdzielone, przykładowo przechowywane w oddzielnych mieszaninach, przy czym każdy z komponentów może stanowić roztwór w rozpuszczalniku, przy czym pierwszy komponent może być rozpuszczony w takim samym lub innym rozpuszczalniku niż komponent drugi.

[0041] Na Fig. 4 przedstawiono kilkuetapowy sposób nanoszenia kompozycji powłokotwórczej. Komponenty substancji powłokotwórczej 41, 42 są fizycznie odseparowane przed procesem utwardzania powłoki i zostają wymieszane w momencie naniesienia na podłoże 43. Kilkuetapowe nanoszenie kompozycji na podłoże może być realizowane za pomocą jednej lub kilku znanych technik nanoszenia. Na Fig. 4 przedstawiono przykładowy sposób nanoszenia kompozycji z wykorzystaniem techniki powlekania obrotowego (ang. *spin-coating*). Proces obejmuje naniesienie pierwszego komponentu powłokotwórczego 41, przykładowo w postaci roztworu  $\text{PbBr}_2$  w DMF oraz naniesienie drugiego komponentu powłokotwórczego 42, przykładowo w postaci roztworu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  w IPA, przy czym w zależności od potrzeb, w pierwszej kolejności można nanosić komponent o wzorze ogólnym  $\text{R}_y\text{M}(\text{a})_z\text{X}_{y+z^*a}$ , a w drugim etapie komponent nieorganiczny (o wzorze ogólnym  $\text{R}_y\text{MX}_{y+2}$ ) lub też w pierwszym etapie można nanosić komponent nieorganiczny a w drugim etapie komponent o wzorze ogólnym  $\text{R}_y\text{M}(\text{a})_z\text{X}_{y+z^*a}$ . W wyniku przereagowania komponentów następuje wytworzenie struktury perowskitu ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ ) 44 czyli utwardzenie kompozycji na podłożu. W zależności od doboru komponentów powłokotwórczych, proces utwardzania prowadzi się w temperaturze pokojowej, lub powłokę wygrzewa się jak przedstawiono na Fig. 4.

[0042] Alternatywnie, można w pierwszym etapie nadrukować jedną warstwę, następnie nadrukować drugą warstwę, a następnie całość wygrzać.

[0043] Ponadto komponenty substancji powłokotwórczej, mogą mieć inną postać. Przykładowo komponent pierwszy ( $R_yM(a)_zX_{y+z*a}$ ) lub drugi ( $R_yMX_{y+2}$ ) może mieć postać proszku (opcja bez rozpuszczalnika), natomiast drugi komponent może mieć postać roztworu. Wówczas komponent w postaci proszku można łączyć z komponentem w postaci roztworu z fazy gazowej (odparowanie proszku).

[0044] Na Fig. 5 przedstawiono schematycznie sposób dwuetapowego nanoszenia kompozycji powłokotwórczej na podłoże 53 w wykorzystaniem różnych technik nanoszenia, w którym w pierwszym etapie techniką powlekania obrotowego nanosi się pierwszy komponent – nieorganiczny w postaci roztworu 51 (na przykład roztwór  $PbBr_2$  w DMF). Sposób obejmuje ponadto drugi etap, przy czym drugi komponent powłokotwórczy nanosi się poprzez osadzanie z fazy gazowej komponentu, przykładowo poprzez odparowanie proszku  $CH_3NH_3I$  w pobliżu warstwy komponentu nieorganicznego. Reakcję utwardzania, to jest wytworzenia perowskitu 54 z komponentu pierwszego oraz drugiego, można prowadzić w podwyższonej temperaturze wynoszącej ok.  $100^\circ C$  w czasie zapewniającym przereagowanie komponentów.

[0045] Ponadto, obydwie komponenty substancji powłokotwórczej mogą być przechowywane w postaci proszków. Utwardzanie powłoki można prowadzić poprzez odparowanie proszku – reakcja powstawania perowskitu zachodzi w fazie gazowej.

[0046] Na Fig. 6 przedstawiono schematycznie sposób nanoszenia komponentów substancji powłokotwórczej z fazy gazowej powstałej przez odparowanie komponentów w postaci proszków w technice odparowania dwuzródłowego (ang. *dual source evaporation*). Proces prowadzi się w atmosferze wysokiej próżni, pierwszy komponent (na przykład  $CH_3NH_3I$ ) 61 oraz drugi komponent (na przykład  $PbBr_2$ ) 62 odparowuje się w odseparowanych naczyniach, na przykład w odseparowanych tyglach, korzystnie każdy z indywidualnym kontrolerem temperatury. Korzystnie  $PbBr_2$  odparowuje się w temperaturze około  $250^\circ C$ , natomiast  $CH_3NH_3I$  odparowuje się korzystnie w temperaturze około  $70^\circ C$ . Reakcja utwardzania zachodzi w fazie gazowej, a warstwa wytworzonego perowskitu 63 osadza się na podłożu.

