

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

ӘОЖ 620.91: 538.958: 539.23

Қолжазба құқығында

ОМАРОВА ЖАНСАЯ БАҒДАТҚЫЗЫ

**Фотовольтаика үшін $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі
металлорганикалық перовскиттердің тиімділік шектері**

8D05303 – Техникалық физика

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер:
Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ
PhD, т.ғ.к
Ережеп Дархан Есейұлы

«Физика-техникалық институт» ЖШС
PhD
Токмолдин Нурлан Серекболович

Потсдам университеті,
Оптоэлектроника кафедрасының
профессоры,
PhD, Сафа Шоаи
(Потсдам, Германия)

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2023

МАЗМҰНЫ

АНЫҚТАМАЛАР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	4
КІРІСПЕ	5
1 ФОТОВОЛЬТАИҚАНЫҢ ЗАМАНАУИ АХУАЛЫ МЕН МӘСЕЛЕЛЕРІ ...	11
1.1 Күн энергиясының эволюциясы	11
1.2 Перовскитті күн элементтері	13
1.3 Перовскитті күн элементінің құрылымы.....	15
1.4 Перовскитті күн элементтерін дайындау әдістері	20
1.5 Перовскитті күн элементтерін сандық зерттеу және модельдеу	27
1.6 Перовскитті күн элементтерін коммерцияландыру мәселелері	31
2 ПЕРОВСКИТТІ КҮН ЭЛЕМЕНТІН САНДЫҚ ЗЕРТТЕУ	39
2.1 SCAPS-1D-да модельдеу	39
2.2 SCAPS-1D модельдеуіндегі негізгі теңдеулер	42
2.3 Сандық талдауда зерттелінетін құрылымдардың негізгі сипаттамалары	52
2.4 Күн элементінің оңтайландыру параметрлері.....	54
2.5 Ұсынылған үлгінің сәйкестігін тексеру	55
2.6 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі перовскитті күн элементтерінің өнімділігін сандық зерттеу	58
2.7 J_{SC} , V_{OC} , FF, PCE параметрлеріне $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ жұту қабатындағы ақаулардың әсері	63
2.8 Металл контактінің күн элементінің тиімділігіне әсері.....	72
2.9 Күн элементінің жұмыс параметрлеріне температураның әсері	74
2.10 Жарық жұтатын қабаттың қалыңдығының құрылымының жұмыс істеуіне әсері.....	76
3 ҮЛГІЛЕРДІ ТӘЖІРИБЕЛІК ЗЕРТТЕУ	81
3.1 Материалдардың синтезі	81
3.2 Өлшеу қондырғыларының жалпы сипаттамасы	82
3.3 Тәжірибелік үлгілерді өлшеу әдістемесі.....	84
3.4 Дайындалып алынған перовскитті күн элементінің тәжірибелік нәтижесін верификациялау.....	85
3.5 Жаңғыртылған перовскитті күн элементінің құрылымының тәжірибелік нәтижелері.....	86
4 ПЕРОВСКИТТІ КҮН ЭЛЕМЕНТІНІҢ ДЕГРАДАЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ .	91
4.1 Өлшеу құрылғыларының жалпы сипаттамасы	91
4.2 Тәжірибелік үлгілерді өлшеу әдістемесі.....	92
4.3 Перовскитті күн элементінің тұрақтылығын тәжірибелік зерттеу	97
4.4 Функционалдық қабаттың деградациясын тәжірибелік зерттеу.....	100
ҚОРЫТЫНДЫ	109
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	111
А ҚОСЫМШАСЫ - ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ ПАТЕНТ	128
Ә ҚОСЫМШАСЫ - АВТОРЛЫҚ КУӘЛІК	129
Б ҚОСЫМШАСЫ - ВОЛЬТ-АМПЕРЛІК СИПАТТАМАНЫ ӨЛШЕУГЕ АРНАЛҒАН ҚҰРЫЛҒЫНЫҢ ТЕКСЕРУ СЕРТИФИКАТЫ.....	130

В ҚОСЫМШАСЫ – QEX10 ҚҰРЫЛҒЫСЫНЫҢ ТЕКСЕРУ СЕРТИФИКАТЫ .	132
Г ҚОСЫМШАСЫ - ФСМ ИНФРАҚЫЗЫЛ ФУРЬЕ СПЕКТРОКОПИЯСЫНЫҢ ТЕКСЕРУ ӘДІСТЕМЕСІ.....	135

АНЫҚТАМАЛАР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ИҚ-Фурье спектроскопия	- Инфрақызыл – Фурье спектрокопиясы
AZO	- Алюминий легирленген мырыш оксиді
ETL	- Электрон тасымалдаушы қабат
FAI	- Формамидин йодиді
FF	- Толтыру коэффициенті
FTIR	- Фурье түрлендіру инфрақызыл спектрометрі
FTO	- Фтор легирленген қалайы оксиді
HTL	- Кемтік тасымалдаушы қабат
ITO	- Индий легирленген қалайы оксиді
J_{sc}	- Қысқа тұйықталу тогы
MAI	- Метиламмоний йодиді
PCE	- Тиімділік
SCAPS 1D	- Күн батареяларының сыйымдылығының бір өлшемді симуляторы
TCO	- Мөлдір өткізгіш оксид
V_{oc}	- Бос жүріс кернеу

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Диссертациялық жұмыста күн энергиясын фотоэлектрлік түрлендіргіштерге арналған $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі жұқа перовскит үлдірлерінің тиімділігі мен тұрақтылық шегін зерттеу нәтижелері берілген.

Жұмыстың өзектілігі

Энергияның негізгі көзі ретінде қазбалы отынды тұтыну қоршаған ортаға көмірсутекті отындардың жану өнімдерінің қалдықтары есебінен айтарлықтай экологиялық мәселелер туғызуда [1]. Бұл мәселенің шешімдерінің бірі кез келген нысанда экологиялық таза энергияны пайдалану болып табылады. Соңғы жылдары баламалы энергияның қарқынды дамып келе жатқан бағыттарының бірі - күн энергетика саласы [2]. Бұл салада перовскиттік энергия түрлендіргіштеріне негізделген күн энергетикасының біртіндеп дамып келе жатқан бағытын ерекше атап өтуге болады [3]. Фотоэлектрлік нарықта кремний күн элементтерімен қатар энергияны түрлендіру тиімділігі жоғары металлорганикалық қалайы немесе қорғасын галогенидтері негізіндегі перовскитті күн элементтері күшті бәсекелес болып табылады [4]. Негізінде кремний күн элементтері баламалы энергия көзі ретінде материалдардың көптігі мен олардың қызмет ету мерзіміне байланысты (әдетте 25–30 жыл құрайды) фотоэлектрлік нарықта өзін жақсы көрсетті. Қазіргі таңда өнеркәсіпте қолданылатын кремний күн элементтері шамамен 20 % фотоэлектрлік энергияны түрлендіру тиімділігіне қол жеткізгенімен [5], олардың құнының жоғарылығы, өндірістің жоғары ғылыми қарқындылығы, сондай-ақ оларды қайта өңдеудің күрделілігі және пайдаланудан шыққан кремний күн панельдерін жою және т.б. сияқты кемшіліктері бар [6]. Осыған орай перовскиттердің оң сипаттамаларына байланысты олар қатты күйдегі күн элементтері ретінде зерттеу саласына айтарлықтай әсер етті. Оларға кемтіктер мен электрондар үшін үлкен диффузия ұзындығы, тасымалдаушылардың жоғары қозғалғыштығы, жарық спектрінің кең жұтылу диапазоны және тасымалдаушылардың ұзақ қызмет ету мерзімі, сонымен қатар өндірудің қарапайымдылығы және фотовольтаиканың фото түрлендіруінің салыстырмалы түрде жоғары тиімділігі (шамамен 25%) жатады [7].

Дегенмен, перовскиттері күн энергиясын түрлендіргіш ретінде қолданудың бірқатар шешілмеген мәселелері бар. Бұл мәселелерге олардың құрылымдық тұрақтылығы мен тұрақты тиімділік шегі жатады, ол мәселелер бүгінгі күнге дейін перовскиттердің өнеркәсіпте кеңінен қолданылуын шектейді. Перовскитті күн элементінің тұрақтылығын сақтау үшін әдетте күн элементінің функционалдық қабаттарының бұзылуын тудыратын әртүрлі шартты факторлар ескеріледі. Солардың бірі атмосфералық ылғалдың адсорбциясы салдарынан атомаралық қашықтықтың қатты бұрмалануы байқалатын перовскиттің кристалдық құрылымындағы сутегі байланысының беріктігінің қарқынды бұзылуына әкелетін шартты факторлар болып табылады [8].

Металлорганикалық перовскиттердің тұрақтылығын арттырудың бір жолы – инкапсуляция әдісі [9]. Алайда, металлорганикалық перовскиттердің тұрақтылығына әсерін тигізетін қоршаған ортаның деградациялық әсері толық зерттелмеген. Тиісінше, металлорганикалық галоидтар негізінде күн элементтерінің тұрақтылығын арттыру жолдарын зерттеу өзекті мәселе болып табылады.

Бұл жұмыстың идеясы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі перовскитті күн элементтерінің құрылымын зерттеу, олардың шығыс техникалық сипаттамалары геометриялық параметрлерін, көлемдік және беттік ақаулардың тығыздығын, электродтар мен тасымалдаушы қабаттарын сандық модельдеу және оңтайландыру арқылы таңдауға байланысты, сондай-ақ қоршаған ортаның әсерінен жұқа үлдірлі күн элементінің функционалдық қабатының деградациясын зерттеу.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты

Бұл жұмыстың мақсаты металлорганикалық перовскитті күн элементінің энергияны түрлендіру тиімділігінің шегі мен тұрақтылығын анықтау болып табылады.

Осы мақсатқа жету үшін келесідей **міндеттерді** орындау қажет:

– Энергияны түрлендіру тиімділігінің шегіне әсер ететін әртүрлі сипаттамалары бар $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі жұқа үлдірлі перовскитті күн элементінің сандық модельдеу алгоритмін жасау;

– $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ жұту қабатының көлемдік және беттік ақауларының энергияны түрлендіру тиімділігінің шегіне әсерін сандық зерттеу;

– SCAPS 1D бағдарламалық пакетінің көмегімен $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ жұту қабатының геометриялық өлшемдерін өзгерту арқылы перовскитті күн элементінің негізгі сипаттамаларының өзгеру диапазонын анықтау;

– Перовскитті күн элементінің тиімділік шегіне жақындау үшін перспективалы материалдарды қиыстыру арқылы кемтік тасымалдау мен контактілі қабаттарының оңтайлы сипаттамаларын анықтау;

– $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ перовскит қабатының атмосфералық тұрақтылығына деградацияның әсерін зерттеу.

Зерттеу нысаны – $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ металлорганикалық перовскиттерге негізделген жұқа үлдірлер мен күн элементтері.

Зерттеу пәні – жаңартылатын энергия көздері саласындағы күн энергиясын түрлендіру.

Зерттеу әдістері мен тәсілдері

Зерттеу жұмысының мақсатына жету үшін келесі негізгі әдістер қолданылды: SCAPS-1D күн элементін модельдеу бағдарламасына негізделген сандық әдіс; «Quanta 200i 3D» растрлық электронды микроскоптағы микроскопия әдісі; «ФСМ 2203» типті FTIR спектрометрі арқылы орташа ИҚ диапазонындағы тербелмелі спектроскопия әдісі; QEX-10 кванттық тиімділікті өлшеуге арналған қондырғының көмегімен көрінетін диапазондағы оптикалық жұту әдісі.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы, алғаш рет:

1) Тәжірибелік нәтижелерге жақындау үшін көлемдік және беттік ақаулардың тығыздығының әсерін ескере отырып, қолданыстағы үлгілерден ерекшеленетін тиімді перовскитті күн элементінің жалпыланған моделі әзірленді;

2) Оңтайлы сипаттамаларды таңдау үшін сандық тәжірибенің көмегімен перовскитті күн элементінің тиімділігінің сіңіру қабатының қалыңдығына, кемтік-тасымалдау қабаты мен контактілі қабаттың түріне тәуелділігі сандық түрде анықталды;

3) Перовскит материалындағы гидратация процесіне байланысты пайда болған $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ перовскит қабатындағы көлемдік ақаулар концентрациясының 10^{12} см^{-3} -ден аспайтын мәннен 10^{16} см^{-3} -тен асатын мәнге дейін жоғарылауы тәжірибелік түрде анықталды, бұл гидратацияға және тиімділіктің 30%-дан 15%-ға дейін төмендеуіне алып келеді.

Жұмыстың ғылыми және практикалық құндылығы жұмыста ұсынылған нәтижелер перовскитті күн элементінің тиімділігі туралы теориялық ұғымдарды дамытуға және фотовольтаикада қолдану үшін олардың оңтайлы параметрлерін табуға көмектеседі. Диссертациялық жұмыста ұсынылған $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ оңтайлы перовскитті күн элементінің құрылымының нәтижелері Шокли-Кайссер тиімділігінің максималды теориялық шегіне жақындауға, сонымен қатар жаппай коммерцияландыруға енгізуге мүмкіндік береді.

Алынған нәтижелердің маңыздылығы халықаралық рецензияланатын басылымдардағы жарияланымдармен және тұрақты халықаралық конференцияларға қатысумен, сондай-ақ ҚР № 7458 патентімен, № 33477 авторлық куәлігімен расталады.