[0047] Opcjonalnie, kompozycję można osadzać na podłożu i utwardzać z wykorzystaniem techniki ablacji (ang. *ablation*), która może obejmować odparowanie komponentów substancji powłokotwórczej w tym samym czasie, na przykład:  $\text{PbBr}_2$  oraz  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ . W celu odparowania komponenty w postaci proszku umieszcza się wspólnie na cienkiej blaszce, korzystnie z tantalu. Przepływ prądu przez blaszkę powoduje gwałtowne odparowanie proszku, reakcję komponentów w fazie gazowej i osadzenie warstwy perowskitu (utwardzonej powłoki) na podłożu.

[0048] Ponadto, kompozycję można nanosić znanymi technikami mokrymi, takimi jak: drukowanie, rozpylanie, powlekanie rakłowe (ang. *blade-coating*), powlekanie meniskowe (ang. *meniscus coating*), powlekanie matryc szczelinowych (ang. *slot die coating*), powlekanie zanurzeniowe (ang. *dip coating*) czy powlekanie obrotowe (ang. *spin-coating*).

[0049] Na Fig. 7 – 13 przedstawiono kompozycję nadrukowaną na różnego typu podłoża: PEDO:PSS, szkło/ITO/PEDOT:PSS/TPD i podłoże szklane. Kompozycję naniesiono w postaci tuszu zawierającego komponenty powłokotwórcze, rozpuszczalnik DMF oraz glicerol, w którym stosunek objętościowy DMF do glicerolu wynosi 3:2, w toku przeprowadzonych badań okazało się że kompozycja fotoaktywnego tuszu zawierająca 3 objętości DMF na 2 objętości glicerolu wykazuje szczególnie dobre parametry. Okazało się, że stosunek objętościowy DMF: glicerolu wynoszący 3:2 zapewnia regulację lepkości dynamicznej i napięcia powierzchniowego kropli tuszu.

[0050] Na Fig. 7 przedstawiono bitmapę służącą do druku, wykorzystywaną w nadruku tuszem. Na Fig. 8 przedstawione są fragmenty litery M w drukowanym logo MRS, na podłożu szkło/ITO/PEDOT:PSS/TPD. Ze zdjęć można wywnioskować, że zwilżalność warstw PEDOT:PSS przez stosowany tusz jest odpowiednia – poszczególne krople łączą się jednocześnie nie „rozlewając” się zbyt na podłożu. Druk wykonano w rozdzielczości  $300 \times 300$  dpi, co odpowiada odległości między kroplami ok.  $85 \mu\text{m}$ .

[0051] Na Fig. 9a przedstawiono wyniki badań wykazujące różnicę pomiędzy zwilżalnością szkła (w dolnej części Fig. 9a) oraz ITO (górną część Fig. 9a). Fig. 9b przedstawia natomiast zdjęcie na granicy ITO/TPD (odpowiednio część dolna i górna Fig. 9b). Z tych zdjęć wynika, że zwilżalność szkła jest dużo większa niż zwilżalność zarówno ITO jak i TPD. (Druk z rozdzielczością  $300 \times 300$  dpi).

[0052] Na Fig. 10A przedstawia zdjęcie warstwy świeżo nadrukowanej na podłożu szkło/ITO/PEDOT:PSS/polyTPD (Fig. 10A – górna połowa), natomiast po dwukrotnym nadrukowaniu – Fig. 10B oraz po trzykrotnym nadrukowaniu – Fig. 10C z rozdzielczością druku  $300 \times 300$  dpi. Pomędzy poszczególnymi procesami drukowania próbki były wygrzewane przez 0,5 h w temperaturze  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . W przypadku dobrej zwilżalności (jak w tym przypadku) kolejne nadruki nie zmieniają w praktyce warstwy.

[0053] Fig. 11 przedstawia zdjęcie wykonane dla podłoża szkło/ITO/PEDOT:PSS/polyTPD pokrytego warstwą poliTPD. Widoczne jest znaczne łączenie się kropeł, co świadczy o bardzo słabej zwilżalności podłoża przez tusz. Nadruk wykonano w rozdzielczości  $300 \times 300$  dpi.

[0054] Fig. 12 przedstawia zdjęcie wykonane dla próbki szklanej pokrytej polyTPD zmodyfikowanym plazmą. Widoczne jest znaczne „rozpływanie” się kropli, które łączą się ze sobą nawet w druku z rozdzielczością  $100 \times 100$  dpi.

[0055] Fig. 13A – 13C przedstawiają nadruki wykonane na samym szkle z rozdzielczością  $300 \times 300$  dpi próbki przeznaczonej do badań X-RD (odpowiednio na Fig. 13A jeden nadruk, na Fig. 13B – dwa nadruki natomiast na Fig. 13C dziesięć nadruków). Pomędzy poszczególnymi nadrukami próbki były suszone przez 0,5 h w temperaturze  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

[0056] Na Fig. 14A – 14B przedstawiono zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym, na których wyraźnie widoczne są granulki wytworzone podczas suszenia warstwy.

[0057] Wytworzona powłoka fotoaktywna będąca produktem utwardzania kompozycji powłokotwórczej charakteryzuje się wysoką absorpcją fotonów, a ogniwa fotowoltaiczne z powłoką w postaci perowskitu wytworzoną z przedstawionej tu kompozycji powłokotwórczej charakteryzują się wysoką wydajnością.

**Zastrzeżenia patentowe**

1. Kompozycja powłokotwórcza **znamienna tym, że** zawiera co najmniej dwa komponenty do wytworzenia perowskitu, w tym:

- pierwszy komponent o wzorze  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$ , w którym: R oznacza co najmniej jeden kation organiczny ( $C_1 - C_{20}$ ) podstawiony lub nie podstawiony, zawierający od 1 do 20 atomów węgla; y wynosi od 0 do 1; M oznacza co najmniej jeden kation metalu wybrany z grupy składającej się z Pb oraz Cs; (a) oznacza wartościowość metalu M; z wynosi od 0 do 1; X oznacza anion halogenkowy;
- drugi komponent o wzorze  $R_yMX_{y+2}$ , w którym: R oznacza co najmniej jeden kation organiczny ( $C_1 - C_{20}$ ) podstawiony lub nie podstawiony, zawierający od 1 do 20 atomów węgla; y wynosi od 0 do 1; M oznacza co najmniej jeden kation metalu o wartościowości II wybrany z grupy składającej się z Sn, Pb, Cs, Ca, Sr, Cd, Cu, Ni, Mn, Fe, Co, Pd, Ge, Sn, Yb oraz Eu; X oznacza anion halogenkowy;

**znamienna tym, że** kompozycja ma postać tuszu, który zawiera ponadto:

- co najmniej jeden rozpuszczalnik organiczny wybrany z grupy składającej się z dimetyloformamidu (DMF) oraz izopropanolu (IPA);
- środki zagęszczające wybrane z grupy składającej się z: glicerolu oraz d-sorbitolu; oraz
- dimetylosulfotlenek (DMSO) jako środek zapobiegający krystalizacji.

2. Kompozycja według zastrzeżenia 1, zawierająca więcej niż jeden komponent o wzorze  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$ .

3. Kompozycja według zastrzeżenia 1 lub 2, zawierająca więcej niż jeden komponent o wzorze  $R_yMX_{y+2}$ .

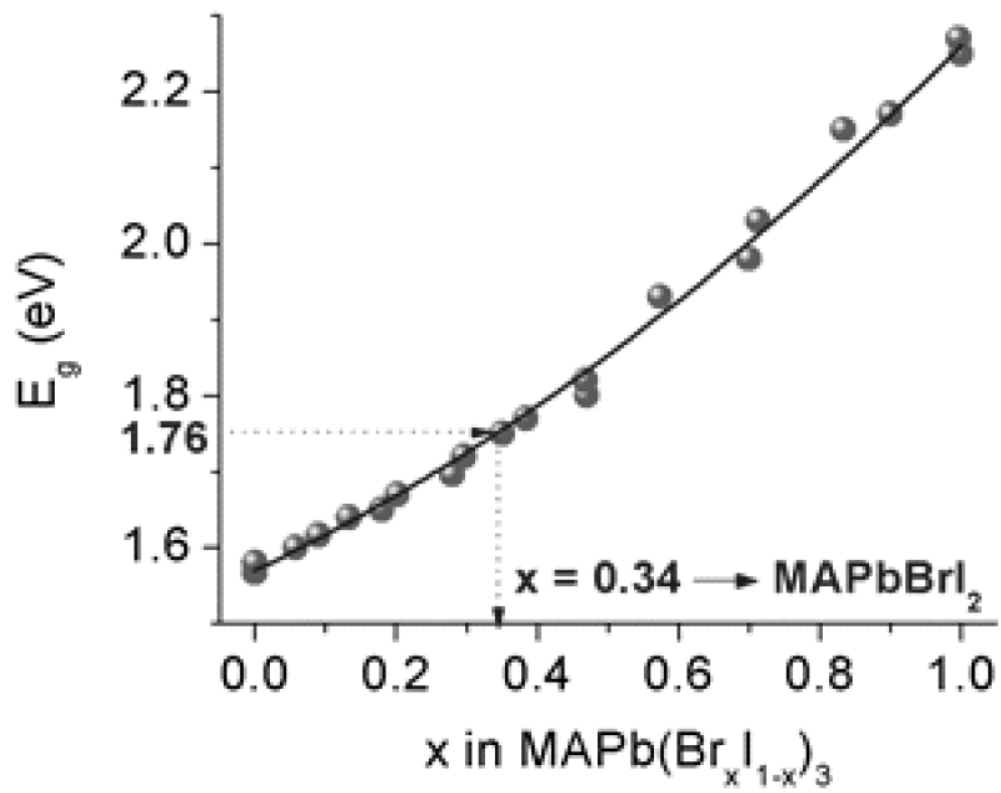
4. Kompozycja według dowolnego z wcześniejszych zastrzeżeń w której kation metalu M komponentu o wzorze  $R_yMX_{y+2}$  jest wybrany z grupy składającej się z Sn oraz Pb.