Қорғауға шығарылатын негізгі тұжырымдар

1. Жарық жұтушы қабатта 10^{10} см^{-3} -ден 10^{17} см^{-3} -ге дейінгі диапазонда көлемдік ақаулар мен 10^{10} см^{-2} -ден 10^{17} см^{-2} -ге дейінгі диапазонда беттік ақаулардың әсері ескерілетін, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі перовскитті күн элементінің жалпыланған әзірленген моделі, оларды ескеру ПӘК-ті шамамен 30%-дан 6%-ға дейін түрлендіруге мүмкіндік береді.

2. Жарықты жұту қабатының қалыңдығы 700 нм тең $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Pt}$ электр өткізгіш және жартылай өткізгіш қабаттарының оңтайлы реттілігі кезінде $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ негізіндегі перовскитті күн элементінің тиімділігі ПӘК=28 % және толтыру коэффициенті $\text{FF}=84 \%$ шегіне жетеді.

3. Қоршаған ортаның әсері перовскит материалының гидратация процесінде туындаған $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ көлемдік ақаулар концентрациясының 10^{12} см^{-3} аспайтын мәндерінен 10^{16} см^{-3} -тен жоғары мәндеріне дейін ұлғаюына алып келеді және гидратацияның алдын алу күн элементінің ПӘК-ін 15%-дан 30%-ға дейін екі есе арттыруға мүмкіндік береді.

Диссертациялық жұмыс тақырыбының ғылыми-зерттеу бағдарламаларының жоспарларымен байланысы

Диссертациялық жұмыс 2018-2020 жылдарға арналған, (ЖТН) AP05133651 «Иілгіш органикалық жартылай өткізгіш материалдар негізінде келешегі бар жаңартылатын көздерді өндіру және зерттеу», 2020-2022 жылдарға арналған, жеке тіркеу нөмірі (ЖТН) AP08855738 «Шыны түзетін органикалық молекулалардың криовакуумдық конденсаттарының жұқа қабықшаларындағы құрылымдық-фазалық трансформациялар мен релаксация процестері» ғылыми-зерттеу жұмыстарының (ҒЗЖ) жоспарларына сәйкес ішінара орындалды.

Автордың қосқан үлесі

Автор диссертациялық жұмыстың барлық бөлімін, соның ішінде жұмыстың мақсаты мен міндеттерін айқындауды, гипотезалар қою және тәжірибелік жұмыстар жүргізуді, компьютерлік модельдеу және тәжірибе нәтижелерін сандық бағалауды, ғылыми жарияланымдарды талдау және баспаға дайындауды толығымен орындады.

Жұмыста алынған нәтижелер мен жасалған қорытындылардың сенімділік деңгейі және түсіндірмесі

Диссертациялық жұмыста алынған нәтижелердің дұрыстығы ҚР БЖҒМ Білім және ғылым саласында сапаны қамтамасыз ету комитеті (БҒССҚЕК) ұсынған басылымдарда, импакт-факторы нөлден жоғары алыс шетелдердің журналдарында және халықаралық конференциялардың еңбектерінде жарияланымдардың болуымен расталады.

Жарияланымдар

Диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша 15 ғылыми баспа жұмысы жарияланды, оның ішінде 9 жұмыс халықаралық конференцияларда тезис түрінде, 4 мақала философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алу үшін БҒССҚЕК-і ұсынған ғылыми басылымдарда, 2 мақала Web of Science (Clarivate Analytics, АҚШ) және Scopus (Elsevier, Нидерланды) халықаралық ақпараттық ресурстарына кіретін ғылыми басылымдарда жарияланды.

Web of Science және Scopus халықаралық ғылыми деректер базасына кіретін басылымдарда жарияланған мақалалар:

1. Yerezhep, D., **Omarova Zh.**, Aldiyarov, A., Shinbayeva, A., Tokmoldin, N. IR Spectroscopic Degradation Study of Thin Organometal Halide Perovskite Films // *Molecules*. – 2023. – V. 28. – P. 1288. <https://doi.org/10.3390/molecules28031288>

2. **Omarova Zh.**, Yerezhep D., Aldiyarov A., Tokmoldin N. In Silico Investigation of the Impact of Hole-Transport Layers on the Performance of CH₃NH₃SnI₃ Perovskite Photovoltaic Cells // *Crystals*. – 2022. – V. 12. – №. 5. – P. 699. <https://doi.org/10.3390/cryst12050699>

ҚР БЖҒМ БҒССҚЕК ұсынған басылымдарда жарияланған мақалалар:

1. **Omarova Zh.**, Yerezhep D., Golikov O. Y., Aldiyarov A., Tokmoldin N. Performance simulation of eco-friendly solar cells based on CH₃NH₃SnI₃// *Eurasian Physical Technical Journal*. – 2022. – V. 40. – №. 2. – P. 58-64. <https://doi.org/10.31489/2022No2/58-64>

2. **Омарова Ж.Б.**, Ережеп Д., Алдияров А., Токмолдин Н. Перовскит күн элементіндегі функционалды қабаттың тозу процесін зерттеу // АЭЖБУ

Хабаршысы. – 2022. – 58 т. – №. 3. – 41–49 б. https://doi.org/10.51775/2790-0886_2022_58_3_41

3. **Омарова Ж.Б.**, Ережеп Д., Алдияров А., Токмолдин Н. НТЛ оңтайлы таңдауымен $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ негізіндегі экологиялық таза күн элементтерін сандық модельдеу // АЭЖБУ Хабаршысы. – 2022. – 57 т. – №. 2. – С. 6-17. https://doi.org/10.51775/2790-0886_2022_57_2_6

4. **Омарова Ж.Б.**, Жантуаров С.Р., Жаппар А.Б., Шонгалова А.К., Чучвага Н.А., Жолдыбаев К.С., Аймаганбетов К.П., Карни М. Дж., Токмолдин Н.С. Изготовление и анализ производительности при деградации перовскитных солнечных элементов // ҚазҰУ Хабаршысы. Физика сериясы. – 2020. – Т. 75. – №. 4. – 38-45 б. <https://doi.org/10.26577/RCPH.2020.v75.i4.05>

Халықаралық конференциялар тезистері жинақтарындағы жарияланымдар:

1. **Омарова Ж.** Перовскит күн элементінің жеке қабатының деградациясын зерттеу // «ФАРАБИ ӘЛЕМІ» атты студенттер мен жас ғалымдардың Халықаралық ғылыми конференциясы. – Алматы. – 2023. – 250 б.

2. **Омарова Ж.**, Ережеп Д. Исследование деградации отдельного слоя перовскитного солнечного элемента // ҚР Ұлттық ғылым академиясының академигі Боос Эрнст Гербертовичті еске алуға арналған Халықаралық конференцияның тезистер жинағы. – Алматы. – 2023. – 22 б.

3. **Omarova Zh.**, Yerezhep D., Aldiyarov A., Tokmoldin N. IR-spectroscopic perspective on degradation of functional layers in perovskite solar cells // 5th International Conference on Applied Surface Science. – Palma, Mallorca, Spain – 2022. – P.1.39.

4. **Омарова Ж.**, Ережеп Д. SCAPS-1D бағдарламасының көмегімен $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ негізіндегі экологиялық таза күн элементінің сипаттамаларын модельдеу // «Сәтбаев оқулары-2022. Қазіргі ғылыми зерттеулердің трендтері» Халықаралық ғылыми-практикалық конференция еңбектері – Алматы. – 2022. – 767-771 б.

5. **Омарова Ж.** Перовскит негізіндегі күн элементтерінің жұмыс параметрлеріне температураның әсері // «ФАРАБИ ӘЛЕМІ» атты студенттер мен жас ғалымдардың Халықаралық ғылыми конференциясы. – Алматы. – 2022. – 271 б.

6. **Омарова Ж.** Моделирования характеристик экологически чистого солнечного элемента на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ с помощью программы SCAPS-1D // Материалы XI-Международной научной конференции «Проблемы эволюции открытых систем». – Алматы. – 2022. – С. 1.

7. **Омарова Ж.**, Нурбаев Б., Жантуаров С.Р. SCAPS-1D бағдарламасының көмегімен $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ негізіндегі экологиялық таза күн элементінің сипаттамаларын модельдеу // "Сәтпаев оқулары - 2021" Халықаралық ғылыми-практикалық конференция еңбектері. – Алматы. – 2021. – 1265-1269 б.

8. **Омарова Ж.**, Жантуаров С.Р. Анализ производительности перовскитных солнечных элементов при их деградации // «Фараби әлемі– 2021»

атты студенттер мен жас ғалымдардың Халықаралық ғылыми конференциясы. – Алматы. – 2021. – 278 б.

9. **Омарова Ж.**, Применение тонких пленок на основе перовскитных материалов для фотовольтаики // «Фараби әлемі– 2020» атты студенттер мен жас ғалымдардың Халықаралық ғылыми конференциясы. – Алматы. – 2020. – 249 б.

Пайдалы модельге патент

Омарова Ж.Б., Ережеп Д., Алдияров А., Токмолдин Н. Перовскиттік құрылымы бар металорганикалық галогенді күн элементі // Пайдалы модельге патент, 2022. № 7458.

Авторлық куәлік

Омарова Ж.Б., Ережеп Д., Численное исследование влияния дефектов на экологически чистый солнечный элемент на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ с оптимальным выбором HTL // Авторлық куәлік, 2023. № 33477.

Диссертациялық жұмыстың құрылымы және көлемі

Диссертациялық жұмыс кіріспеден, төрт тараудан, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс көлемі 143 беттен, соның ішінде 52 сурет, 8 кесте және 223 пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады.

Бірінші бөлімде перовскитті күн элементтерінің құрылымы, олардың жіктелуі, өндіру әдістері және сандық үлгілеріне әдебиеттік шолу жасалды. Сонымен қатар, бұл бөлімде перовскитті күн элементтерінің кристалдық және электронды құрылымдары туралы деректер мен энергия түрлендіргіштерінің тиімділігі мен тұрақтылығын арттырудың өзекті мәселелері қарастырылды.

Екінші бөлімде $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі энергия түрлендіргіштерінің жалпыланған сандық моделін құру үшін осы жұмыста қолданылатын әдістері мен тәсілдері сипатталды, оның сипаттамалары көлемдік және беттік ақаулардың тығыздығының әсеріне байланысты екені анықталды. 10^{10} см^{-3} -тен 10^{17} см^{-3} -ге дейінгі ақау концентрациясы диапазонында әртүрлі HTL-мен $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ негізіндегі күн элементтерінің параметрлеріне көлемдік және беттік ақаулардың әсері анықталды.

Үшінші бөлімде тәжірибелік жолмен алынған үлгілер сипатталады. Алынған тәжірибелік үлгінің модельдеумен салыстырылуы көрсетілді, онда жұту қабатының көлемдік және беттік ақауларының құрылғы сипаттамаларына әсеріне бағытталған. Бұл бөлімде тәжірибе кезінде (тиімділігі 15,27 %) айтарлықтай мөлшерде ақаулар ($N_t=10^{15} \text{ см}^{-3}$) түзілетіні, соның салдарынан өнімділіктің төмендейтіні анықталды.

Төртінші бөлімде деградация әсер ететін атмосфералық факторларға байланысты әртүрлі жүретіні анықталды. Перовскиттің кристалдық құрылымының гидратация ыдырауы кезінде бөліп шығару механизмі арқылы жаңа химиялық байланыстар түзіледі. Жарық пен ауаның бір мезгілде әсер етуінен болатын ыдырау, йодидтік байланыстың үзілуіне байланысты болатыны көрсетілді.

1 ФОТОВОЛЬТАИКАНЫҢ ЗАМАНАУИ АХУАЛЫ МЕН МӘСЕЛЕЛЕРІ

Соңғы онжылдықта халық санының өсуіне және индустриалды қоғамның қарқынды дамуына байланысты энергияға әлемдік сұраныстың шапшаң өсуі байқалады. Қазба отын есебінен энергияны өндірумен байланысты ауаның ластануы мен климаттың өзгеруінен туындайтын қоршаған ортаға кері әсері байқалады. Тиісінше, бұл мәселе ғалымдардың ғана емес, сонымен бірге көпшіліктің де назарын аударды. Осылайша, қазба отынынан алынатын энергияға қарағанда жаңартылатын ресурстардан алынатын энергияға көп көңіл бөліне бастады [10]. Жаңартылатын ресурстардың бірі – адамзаттың бір жылда тұтынатын энергиясынан да көп энергияны Жерге бір сағатта беретін Күн жарығы. Барлық танылған баламалы энергия көздерінің ішінде күн энергиясы өзінің әмбебаптылығы, жаңартылатындығы, жоғары меншікті қуаттылығы және экологиялылығы арқасында үлкен перспективаға ие. Энергетикалық дағдарыстың ең перспективалы шешімдерінің бірі – күн сәулеленуін тікелей электр энергиясына айналдыратын фотоэлектрлік түрлендіргіштерді пайдалану [11,12].