5. Kompozycja według dowolnego z wcześniejszych zastrzeżeń w której kation organiczny R komponentu o wzorze  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$  jest to kation wybrany z grupy składającej się z  $CH_3CH_2NH_3^+$ ,  $(CH_3)_2NH_2^+$ ,  $HC(NH_2)_2^+$ , przy czym kation organiczny komponentu o wzorze  $R_yMX_{y+2}$  jest kationem o wzorze:  $HC(NH_2)_2^+$ .

6. Kompozycja według dowolnego z wcześniejszych zastrzeżeń w której anion halogenkowy komponentu o wzorze  $R_yM(a)_zX_{y+(z*a)}$  oraz komponentu o wzorze  $R_yMX_{y+2}$  jest to anion wybrany z grupy składającej się z  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ .
7. Kompozycja według któregokolwiek z wcześniejszych zastrzeżeń w której stosunek objętościowy DMF do glicerolu wynosi 3:2.

1.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{PbI}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
2.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{PbBr}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{x-1})_3$
3.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$
4.  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I} + \text{PbI}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$
5.  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br} + \text{PbBr}_2 \rightarrow \text{FAPbBr}_3$
6.  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3 + \text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbBr}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_{3y}\text{Br}_{3(1-y)}$
7.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{SnI}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$
8.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} + \text{SnBr}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$
9.  $\text{CsI} + \text{SnI}_2 \rightarrow \text{CsSnI}_3$
10.  $\text{CsI} + \text{SnF}_2 \rightarrow \text{CsSnI}_1\text{F}_2$