1.1 Күн энергиясының эволюциясы

1954 жылы Белл зертханасында заманауи фотогальваника жасалынды [13]. Фотогальваникалық эффект электромагниттік сәулеленудің электр энергиясына айналуын көрсетеді. Күн сәулесін белсенді материал жұтқанда материалдың валенттік аймағындағы электрондар фотон энергиясын жұтып, өткізгіштік зонасына қозып барады және электронды-кемтік жұптарын (фотоқозған күй) құрайды. Электронды-кемтік жұптары бос заряд тасымалдаушыларға бөлінеді, содан кейін жұмыс істеу үшін сыртқы тізбекке шығарылады. Диссертациялық жұмыстың бұл бөлімінде p-n ауысуы бар кремний күн элементтерінен перовскитті күн элементтеріне дейінгі күн элементтерінің эволюциясы қарастырылады.

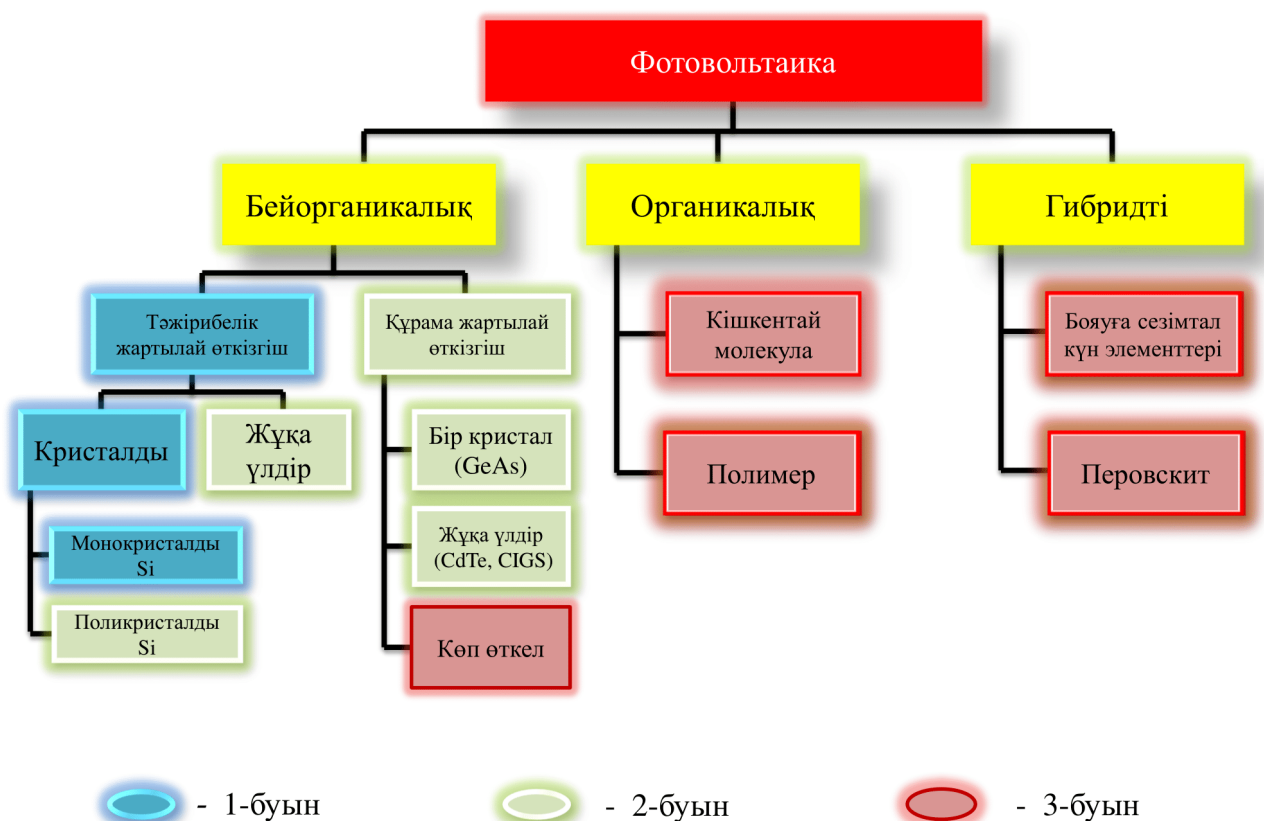
Осылайша, күн элементтерін 3 негізгі топқа бөлуге болады (Сурет 1.1) [14]:

- бейорганикалық;
- органикалық;
- гибридті күн элементтері.

Бірінші буынның күн элементтері деп те аталатын кристалды кремнийден жасалған күн элементтері 30 жылдан астам уақыт бойы зерттелініп жатыр және өздерінің жоғары тиімділігіне (зертханалық масштаб үшін $> 25\%$ және өндірістік модульдер үшін $> 20\%$) байланысты фотоэлектрлік жүйелер нарығында үстемдік етеді және жоғары төзімділікпен сипатталады [15].

Сонымен, фотоэлектрлік қосымшалар үшін кремнийдің идеал тыйым салынған аймақ ені (1,12 эВ) бар және қазіргі уақытта күн элементтері нарығының ең үлкен үлесіне ие. Қазіргі уақытта кремний күн элементтерінің құны он жыл бұрынғыдан айтарлықтай төмен және бағалары әрі қарай

төмендеп жатыр. Бұл негізінен шикізат пен өңдеу шығындарының төмендеуі мен өндіріс қуатының артуына байланысты. Дегенмен, келесі буынның күн элементтеріне зерттеушілердің қызығушылығын арттыратын бірнеше кемшіліктер бар. Біріншіден, кремнийдің жанама тыйым салынған аймақ ені жарықты жеткілікті түрде жұту үшін қалың кремний қабаттарын (>100 мкм) талап ететін біршама төмен жұту коэффициентіне әкеледі [16]. Осылайша, кремний күн панелі ауыр және салмаққа төмен шығыс қуатына ие, бұл өндіріс технологиясының қымбаттауына алып келеді. Екіншіден, кремний жоғары температурада өңдеуді және үлкен энергиялық шығынды қажет етеді, бұл оларды өндіру кезінде экологиялық мәселелерді тудырады. Осы кемшіліктермен күресу үшін соңғы жылдары жаңа фотоэлектрлік технологияларды зерттеуге көп көңіл бөлініп жатыр.



1.1 сурет – Фотовольтаиканың топтарға бөлінуінің сызбалық көрінісі [14]

Кадмий теллуридi, мыс, индий, галлий селенидi және аморфты кремний секiлдi екiншi буын күн элементтерi де жұқа үлдiрлi күн элементтерi ретiнде қарастырылады. Қалыңдығы >100 мкм кристалды кремнийге қарағанда жұқа үлдiрлi күн элементтерiнiң қалыңдығы жүздеген нанометрден ондаған микрометрге дейiнгi диапазон аралығында болады, сондықтан бұл күн элементтерi жеңiлiрек және салмақ бiрлiгiне жоғары шығыс қуаты бар, ол бiрiктiрiлген фотогальваникалық элементтердi әзiрлеуге қызығушылық тудырады [17].

Жаңа фотоэлектрлік элементтер деп те аталатын үшінші буын күн элементтері төмен өндірістік шығындарда жоғары тиімділікпен қамтамасыз ете алатын бірнеше жұқа үлдірлі күн элементтерін қамтиды [18]. Фотоэлектрлік элементтердің бұл класы, соның ішінде: бояғышқа сезімталдандырылған күн элементтері, кванттық нүктелер, органикалық күн элементтері және перовскитті күн элементтері зерттелу үстінде. Соның ішінде жылулық стресс немесе ультракүлгін сәулелену жағдайында қысқа қызмет ету мерзіміне ие, бұл олардың коммерциялық қолданылуын шектейді [19]. Бұл күн элементтерінің бір артықшылығы - көрінетін жарықтың белгілі бір диапазонына жұтқыш арқылы өтуге мүмкіндік беретін реттелетін тыйым салынатын аймақ ені, бұл жартылай мөлдір терезелер мен біріктірілген фотоэлектрлік жүйелер құрылысында ерекше қызығушылық тудырады. Жоғары тиімділігі мен тыйым салынатын аймақ енінің реттелінетіндігіне байланысты үшінші буын күн элементтерінің арасында перовскитті күн элементтері соңғы жылдары жиі зерттеу объектілеріне айналуда.

Осылайша, дайындалуының қарапайымдылығы мен жеңіл салмағының арқасында перовскитті күн элементтері энергияны түрлендіру тиімділігі 25%-дан асатын барлық заманауи күн элементтері арасында ең үнемді фотоэлектрлік технологиясы болып табылады [20]. 25%-дан астам энергияны түрлендіру тиімділігіне қатысты перовскитті күн элементтері соңғы онжылдықта салыстырмалы түрде жылдам прогресспен фотоэлектр саласында төңкеріс жасады [21–25].

1.2 Перовскитті күн элементтері

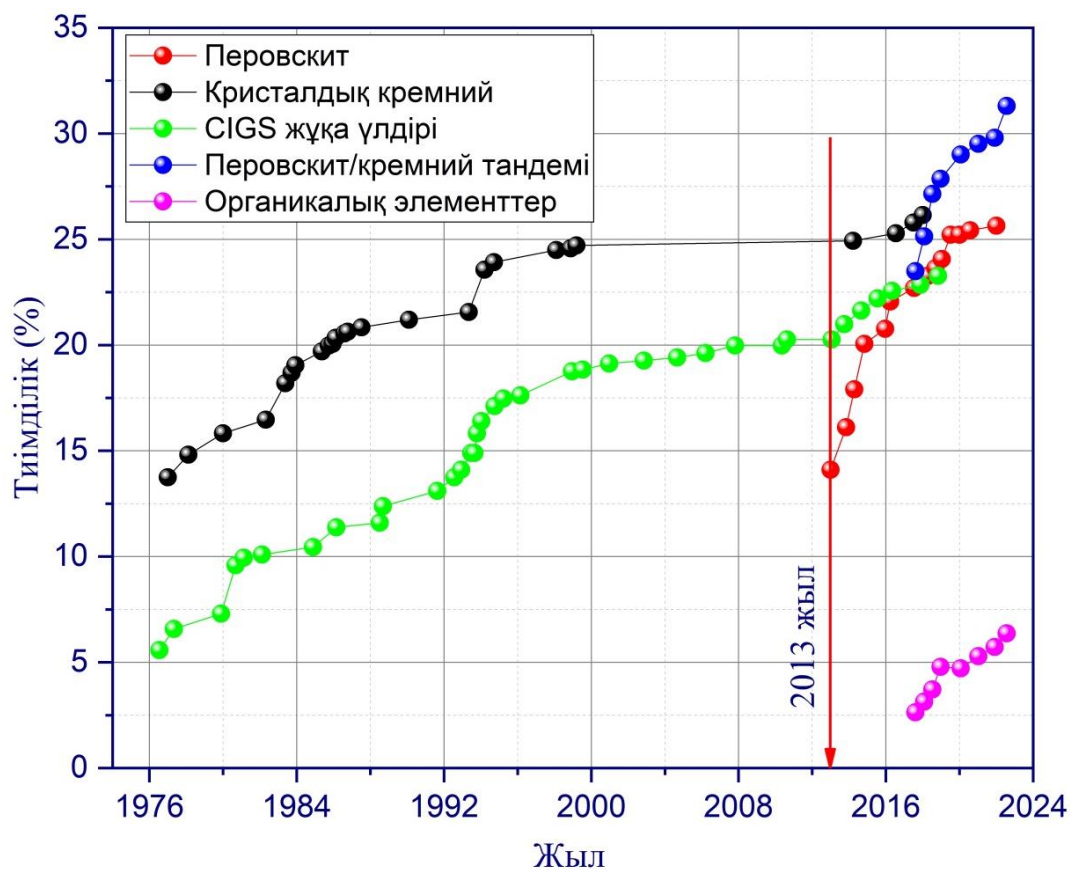
Органикалық-бейорганикалық галоидті перовскитті күн элементтері құрылғының тиімділігінің 3,8%-дан 25%-ға дейін тез арттыруына байланысты күн элементтерін зерттеушілердің назарын өздеріне аударды [21–27]. Перовскитті күн элементі қысқа уақыт ішінде кремний фотоэлектрлік құрылғыларының тиімділігімен бірдей тиімділікке ие бола отырып, олардың потенциалды баламасы ретінде үлкен назар аударды [28]. Осылайша, перовскитті материалдарда айтарлықтай дәрежеде реттелетін тыйым салынатын аймақ ені (мысалы, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ тыйым салынатын аймақ ені 1,5-тен 2,3 эВ-қа дейін) [29] және үлкен жарық жұту коэффициенті (10^4 см^{-1} -ден жоғары) бар екені көрсетілген [30]. Күрделі және қымбат жоғары вакуумды тұндыру әдістерін қажет ететін кремний негізіндегі құрылғылармен салыстырғанда оның қымбат емес және ыңғайлы дайындау әдістері артықшылықтары ретінде саналады. Сонымен қатар иілгіш төсеніштердегі жасушаларды сәтті өндіру туралы хабарламалар тіпті өнеркәсіпте қолдануға болатын перовскитті күн элементтерін ауқымды өндірудің үлкен мүмкіндігін көрсетті [31].

«Перовскит» сөзінің бастапқы мағынасы кальций титанатының кристалдық құрылымымен байланысты, оны 1839 жылы неміс минералогы Густав Роуз ашқан және орыс минералогы Лев Перовскийдің атымен аталған. Содан бері «перовскит» термині кальций титанаты сияқты кристалдық

құрылымы бірдей барлық қосылыстарға қатысты қолданылады. Перовскиттің жарық жұтатын қабатының жалпы формуласы ABX_3 , мұндағы А – органикалық катион (мысалы, метиламмоний $CH_3NH_3^+$), В – металл катионы (мысалы, Pb^{2+}), Х – галогенид анионы (мысалы, I) болып табылады.