Fig. 1

**Fig. 2**

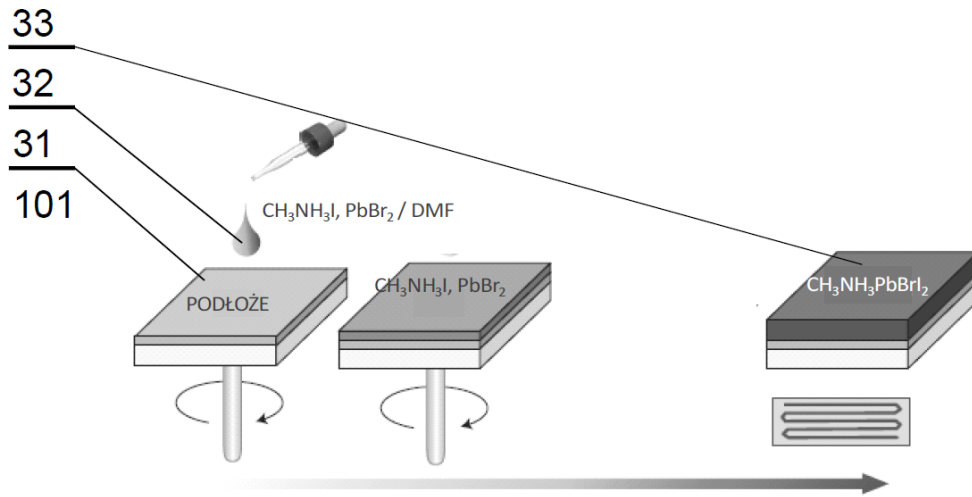


Fig. 3

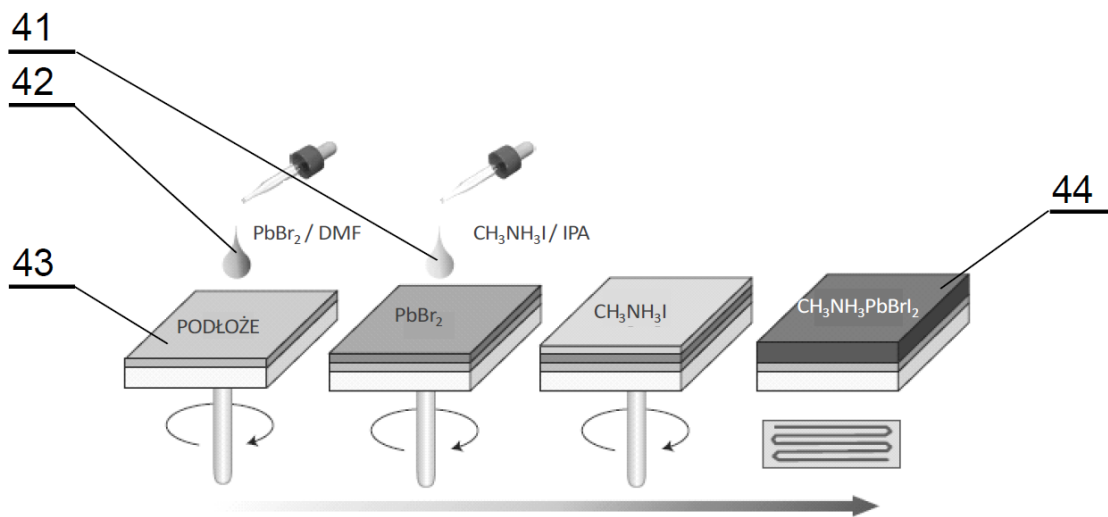


Fig. 4

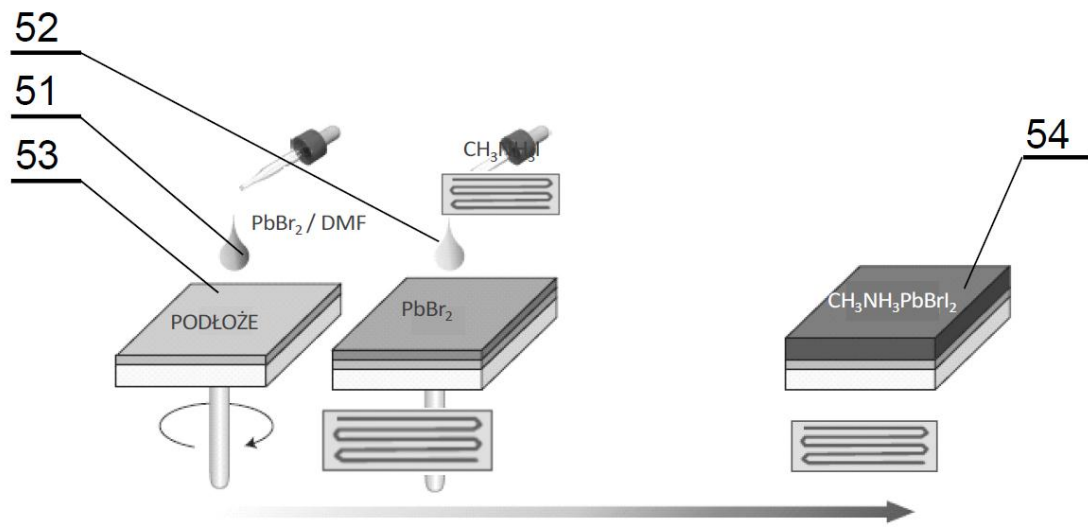


Fig. 5

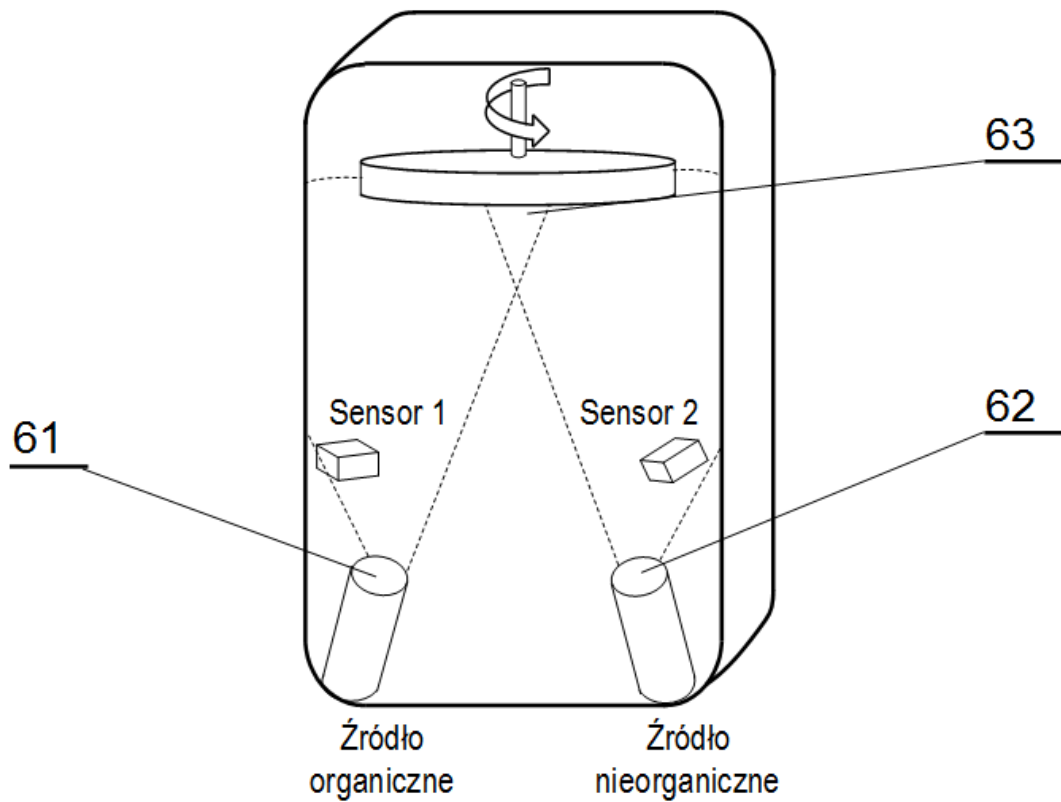


Fig. 6



Fig. 7

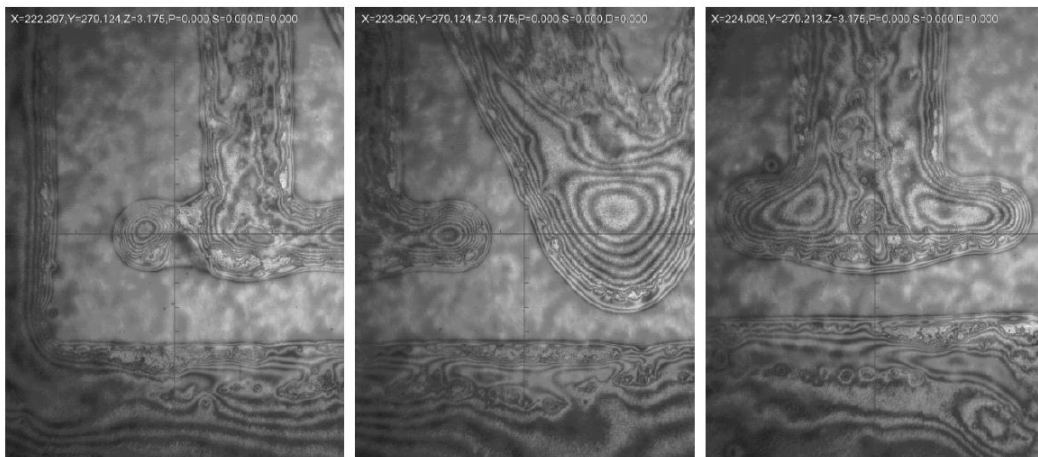


Fig. 8

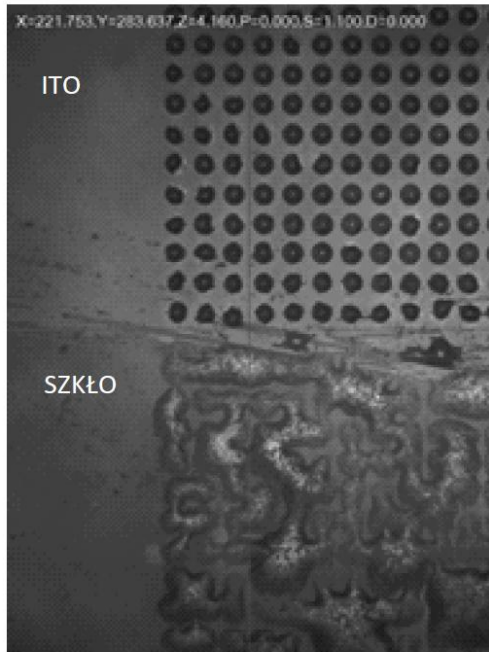


Fig. 9A

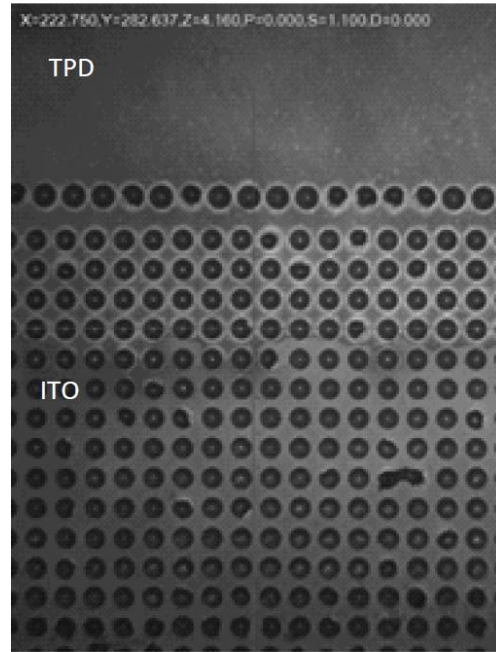