Дегенмен, перовскит негізіндегі күн элементтерінің тиімділігі туралы алғашқы жазбаны Миясака мен өзге авторлар [26] он жылдан астам уақыт бұрын жасаған. Олар бояғыштармен сезімталдандырылған күн элементтерінің құрылымына негізделген 3,8% тиімділік болатындығын анықтады. Кемтіктерді тасымалдаушы материалда (НТМ) сұйық электролит пайдаланылғандықтан, күн элементінің тұрақтылығы өте әлсіз болды және қызығушылық тудырмады. Ұқсас зерттеуде тиімділігі 6,5%-ға арттырылды, бірақ сұйық ортаның әсерінен НТМ қабатының тұрақты болмауына байланысты негізгі мәселе әлі де күн элементінің толық тұрақтылығы болды [32].

Жоғары кристалданған перовскит қабатында сұйық НТМ емес, қатты НТМ (2,2',7,7'-тетраakis (N,N-ди-пметоксифениламин)-9,9'-спиробифлуорен, яғни Spiro-OMeTAD) жағу соңғы бірнеше жылдың ішінде тиімділіктің артуына қозғау салды. 2012 жылы Ли және өзге авторлар 1,1 В-тан жоғары бос жүріс кернеуінде құрылғының PCE-сі 10,9%-ға жететінін анықтады [33]. 2013 жылы Ван және өзге авторлар перовскитті күн элементіне графенді енгізіп, 15,6% тиімділікке қол жеткізді [34], ал 2015 жылы басқа перовскитті материалды, яғни формамидин йодидті ($HC(NH_2)_2PbI_3$) политриариламинмен бірге жаңа НТМ ретінде пайдалану жоғары тиімділікке 20%-ға әкелді [35]. Осылайша, Si жасушаларымен үйлесімде перовскиттен қыстырғысы бар тандемдік ұяшық 26,7% перспективалы тиімділікке қол жеткізді [36]. 1.2-суретте басқа заманауи 3-ші буынның фотоэлектрлік элементтерімен перовскитті күн элементтерінің тиімділігінің өсуі көрсетілген [37]. Перовскитті күн элементтерінің тиімділігінің жылдам өсуі перовскитті c-Si негізіндегі күн элементтерінің тұрақты сипаттамаларымен салыстыруға мүмкіндік береді, ал кремний емес күн элементтерінің барлық басқа түрлері одан әрі жетілдіруде үлкен кедергілерге тап болды. Белгілі Шокли-Кайссер шегіне негізделген теориялық есептеуге сәйкес құрамында $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ бар перовскит құрылғылары шамамен 33% тиімділікке жетуі мүмкін [38]. Бұл нәтиже перовскитті күн элементтерін жетілдіруге әлі де мүмкіндік бар екенін көрсетеді.



1.2 сурет – Перовскит тиімділігін арттыруды фотоэлектрлік құрылғылардың басқа түрлерімен салыстыру [39]

Зертханалық масштабтағы перовскитті күн элементтері үлкен жетістікке қол жеткізгенімен, перовскитті күн элементі әлі де бірнеше бөгеттерден өтуі тиіс. Жалпы қазіргі уақытта одан әрі жақсарту жолын бөгең тұрған екі негізгі мәселе бар: құрылғы жұмысының тұрақсыздығы [40] және гистерезис (ток кернеуінің тығыздығы) [41]. Қазіргі уақытта перовскитті күн элементтерін коммерцияландыру үшін ұзақ мерзімді тиімділікті өлшеу (>1000 сағат) әлі де жеткіліксіз. Перовскит күн элементтері қатал жағдайларда және қоршаған ортада ұқсас ұзақтықта (>1000 сағ) бірқатар сынақтардан өтуі тиіс [42]. Осылайша, перовскит материалдарының да, кемтіктерді тасымалдау материалы (НТМ) мен электронды тасымалдау материалы (ЕТМ) сияқты құрылғының басқа компоненттерінің де деградация механизмін түсіну өте маңызды. Перовскит өзінің тамаша құрылымдық, электрлік және оптикалық қасиеттеріне байланысты кремнийді алмастыратын келесі материал болуы мүмкін екені белгілі болды.

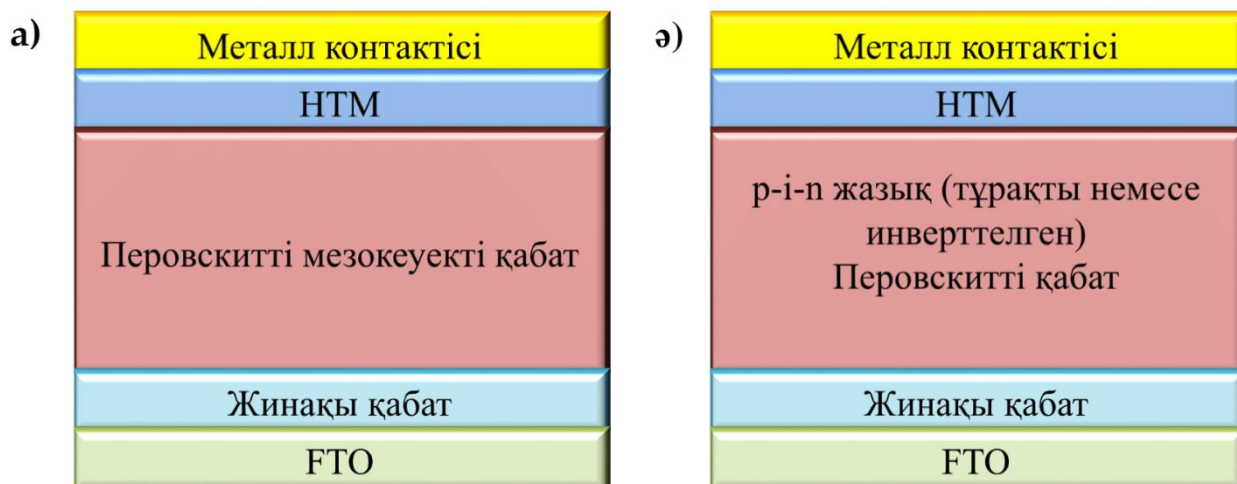
1.3 Перовскитті күн элементінің құрылымы

Бірінші белгілі перовскит негізіндегі құрылғы күн элементінің бояғышқа сезімталдандырылған құрылымы негізінде жасалған, мұндағы сұйық электролит мезокеукті TiO_2 бөлшектерін де, перовскит материалын да жабады. Олардың жұмысы перовскит кемтіктердің сұйық тасымалдау қабатында тез

еруіне байланысты тұрақты «бояғыш» емес екенін көрсетті. Бұл құрылғылардың жұмысы перовскит кемтіктердің сұйық тасымалдау қабатында тез еруіне байланысты тұрақты энергия түрлендіргіш емес екенін көрсетті. 3,1% және 3,8% тең құрылғының тиімділігі (әртүрлі галоген аниондарына байланысты) бірнеше минутқа ғана жетуі мүмкін [26]. Жақында жүргізілген зерттеулерде ұқсас құрылым пайдаланылды, бірақ онда неғұрлым жұқа TiO_2 қабаты (8–12 мкм-ден 3 мкм дейін) болды және тиімділігі 6,5%-ға дейін өсті. Сонымен қатар перовскит бояғыш молекулаларына қарағанда жарықты жақсы жұтатыны анықталды (N719), алайда коррозия сұйық электролитте байқалды және 10 минуттан кейін құрылғыны бұзды [32]. Бұл деградацияны болдырмау үшін қатты денелі кемтікті тасымалдау материалы қолданылды және құрылғының өнімділігі айтарлықтай артты. Ли мен басқа авторлар бұл жақсарту жұқа үлдірлі фотоэлектрлік модульдердің және бояғышқа сезімталдандырылған күн элементтерінің функцияларын біріктіретіндігін және басқа да көптеген тиімділікті жақсарту бойынша жұмыстар жүргізілгенін анықтады [33]. Күн элементтері жұқа үлдірлі фотоэлектрлік элементтеріне ұқсас етіп жасалған, мұндағы TiO_2 қосылмаған перовскит тек жарық жұтқыш ретінде қызмет еткен. Соңында олар тиімділігі 1,8% болатын планарлы перовскитті күн элементін алған [33]. Жоғарыда айтылған авторлар перовскитті өсіру шарттарын өзгертіп, тиімділікті 11,4%-ға дейін арттырған, алайда TiO_2 әлі де электрондарды өткізетін қабат болып қалды [43].

Қазіргі уақытта жазық және мезоскопиялық ұяшықтардың тиімділігі сәйкесінше 20,8% [44] және 21,6% [45] тең. Жазық және мезоскопиялық құрылымдардың сұлбалары 1.3-суретте көрсетілген [45]. Перовскитті күн элементтерін екі ретпен де жасауға болады, ал кремний құрылғыларының конфигурациясы жұтатын материалдың қасиеттерімен шектеледі. Осылайша, перовскитті күн элементтерінің төрт негізгі түрі бар: төсеніш/суперстрат конфигурациясы бар мезокеуекті құрылым және төсеніш/суперстрат конфигурациясы бар жазық құрылым.

Ең пір типтік мезокеуекті құрылымы перовскитті құрылғылар үшін бірінші рет жоғары өнімділікті көрсеткен құрылым болып табылады. пір мезокеуекті құрылым катодтан (негізінен фтор қосылған қалайы оксиді (FTO)), тұйықтауды азайту үшін жұқа ықшам бұғаттаушы қабаттан және жоғары кристалды перовскитті жұтатын қабатпен толтырылған мезокеуекті металл оксиді қабатынан тұрады.

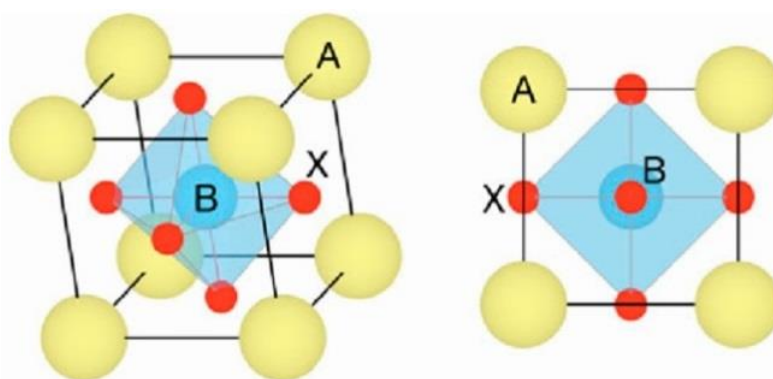


1.3 сурет – (а) мезоскопиялық және (ә) жазық перовскитті күн элементтерінің (ПКЭ) қағидалық сұлбалары [46]

Мезокеуекті құрылым типтік бояғышқа сезімталдандырылған күн элементтерінен тұрады. Бояғышқа сезімталдандырылған күн элементтеріне негізделген перовскитті құрылғыларының нашар жұмыс істеуінің себебі жоғарыда аталған сұйық электролиттің әсерінен болатын коррозиядан басқа TiO_2 мезокеуекті бөлігінің артылуына байланысты. Перовскит қабатының ішінде кең таралған TiO_2 нанобөлшектері перовскит кристалдарының өсуін төмендетті, сонымен қатар TiO_2 мен кемтік өткізетін қабат арасындағы тасымалдаушы рекомбинациясына қосымша өзгеріс бере отыра, бөлінген бос тасымалдаушылар арасындағы қашықтықты азайтты. Зерттеу нәтижелері перовскит құрылғысының мезокеуекті қабаттың өте жұқа болған кезінде жоғары тиімділікке ие болғанын көрсетті [32]. Осылайша, перовскитті күн элементінің пір-мезокеуекті құрылымында мезокеуекті қабаттың өлшемі көбінесе 300 нм-ден аз болды. Мұндай құрылым перовскитке мезокеуекті бөліктің үстінде жабын қабатын құруға мүмкіндік береді, сонымен бірге заряд тасымалдаушылардың рекомбинация процесін азайта отырып, жарықсезгіш ішкі қабат ретінде қызмет етеді. Қазіргі уақытта мезокеуекті құрылым қуатты түрлендіру тиімділігі 20%-дан астам перовскитті күн элементтерін дайындаудағы ең танымал құрылымдардың бірі болып саналады [44].

Планарлы перовскитті күн элементі тиімді болды, өйткені онда жұқа үлдірлі фотоэлектрлік құрылымы мен перовскиттің таңдаулы оптикалық және электрлік қасиеттері пайдаланылады. Сондай-ақ, планарлы құрылым мен мезокеуекті құрылымның негізгі айырмашылығы - жоғары температуралық процессіз өндіру [46]. Бұл құрылым перовскит жұтқышының түзілуін жақсырақ бақылауды және тасымалдаушы қабаттарын дұрыс таңдауын талап етеді. Зерттеу жұмыстары осы перовскитті күн элементінің түрі үшін 21,6% тиімділікті көрсетті [45]. Дегенмен, тәжірибеде тасымалдаушылардың жиналуын арттыру үшін перовскит пен TiO_2 -нің бөліну шекарасындағы ультра жұқа мезокеуекті қабатты жағу қабылданған [35].