Fig. 9B

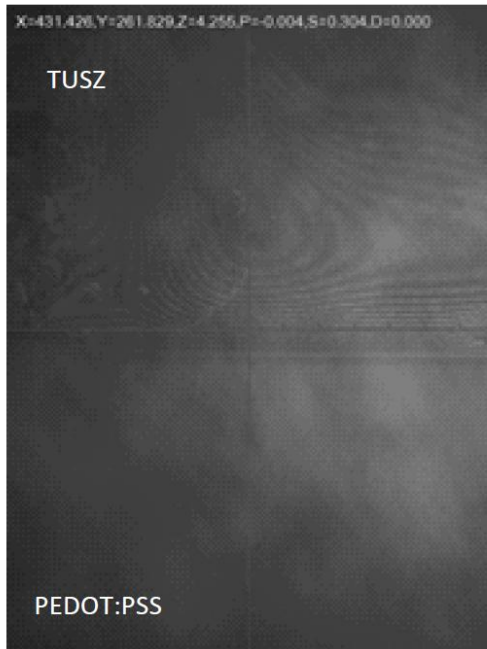


Fig. 10A

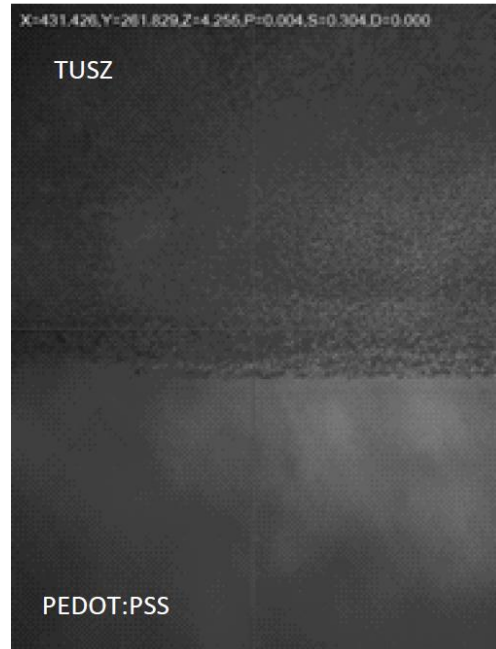
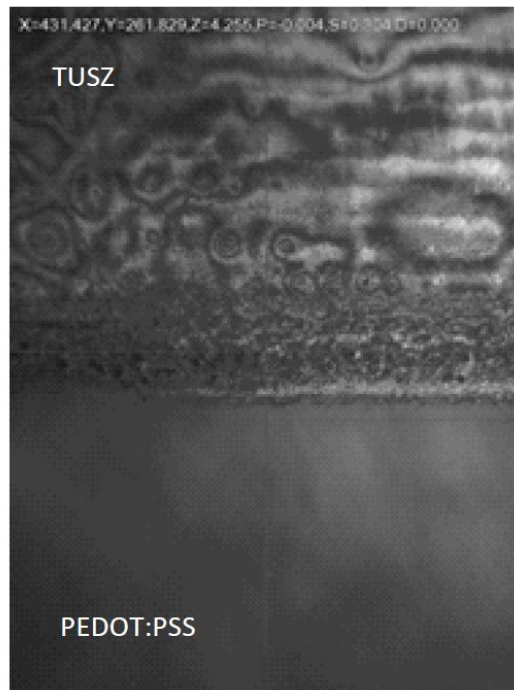
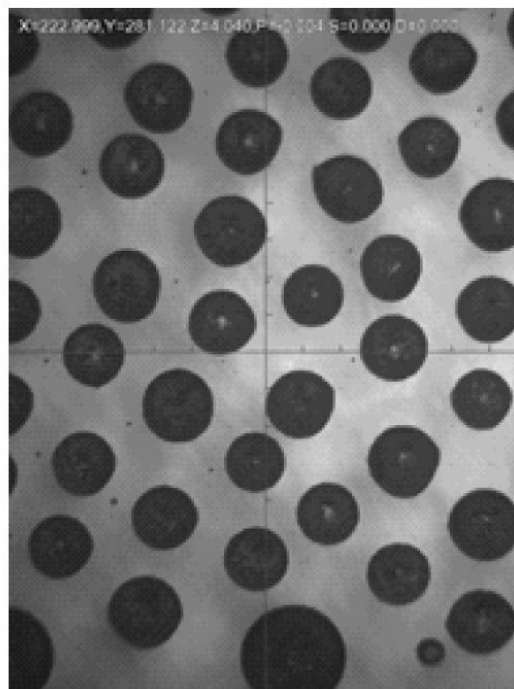


Fig. 10B



**Fig. 10C**



**Fig. 11**

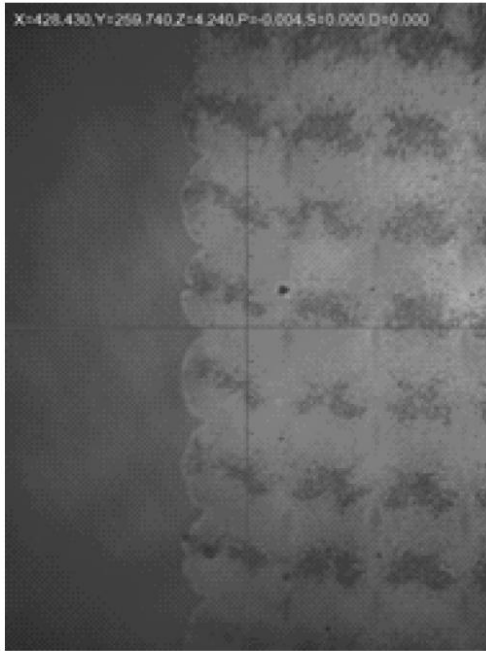


Fig. 12

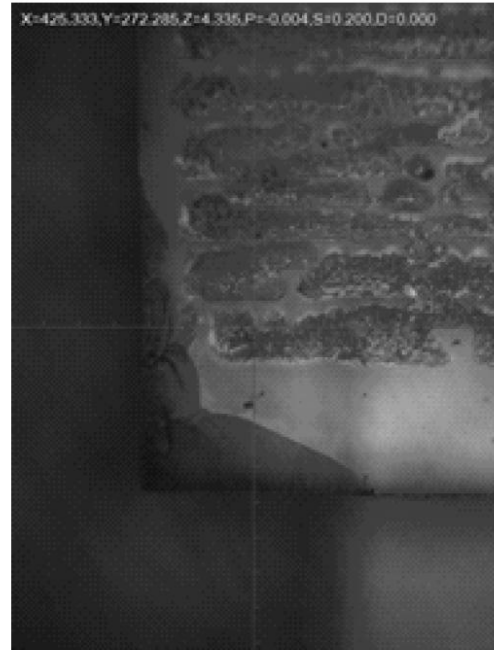


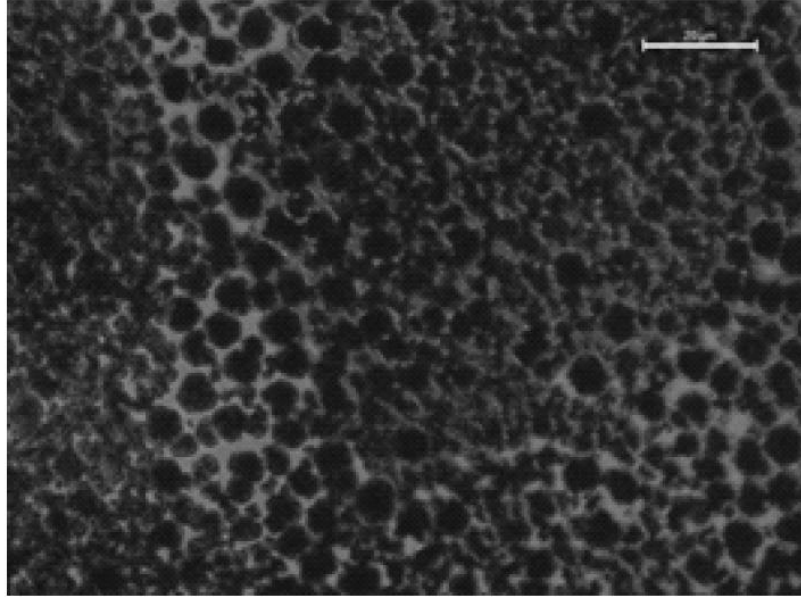
Fig. 13A



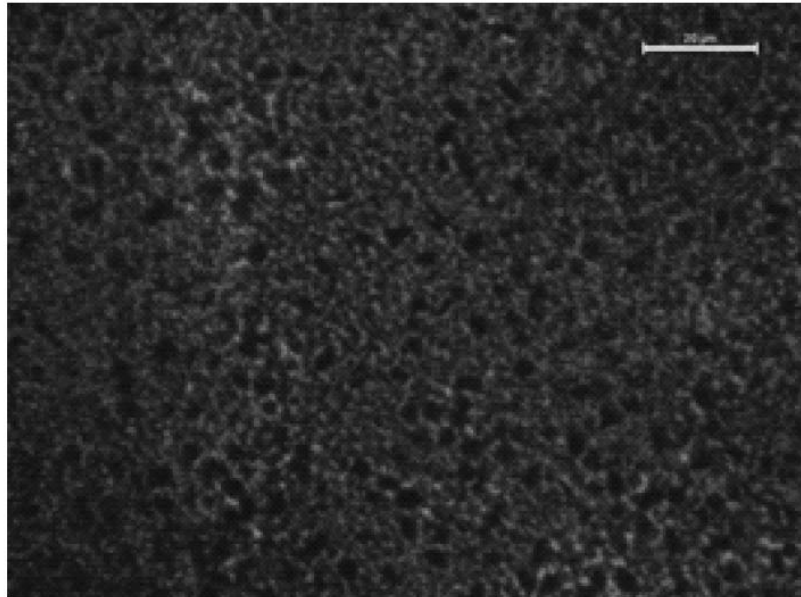
Fig. 13B



Fig. 13C



**Fig. 14A**



**Fig. 14B**