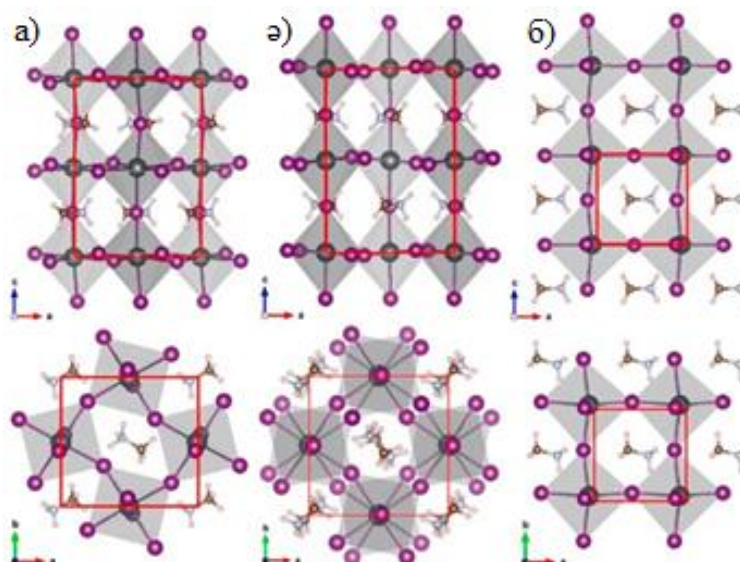
Перовскитті күн элементінің кристалдық құрылымы. Перовскитті материалдардың жалпы кристалдық құрылымы бар, олар ABX_3 ретінде сипатталады, мұндағы «А» және «В» әртүрлі өлшемдегі катиондар, ал «Х» - анион. Негізгі перовскит қосылысының қарапайым ұяшығының типтік құрылымы 1.4-суретте көрсетілген. Металл органикалық галоидті перовскиттерге органикалық катион (мысалы, метиламмоний $CH_3NH_3^+$, этиламмоний $CH_3CH_2NH_3^+$, формадиний $NH_2CH=NH_2^+$), көміртегі тобындағы металл катиондары (яғни Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}) және галоген аниондары (яғни F^- , Cl^- , Br^- , I^-) жатады. Олардың ішінде метиламмоний қорғасын йодиді ($MAPbI_3$) ең көп қолданылатын жарық жұтқыш перовскит болып табылады. Соңғы зерттеулерде құрылымы дайындау кезіндегі қорғасынның уыттылығына байланысты қорғасынды басқа металл иондарымен алмастырды, әсіресе бұл болашақтағы кең ауқымды өндіріс үшін өзекті болып табылады [47]. Сонымен қатар, күн элементінің тиімділігі мен тұрақтылығын арттыру үшін кейбір органикалық катиондар ($CH_3NH_3^+$ және $NH_2CH=NH_2^+$), бейорганикалық катиондар (Cs^{2+} және Sn^{2+}) және галогенидтік аниондар (Br^- , Cl^- және I^-) қолданылды [48].



1.4 сурет – ABX_3 түріндегі перовскиттің жалпы кристалдық құрылымы [49]

Перовскитті материалдардың температураның өзгеруіне байланысты әртүрлі фазалары болады. 100 К-нен төмен температурада перовскитте тұрақты орторомбты (γ) фаза байқалады. Температура 160 К-ге дейін көтерілген кезде бастапқы орторомбты (γ) фазаны тетрагональды (β) фаза алмастырады [50]. Температураның одан әрі шамамен 330 К-ге дейін көтерілуімен тетрагональді (β) фазаның орнын өзге тұрақты кубтық (α) фаза басады [51].

1.5-суретте осы үш кристалдық құрылымның барлығы көрсетілген. Неғұрлым жоғары температурада тетрагональды-кубтық фазалық ауысу перовскитті материалдардың термиялық тұрақтылығына ішінара әсер етеді. Формадин йодиді ($HC(NH_2)_2PbI_3$), мысалы, жоғары температурада болатын фазалық ауысуға ие, ол әдетте $MAPbI_3$ салыстырғанда оның салыстырмалы тұрақтылығын көрсетеді.

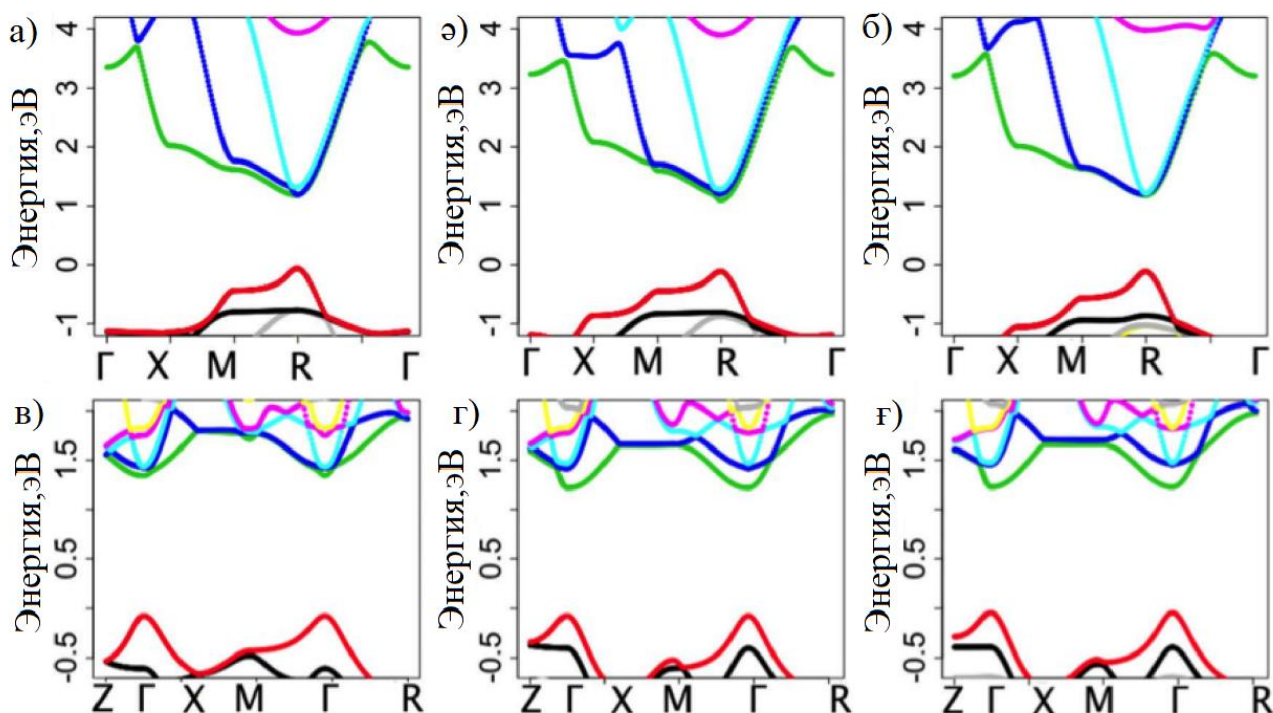


(а) орторомбты, (ә) тетрагональды, (б) кубтық

1.5 сурет – MAPbI_3 құрылымдық оңтайландыру нәтижесінде алынған перовскит фазаларын салыстыру [52]

Перовскиттің электрондық құрылымы, әсіресе, типтік MAPbI_3 , DFT есептеулері көмегімен бағаланған. Есептелген тыйым салынатын аймақ ені жұтылу спектрі бойынша өлшенген тыйым салынатын аймақ енімен, тіпті спин-орбитальды байланысын және Ван-дер-Уоллс әрекеттесуі сияқты басқа да өзара әрекеттесулерді ескергеннен кейін де сәйкес келді. Чжоу және өзге авторлар кубтық та, тетрагональды да MAPbI_3 аймақтық құрылымын зерттеді және оның нәтижелері 1.6-суретте көрсетілген [53].

Сонымен қатар Pb^{2+} және I^- күйлер тығыздығының әдеттен тыс қалпы иондық материалдың зарядтық ауысуына ұқсас болған оптикалық p-p ауысуын көрсетеді [54]. Валенттік аймақтың максимумында sp қопсыту байланысының арқасында валенттік аймақтың жоғарғы жағы дисперсияға ұмтылады, нәтижесінде MAPbI_3 төмен тиімді массаға алып келеді. Басқа есептеулерге сәйкес [55], MAPbI_3 кеңінен қолданылатын Si және GaAs шамасымен бірдей тиімді массаға ие болды деп есептеледі. Осылайша, тасымалдаушының жоғары қозғалғыштық күтуге болады. Кейінгі зерттеулер бұл бағалауды бірдей мәнмен растамағанымен [56], MAPbI_3 сәуле шығаратын рекомбинация коэффициентінің төмендігінің дәлелі тасымалдаушылардың қозғалғыштығы сәуле шығаратын рекомбинацияны жеңу үшін жеткілікті жоғары екенін көрсетеді [57]. Сонымен қатар заряд тасымалдаушылардың өмір сүру мерзімі және MAPbI_3 сәйкес диффузиялық ұзындығы сияқты параметрлер бағаланды [58]. Si және GaAs үлкен диффузиялық ұзындығымен (10^1 – 10^2 мкм) салыстырғанда поликристалды жұқа үлдірлі перовскиттің неғұрлым қысқа диффузиялық ұзындығы (<10 мкм) түйір шекаралық диффузияның сызықтық емес әсерлерінің нәтижесі ретінде түсіндірілді [59].



1.6 сурет – 001^- (а), 110^- (б) және 111^- (в) MAPbI_3 сәйкес келетін қорғасын релаксациясымен оңтайландырылған кубтық MAPbI_3 аймақтық құрылымы. Тетрагональды фазаның салыстырмалы нәтижелері: 001^- (в), 110^- (г) және 111^- (ф) [53]

1.4 Перовскитті күн элементтерін дайындау әдістері

Перовскитті күн элементтерінің бояғышқа сезімталдандырылған күн элементтерімен де, жұқа үлдірлі фотоэлектрлік түрлендіргіштерімен де құрылымдық ұқсастығына байланысты күн элементтерінің екі түрін де өндіру тәсілдері, сонымен қатар барлық вакуумды және вакуумды емес әдістерді қоса алғанда, перовскитті күн элементтерін айтарлықтай жақсарта алады. Бірақ нақты зерттеулер басқа тұжырымды көрсетті: салыстырмалы түрде қарапайым процесс пен жоғары тиімділікке байланысты центрфугалау – перовскит күн элементтерін дайындаудың ең кең таралған әдісі, бірақ, ол ауқымды өндіріске жарамайды. Көптеген басқа да вакуумды емес тәсілдер әзірленді және олар төменде айтылатын болады. Олардың кейбіреулері, мысалы, трафареттік баспа үлкен масштабты перовскит үлдірлерін дайындауда табысты қолданылды [60]. Дегенмен, термиялық булану – бұл бір кезде ұяшықтың жақсы өнімділігін көрсеткен жалғыз вакуумдық әдіс. Мүмкін тозаңдату үшін қолайлы нысанның жоқтығынан және перовскиттің тұрақсыз материалдарының жоғары энергиялы бөлшектерімен зақымдануының болуынан тозаңдату ешқашан қолданылмаған. Өртүрлі дайындау процедураларына сәйкес перовскитті күн элементтерін дайындау тәсілдерін келесі санаттарға бөлуге болады: бір сатылы процесс; екі сатылы процесс; будың көмегімен жүретін процесс және термиялық булану процесі.

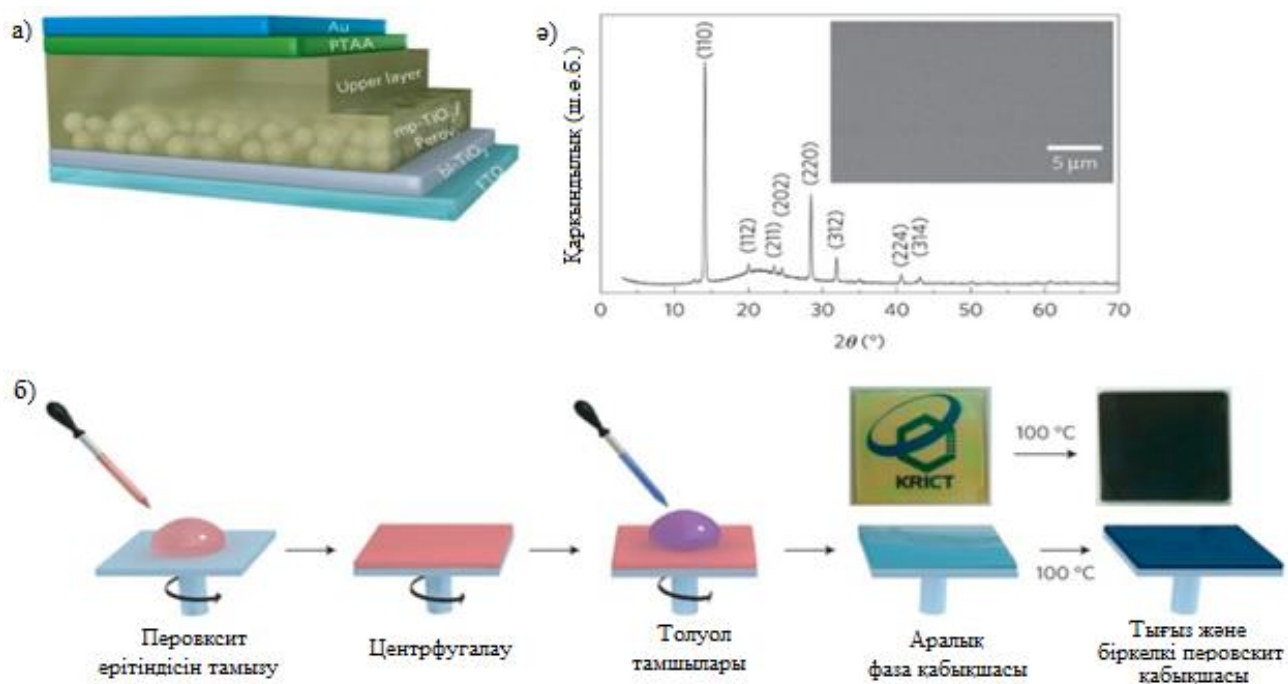
Бірсатылы әдіс. Бірсатылы тозаңдату перовскиттен ұяшықтарды дайындау кезінде перовскиттің пайдалану қарапайымдылығы мен құнының төмендігіне байланысты кеңінен қолданылды. Перовскит үлдірі перовскит прекурсорларын мұқият бақылай отырып, нүктелі саңылаусыз және қолайлы стехиометриясыз жасалуы мүмкін. Әдетте перовскит прекурсорының ерітіндісін органикалық галогенидпен (MAI/FAI, метиламмоний/формадин иодиді) және гамма-бутиролактонда (GBL), диметилформамидте (DMF), диметилсульфоксидте (DMSO) ерітілген бейорганикалық галогенидпен (мысалы, PbI_2) немесе екеуінің немесе барлық үш еріткіштің комбинациясымен дайындайды. Аралас прекурсорлар, әдетте, центрфугалау әдісі арқылы алынады, содан кейін фазалық таза, нүктелі саңылаусыз тығыз перовскит қабатын қалыптастыруымен 100-150°C температура диапазонында күйдіріледі.

Ли және өзгеде авторлар анықтағандай 10,9% тиімділікпен бірсатылы әдіс жақсы бастама болды [33]. Аталған жұмыста галогенді-аниондық қатынасты реттеу үшін диметилформамидте 3:1 молярлық қатынаста ерітілген метиламмоний мен $PbCl_2$ синтезделді. Перовскит қабаты 30 секундтық центрфугалаудан кейін және кезекті 100°C температурада күйдіруден кейін пайда болды. Дайын перовскитті элемент 1 Вольттан асатын жоғары бос жүріс кернеуін (V_{OC}) көрсетті. Дегенмен, содан бері аталған нәтижеге негізделген әртүрлі әдістер әзірленді.

Бір топ ғалымдар аралық күйде $MAI \cdot PbI_2 \cdot DMSO$ біркелкі және тығыз екі қабатты перовскитті жұтқыш қабаттың (наноөлшемі бар $MAPbI_3$ /кристалды $MAPbI_3$ $mp-TiO_2$) түзілуіне ықпал ете алатынын анықтады және ол 1.7-суретте көрсетілген [61]. Алынған нәтижеге негізделі отырып, синтезге әртүрлі түзетулер енгізілді, зерттеушілер қажетті аралық күйді қалыптастыруға тырысты. Ронг және өзге авторлар DMSO/GBL (3:7 көлемі бойынша) аралас еріткіште стехиометриялық емес $MA_2Pb_3I_8(DMSO)_2$ пайда болуын анықтады және олар бұл фаза тегіс перовскит қабатының түзілуіне ықпал етеді деп болжады [62]. Сонымен қатар, олардың жұмысында процесс жағдайларының құрылғы өнімділігіне айтарлықтай тәуелділігі анықталды: олардың тиімділігінің әртүрлі температура мен әртүрлі күйдіруден кейінгі уақытқа байланысты 8,07% -дан 15,29% дейін ауытқитыны байқалды. Гуо мен өзге авторлар 40–80°C температура диапазонында PbI_2 –MAI–DMF кешенінің түзілуін көрсетті және 100°C жоғары температурада алынған перовскит үлдірлері ең жақсы фазалық тазалықты көрсетті [63].

Перовскитті күн элементтерінің бірсатылы өндірісіне әсер ететін тағы бір фактор ретінде прекурсорды тұндырғаннан кейін қолданылатын қоспаларды санайды. Лян және өзге авторлар прекурсор ерітіндісіне 1,8-диодоктанды (DIO) қолдану барысында бақыланатын перовскиттің кристалдану жылдамдығын алғаш ашты [64]. Авторлар қоспалар түрлену кинетикасын төмендететінін және кристалдардың біркелкі өсуін қамтамасыз ететінін анықтады. Осылайша, нүктелі саңылаусыз перовскит кристалдары көбірек алынды, нәтижесінде беттің морфологиясы мен құрылғы өнімділігінің жақсаруына алып келді. Осы процестің арқасында тиімділік 11,8%-ға артты. Содан бері CH_3NH_3Cl сияқты

құрылғының өнімділігін арттыратын көптеген қоспалар көрсетілді [65]. Сонымен қатар перовскиттің тыйым салынған аймақ енін реттеуге органикалық катиондарды жетілдіру жолы арқылы немесе галогенді-аниондық қатынасты реттеу арқылы қол жеткізуге болады [66]. Құрылғының өнімділігінің сәйкес өзгерісі қайталанатын жақсы нәтижелермен кейбір зерттеулерде пайда болды [67].



а) екі деңгейлі перовскитті күн элементінің құрылғысының құрылымы; (ә) балқытылған кварцтағы күйдірілген перовскиттің рентгенограммасы(XRD). Қоспалы фтор қосылған қалайы оксидінің (FTO)/b1-TiO₂/екі қабатты TiO₂-перовскит композитінің бетті сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) көмегімен алынған кескіні кірістірілген; (б) Перовскит үлдірін дайындаудың бір сатылық қадамдары

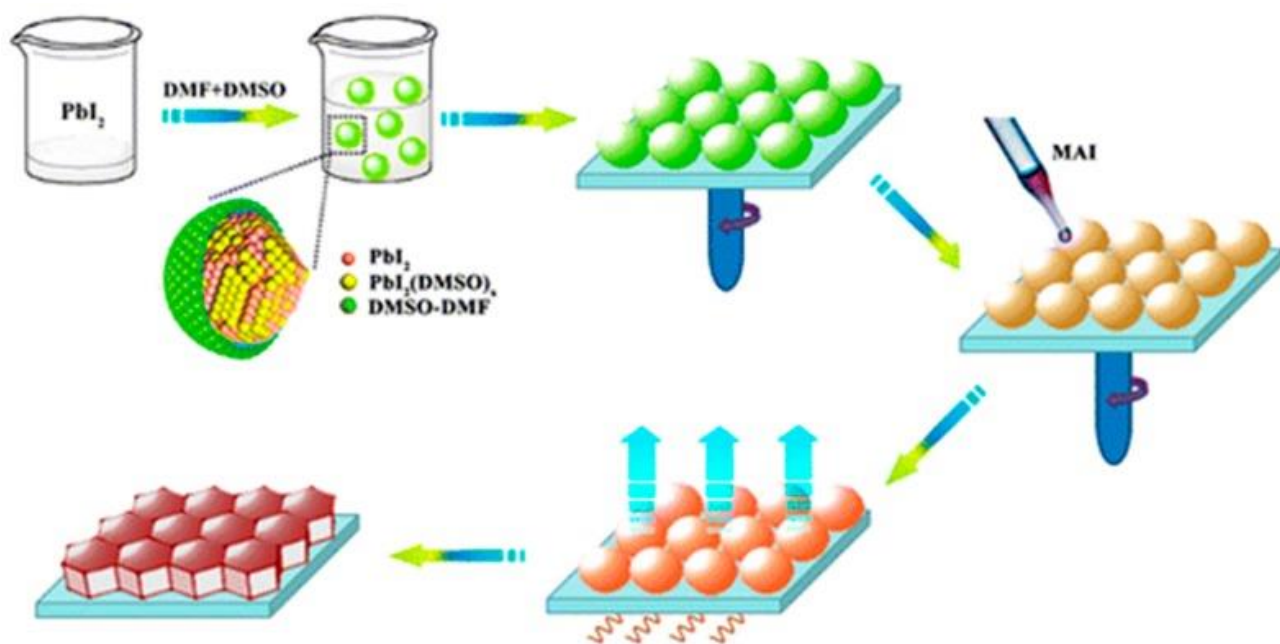
1.7 сурет – Үлдірді дайындау сатылары, құрылғының құрылымы және рентгенограмма [61]

Перовскитті күн элементінің қабаттарын дайындау үшін центрифугалау қолданылса да, басқа вакуумды емес тәсілдермен өңделген сәтті құрылғылар да айтылды, оның ішіне ойыңқы жүз [68], тозандату [69], ағынды басып шығару [70] және штамптық жабын [71] кіреді. Осы тәсілдердің барлығын перовскитті күн элементтерін дайындаудың балама жолдары ретінде қарастыруға болады. Дегенмен, бұл әдістердің жалпы кемшілігі перовскит бетінің морфологиясын нашар бақылау болып табылады, бұл перовскит күн элементінің пайдалы әсер коэффициенті тиімділігіне айтарлықтай әсер етуі мүмкін.

Екі сатылы әдіс. Перовскитті екі кезеңде тұндыру прекурсорды толық дайындауды қажет етпейді, бірақ PbX₂ (X=Cl, Br, немесе I) және MAI/FAI

жабын қабаттарын бөлуді қажет етеді. Біріншіден, төсеніште PbX_2 қабаты дайындалады (центрфугалаумен, ойыңқы жүзбен жағу). Содан кейін MAI/FAI біріктіру PbX_2 қапталған төсенішті MAI/FAI ерітіндісіне (әдетте, изопропанол) [72] батыру жолы арқылы немесе MAI/FAI ерітіндісін центрфугалау арқылы [73] орындалуы керек. Шекті перовскитті үлдірлер тиісті күйдіруден кейін қалыптасады. Сатылар күрделене түскенімен, перовскит үлдірлерінің морфологиясы мен сапасын әр қадамдағы параметрлерді реттеу арқылы жақсырақ бақылауға болады, бұл процесте бірсатылы дайындауға қарағанда баптауға болады.

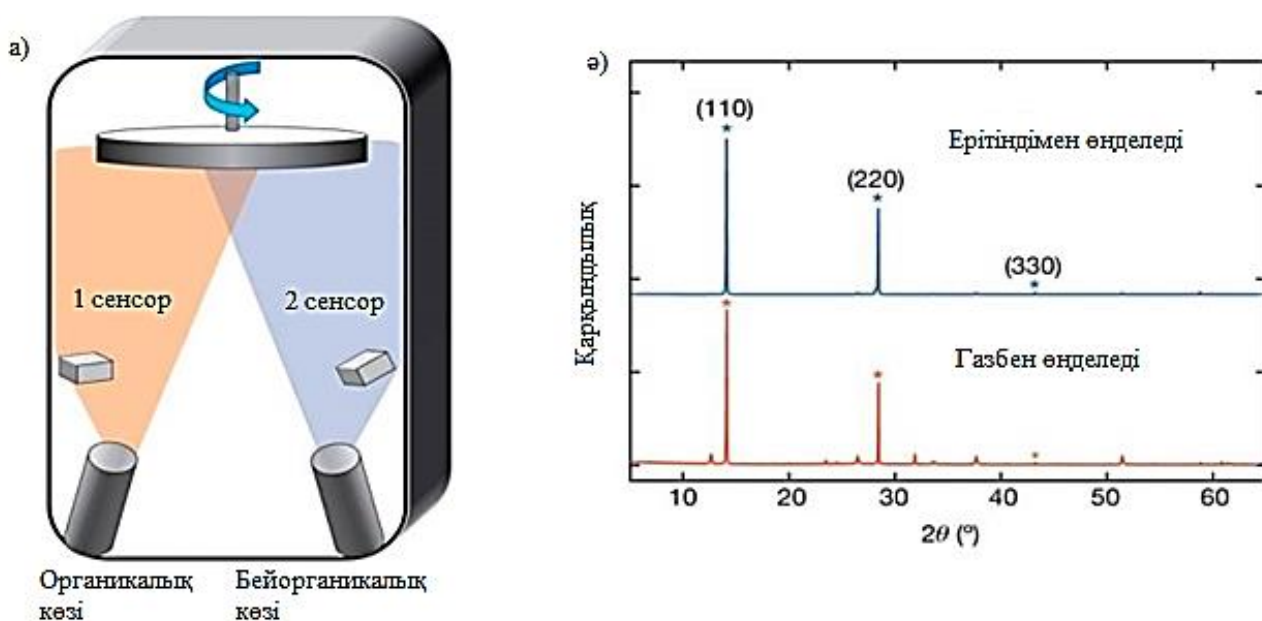
1.8-суретте еріткіштің сыртқы қабықшасындағы MAI мен PbI_2 арасындағы реакцияны көрсететін процестің сұлбалық көрінісі көрсетілген. Екісатылы әдісті қолданатын рекордтық перовскитті күн элементі PTAА енгізу және DMSO катализімен молекула ішіндегі алмасуды пайдалану арқылы $\approx 20\%$ тиімділікке қол жеткізе алады [35]. Сонымен қатар жұмыста H_2O аз мөлшерін қосу, PbI_2 бастамашылық қабатындағы бос орындар мен саңылауларды азайтатынын және 18% тиімділікті және 85% маңызды толтыру коэффициентін қамтамасыз ететінін көрсетті [74].



1.8 сурет – Екі сатылы $MAPbI_3$ синтезінің және DMSO көмегімен үлдірдің өсуінің сұлбалық көрінісі [75]

Бу күйінен термиялық тұндыру. Бу күйінен термиялық тұндыру - жұқа үлдірлерді дайындаудың ең кең таралған әдістерінің бірі. Энергия көзін (элемент/қосылыс) басқарудың қарапайымдылығы мен тұндыру уақыты, ток/кернеу сияқты параметрлер үлдірдің нақты құрамы мен бетінің біркелкілігіне кепілдік береді. Бу күйінен термиялық тұндыру әдісі арқылы алынған перовскит туралы бірінші мәлімдеме Митзи мен өзге ғалымдар анықтады [76]. Луи мен өзге авторлар айналмалы төсеніште MAI және

$PbCl_2/PbI_2$ көздерімен бірге булануды қолданды және тиімділігі 15,4% болатын перовскитті күн элементінің тегіс құрылымын жасады [77]. 1.9-суретте үлдірдің булану жүйесі мен рентгендік спектрлері көрсетілген, мұндағы вакуумда тұндырылған үлгі де кейінгі жұмсартудан кейін бірдей кристалдық құрылымды сақтап қалды. Әрі қарай зерттеу көрсеткендей, бірге булану кезінде $PbCl_2$ мен MAI арасындағы реакция алдымен PbI_2 түзетін, содан кейін MAI үздіксіз қосылуымен $MAPbI_3$ түзетін үрдісі бар. Соңында қалдық MAI $MAPbI_3 \cdot xMAI$ түрінде болады [78]. Қос көзді термиялық булану перовскитті күн элементтерінің басқа түрлерін дайындау үшін де қолданылды. Ма және өзге авторлар булану көздері ретінде CsI және $PbBr_2$ пайдаланатын $CsPbIBr_2$ ұяшығы туралы анықтады [79].



(а) Қос көзді термиялық булану сұлбасы, метил аммоний йодид (MAI) және $PbCl_2$ органикалық көзі; (б) Ерітіндімен өңделген перовскит үлдірінің (көк) және бу күйінен тұндырылған перовскит үлдірінің (қызыл) XRD спектрлері

1.9 сурет – Бу күйінен термиялық тұндыру әдісінің сұлбалық көрінісі мен рентген спектрлері [77]

Олар тікелей сканерлеу арқылы 3,7% тиімділікке және кері сканерлеу арқылы 4,7% тиімділікке қол жеткізді. $MAPbI_3$ қосылысының көзі вакуумдағы термиялық булану үшін де қолданылған. Лиан және өзге авторлар ұнтақ көзі ретінде олармен синтезделген $MAPbI_3$ кристалдарын пайдалануымен $MAPbI_3$ үлдірінің сәтті дайындалатынын ашты [80]. Олар 500 Вт қуатпен 15 минут бойы вакуумда тұндырып, $100\text{ }^\circ\text{C}$ температурада 20 минут бойы кезектегі жұмсартудан кейін көрінетін жарықты жұту қабілеті жоғары тегіс, тығыз оралған $MAPbI_3$ жұқа үлдірін жасады. Дегенмен, құрылғының өндірісі мен сипаттамалары туралы қосымша ақпарат анықталған жоқ. Бұнымен қоса, бұл

вакуумды булануы бар құрылғылар ерітінді негізіндегі перовскитті күн элементтерімен салыстырылатын тиімділікті сирек көрсетті.

Қабат бойынша булану [81] және бу күйінен химиялық тұндыру [82] сияқты басқа ұқсас вакуумдық әдістер туралы да қарастырылды. MAPbI_3 сияқты перовскитті материалдардың төмен термиялық тұрақтылығына байланысты үлдір сапасын жақсарту үшін булану профилін мұқият бақылау қажет. Бұл вакуумдық тәсілдің ең көп қолданылатын центрфугалауға қарағанда жоғары күрделілігіне байланысты, бу күйінен термиялық тұндыру әлі күнге дейін перовскитті күн элементтерін дайындаудың негізгі әдісі емес.

Перовскитті күн элементтеріндегі өзге қабаттарды дайындау. n-типті электрон тасымалдау қабаты перовскитті күн элементтерінің өнімділігіне тікелей байланысты. Перовскит ішінде туындатылған электронды-кемтік жұптары электрон тасымалдау қабаты мен перовскит шекарасында зарядтың бөлінуін тексереді, бұл өз кезегінде шығыс токтың пайда болуына мүмкіндік береді. Дұрыс таңдалған электрон тасымалдау қабаты перовскитті үлдірдің өсуіне және жабынына әсер етуі мүмкін. Сәйкес электрон тасымалдау қабаты аймақтың дұрыс теңестірілуіне ие болуы керек: электрондарды бөлу мен тасымалдауға мүмкіндік беретін контакт пен перовскит арасындағы жеткілікті төмен астыңғы бос молекулалық орбита немесе минималды өткізгіштік аймағы, сонымен қатар кемтіктерді бұғаттау үшін жеткілікті тыйым салынатын аймақ ені болуы керек. Сыртқы зақымданудан, әсіресе ылғалдан қорғау үшін перовскиттің ішкі кемтік тасымалдау қабатын қорғау үшін электрон тасымалдау қабаты неғұрлым тұрақты болуы керек.

TiO_2 сияқты металл оксидтері ең жиі қолданылатын электрон тасымалдаушы материалдар болып саналады. Бояғышпен сезімталдандырылған күн элементінің сәтті іске асуының нәтижесінде жасалған құрылғы TiO_2 перовскитті күн элементі өндірісіндегі алғашқы электрон тасымалдау қабаты болды және бүгінгі күнге дейін көптеген жоғары өнімділігі бар перовскитті күн элементтерінде қолданылады. Зерттеулер TiO_2 кристалдық және мезокеуекті құрылымдар үшін идеалды аймақтық құрылымы мен жоғары электрондардың қозғалғыштығы бар екенін көрсетті [83].

Құрылғының әртүрлі құрылымдарына сәйкес TiO_2 қабатын екі қабатты ықшам/мезокеуекті және бір қабатты жазық құрылымға бөлуге болады. Негізінен екіқабатты TiO_2 біртіндеп тұндыру арқылы жасалды, онда тығыз ықшам қабат бүріккіш пиролиздің көмегі арқылы алынған болатын, ал mp- TiO_2 центрфугалау әдісімен жасалды, ол бір қабатты TiO_2 өндірісінде де қолданылды. Бірақ, көптеген баламалы дайындау әдістері де сәтті көрсетілген болатын және сәйкес нәтижелер 1.1-кестеде көрсетілген. Экономикалық тиімділік тұрғысынан дайындау әдістерінің көпшілігі вакуумға, содан кейін жоғары температурада жұмсартуға негізделмейді. Дегенмен, TiO_2 ультракүлгін сәулеленуге бейім екені анықталды, ол перовскитті күн элементтің тұрақсыздығына алып келеді.

1.1 кесте – Әртүрлі тасымалдаушы қабаттардың жұптарымен перовскитті күн элементтерінің өнімділігіні салыстыру

ETM	HTM	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (В)	FF	PCE (%)	Әдебиет тер
c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ (спрейпириролиз)	Spiro-MeOTAD	22.300	1.060	0.770	18.100	[84]
	CuSCN	21.800	1.100	0.692	16.600	[85]
	FDT	22.700	1.150	0.760	20.200	[86]
	PTAA	20.700	1.050	0.740	16.100	[87]
TiO ₂ (спрейпириролиз)	CuGaO ₂	21.660	1.110	0.770	18.510	[88]
TiO ₂ (спрейпириролиз)	PTAA	20.100	1.100	0.780	17.200	[89]
TiO ₂	Spiro-MeOTAD	21.500	1.070	0.670	15.400	[90]
TiO ₂	P3HT	19.100	0.980	0.660	12.400	[91]
TiO ₂ (экранды басып шығарумен, C ₆₀ өндіру)	Spiro-MeOTAD	19.600	0.840	0.720	11.700	[92]
TiO ₂ (ALD)	Carbon	19.530	0.965	0.415	7.820	[93]
TiO ₂ (ALD)/PCBM	NiO _x	19.700	0.930	0.477	8.800	[94]
TiO ₂ (тозаңдату)	PTAA	20.770	1.108	0.690	15.880	[95]
ZrO ₂ /TiO ₂	Spiro-MeOTAD	22.200	1.050	0.800	17.880	[96]
TiO ₂ /BaTiO ₃ (TiCl ₄ -өңделген)	Spiro-MeOTAD	19.300	0.962	0.670	12.400	[97]
ZnO	Spiro-MeOTAD	20.500	1.030	0.748	15.700	[98]
ZnO	P3HT	14.940	0.933	0.627	8.770	[99]
SnO ₂	Spiro-MeOTAD	21.650	1.060	0.659	15.130	[100]
Nb-SnO ₂		22.360	1.080	0.727	17.570	
La-BaSnO ₃	PTAA	23.400	1.120	0.813	21.300	[101]
PCBM (вакуумды булану)	NiO (тозаңдату)	19.800	0.960	0.610	11.600	[102]
PCBM	NiO	18.740	1.040	0.689	13.430	[103]
	NiO (тозаңдату)	20.330	1.080	0.690	15.150	[104]
	PEDOT: PSS	18.900	0.972	0.802	15.320	[105]
C ₆₀ (вакуумды булану)	PTAA	22.960	1.110	N/A	19.500	[106]
TiO ₂ /r-GO	Spiro-OMeTAD	22.000	0.930	0.707	14.500	[107]

TiO₂ негізіндегі перовскитті күн элементтерін әрі қарай қолдану үшін ультракүлгін фильтр ұсынылды [108]. Сонымен қатар, планарлы TiO₂ бар перовскитті күн элементтері аспаптың гистерезисін жиі көрсетті. Осылайша, қабаттарының құрылымы ұқсас (ZnO, SnO₂, BaSnO₃ және т.б.), жоғары пайдалы коэффициентімен көп мөлшерде бейорганикалық электрон тасымалдаушы қабаттар туралы анықталды [100]. Бұл n типті қоспалау, сонымен қатар V_{oc} және J_{sc} тікелей қатысты кернеу потенциалы мен заряд инжекциясының жылдамдығын арттыру аймақтарын дайындау үшін де

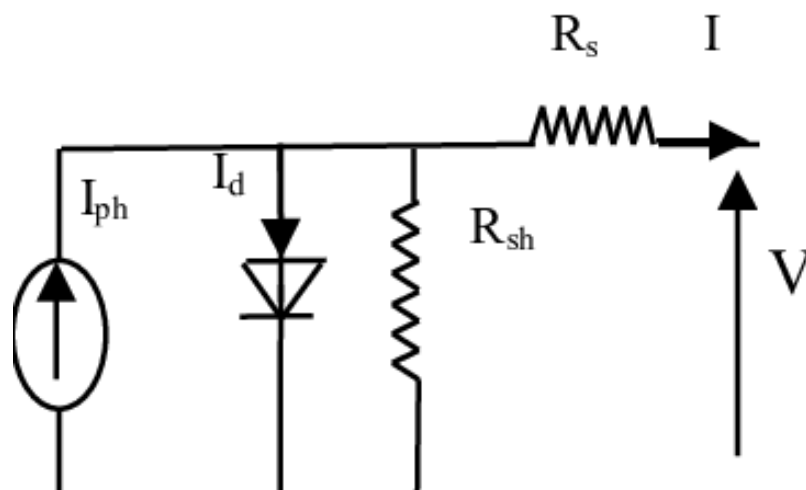
қолданылды. Перовскитті күн элементі литиймен қоспаланған BaSnO_3 (LBSO) әзірленген және пайдалы әсер коэффициенті шамамен 21% болды [101]. Сондай-ақ, электрон тасымалдаушы материалдың бетінің морфологиясын жақсарту үшін күйдіруден кейінгі өңдеу қолданылды. Кожокару және өзге авторлар TiCl_4 өңдеу және ультракүлгін сәулелену салдарынан болатын TiO_2 морфологиясының жақсы болуының арқасында перовскитті күн элементінің тиімділігінің артқанын анықтады [109]. Сонымен қатар, тасушыларды тасымалдауды жақсарту үшін нанобіліктер сияқты әртүрлі электрон тасымалдаушы материалдың конфигурациялары әзірленді [92].

Металл оксидтерін алмастыратын органикалық электрон тасымалдаушы материалдар C_{60} пен РСВМ-нен басталды [105]. Дегенмен, төмен тиімділік n-типті қоспалау, шешімдерді өңдеу және интерфейсті басқару сияқты қосымша модификацияларға әкелді. Сонымен қатар инверттелген мезокеуекті құрылғыларда органикалық және бейорганикалық электрон тасымалдаушы қабаттардың жұптары анықталды. Жақында жоғары өнімділіктегі перовскитті күн элементтерінде кейбір өздігінен синтезделген n-типті органикалық молекулалар да туындады. Қазіргі уақытта тек суперстратты конфигурациясы бар құрылғыларда органикалық электрон тасымалдаушы материалдар пайда болды. Органикалық электрон тасымалдаушы материалдар кемтіктерді бөгеттейтін қолайлы қабат екендігі дәлелденді. Осы органикалық электрон тасымалдаушы материалдар мен ИТО/FTO төсеніштері арасындағы мүмкін төмен тығыздық бұл мәселенің шешімі болуы мүмкін.

1.5 Перовскитті күн элементтерін сандық зерттеу және модельдеу

Сандық модельдеу – күн элементтерінің сипаттамаларын болжау және күн элементтерінің әртүрлі геометриялық және технологиялық параметрлерін оңтайландыру бойынша сандық нәтижелерін беру үшін маңызды және қажетті әдіс [110]. Сонымен қатар күн элементтерінің математикалық моделі және оның жорамалды физикалық моделі ұсынылуы мүмкін. Бұл модель құрылғы жұмысын және құрылғы параметрлерінің күн элементінің өнімділігі мен тұрақтылығына әсерін бірден, ұзақ уақыт күтпей және экспериментке қаржы жұмсамай түсінудің маңызды әдісі болып табылады [111]. Күн элементін сандық талдауға арналған әртүрлі бағдарламалар төменде талқыланады.

Гагандип және өзге авторлар перовскитті күн элементінің моделін жасау үшін MATLAB жүйесін пайдаланды. Перовскитті күн элементті 1.10-суретте көрсетілгендей бір диодты модель ретінде қарастырылды. [112] жұмыста күн элементтерінің қолданбалары үшін перовскиттің жұмыс процедураларын түсіну барысында кейбір теориялық зерттеулер қолданылды. Жұмыста тұрақты тізбекті кедергісі бар кезінде шунт кедергісінің бірнеше мәндері үшін және керісінше жағдайдағы тиімділіктің өзгеруіне талдау жасалынды. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі перовскитті күн элементтері үшін 11,25% тиімділікке қол жеткізілді. Сандық нәтижелер эксперименттік деректермен және алдыңғы теориялық нәтижелермен үйлесім табады [113].



I_{ph} - фототок, R_{sh} – шунт кедергісі, R_s – тізбекті кедергі, I_d – кері ток, I – ток, V – кернеу

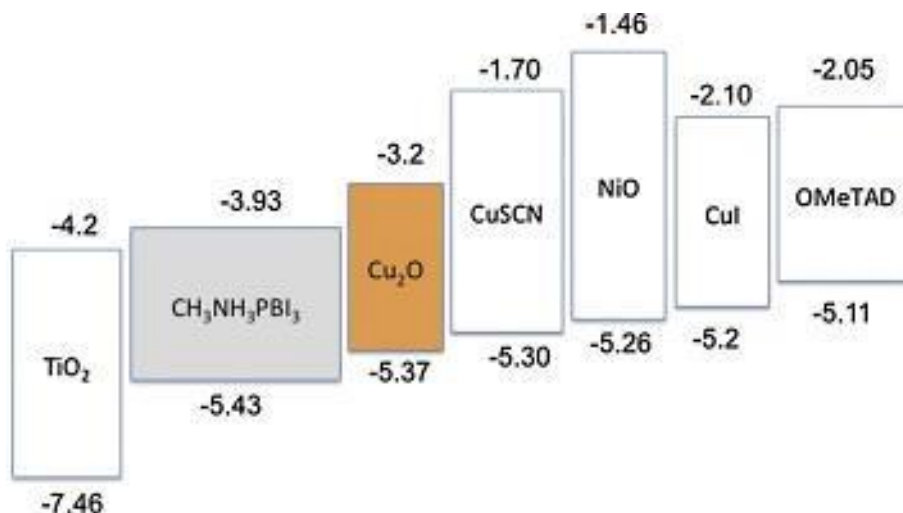
1.10 сурет – Бір диодты күн батареясының моделі

Фэн Лю және өзге авторлар материалдың құрылғы параметрлеріне әсерін мұқият зерттеу арқылы жоғары өнімділігі бар перовскитті күн элементін әзірледі. Сондықтан, олар осы $TiO_2/CH_3NH_3PbI_3/Spiro$ жазық гетеро алмасуына негізделген перовскитті күн элементін модельдеу үшін AMPS-1D қолданды. Модельдеу нәтижелері пайдалы әсер коэффициентінің өнімділігі жұтқыштың ақауларының тығыздығына, қалыңдығына, күн элементінің шығыс жұмысына, кемтіктердің қозғалғыштығына және акцепторлардың тығыздығына айтарлықтай тәуелді екенін көрсетті. Кемтіктердің қозғалғыштығы мен Spiro-OMETAD акцепторының тығыздығы артқан сайын вольт-амперлік сипаттама қисығы әрбір мәнде жақсарады. Қалыпты модельдеу жағдайында 20%-дан астам тиімділікке қол жеткізілді [114].

2015 жылы Ян Ван және өзге авторлар күн элементтерін модельдеуге арналған AMPS бағдарламасының жаңартылған нұсқасы болып табылатын wxAMPS құралын пайдаланды. Бейорганикалық кемтік тасымалдаушы материалы бар $TiO_2/NiO_x/CH_3NH_3Pb_{3-x}Cl_x/PCBM/Al$ планар құрылымы негізіндегі қорғасын галогенді перовскитті күн элементтеріне модельдеу жүргізілді. Авторлар бейорганикалық кемтік тасымалдаушы материал функциясын зерттеді және жұтқыш пен бейорганикалық кемтік тасымалдаушы қабаттары арасындағы жолақ ауысуы тиімділікке әсер еткенін қарастырды. Нәтижесінде, NiO_x кемтік тасымалдаушы қабат ретінде қолданып, 9,88% тиімділікке ие болды. NiO_x орнына өте қозғалғыш материал Cu_2O -ны пайдалану кезінде тиімділік 13,6% құрады [115].

Spiro-OMETAD-тың перовскитті күн элементтерінде кемтік тасымалдаушы материал ретінде танымал болуына қарамастан оның құны өте қымбат. Өндіріс құнын төмендететін жоғары өнімділікті перовскитті күн элементін әзірлеу үшін Spiro-OMETAD-ты мыс оксидімен және $CuIe$, $CuSCN$ және NiO сияқты басқа

кемтік тасымалдаушы материалдармен алмастыру қажет. Glass/FTO/TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMETAD/Au планарлы архитектурасы 1.11-суретте көрсетілген. 2015 жылы Мохаммад И. Хоссейн және өзге авторлар аталған перовскитті күн элементтерін жаңа кемтік тасымалдаушы материалмен әзірледі және оларды wxAMPS және SCAPS көмегімен модельдеді. Бұл бағдарламалық қамтамасыз ету сандық шешімді негізгі үш теңдеуді шешу арқылы орындайды: тасушылардың тасымалдануын бақылайтын үзіліссіздік теңдеулері мен Пуассон теңдеулері. Модельдеу Cu₂O үшін 24%-дан астам тиімділікке қол жеткізді [116].



1.11 сурет – Перовскит қорғасын йодидінің және төрт түрлі кемтік тасымалдаушы материалдың энергетикалық жолағын теңестіру

Стандартты көп қабатты конфигурациядан кемтік тасымалдаушы қабатты жою құрылғы жұмысының нашарлануына алып келеді. Осылайша, Тяньню Уан және өзге авторлар сәйкес қалыңдығы бар және абсорбер қоспалауымен кемтік тасымалдаушы қабатты жоқ TiO₂/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD құрылымды перовскитті күн элементін зерттеу үшін wxAMPS-1D бағдарламасын қолданды. Перовскитті күн элементін оңтайландырудан кейін тиімділік 17%-дан жоғары болды [117].

SCAPS 1D үзіліссіздік теңдеулеріне, тасымалдау теңдеуіне, Пуассон теңдеуіне, сондай-ақ рекомбинация механизмдеріне тәуелді 1D жалпы жартылай өткізгіш теңдеулерін шешу арқылы электр құрылғыларының сыйымдылық спектрін талдау үшін жарамды [118]. SCAPS 1D құрылғыны модельдеу мен теориялық талдаудың көмегімен зерттеушілер күн элементінің сипаттамаларына қоспалау концентрациясы мен перовскит қалыңдығының әсерін зерттейді. SCAPS-1D модельдеу бізге перовскитті күн элементтерінің жолағының ығысуының әсерін, жолақ ығысуының екі түрінің әсерін білуге көмектеседі: валенттік жолақтың ығысуы (жұтқыш пен кемтікті тасымалдағыш материал) және буферді өткізу жолағының ығысуы (блоктау қабатты мен жұтқыш төсеніші) [119]. Жұмыста перовскитті күн элементінің сипаттамаларына ақаулардың тығыздығының әсерімен қоса, қалыңдықтың,

жұтқыш қабаттың қоспалау тығыздығының, тасымалдаушылардың диффузия ұзындығының және кемтік пен электрон тасымалдау қабаттарының электронға жақындығының әсері зерттелген [120].

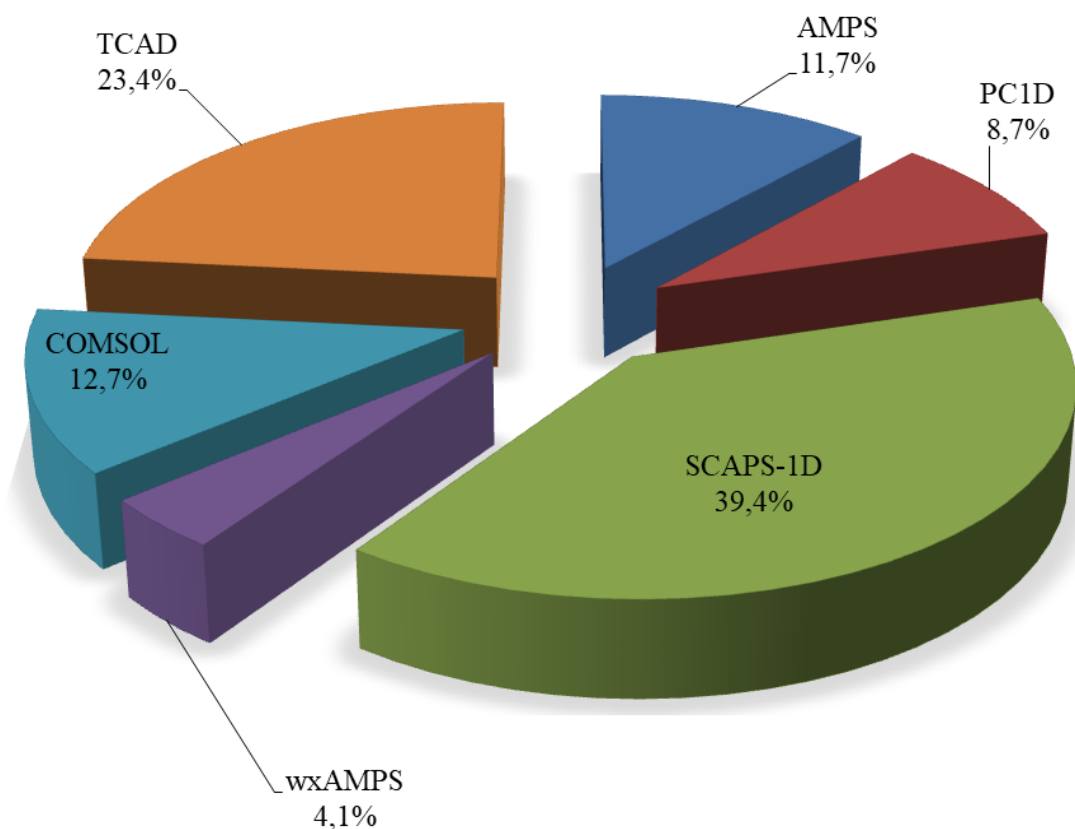
Осылайша, Абу Бакари Кулибалы мен өзге авторлар, TCO/TiO₂ буфері/CH₃NH₃SnI₃ жұтқыш/кемтік тасымалдау қабаты құрылымы бар Sn негізіндегі перовскитті күн элементінің үлгісін жасап, SCAPS-1D бағдарламалық құралының көмегімен талдау жүргізді. [118] жұмысында қалайы негізіндегі күн элементінің сандық моделі алынды, онда PCE 19,17% Cu₂O, PCE 23,25% CuI сияқты ыңғайлы бейорганикалық кемтік тасымалдаушы материалдары және PCE 23,76% Spiro-MeOTAD пен PCE 23,74% PTAА сияқты органикалық кемтік тасымалдаушы материалдары бар қалайы негізіндегі перовскиттің жұтқыш қабат ретінде жұмыс істеу үшін үлкен әлеуетке ие екенін көрсетті.

2020 жылы Насереддин Лахдар мен Абделкадер Хима ТО/PEDOT:PSS/MAGEI₃/PCBM/Ag p-i-n құрылымы бар Ge негізіндегі перовскитті күн элементін модельдеу үшін SCAPS қолданды және 10,79% тиімділікке ие болды. Әртүрлі кемтік, электрон тасымалдаушы және жұтқыш қабаттарының қалыңдығы сияқты әртүрлі параметрлерді оңтайландыру 11,16% оңтайлы тиімділік мәнін берді. Дегенмен, C₆₀-ды электрон тасымалдаушы қабат ретінде пайдаланғаннан кейін тиімділік 13,5%-ға жетті [121].

SCAPS 1D сияқты күн элементтерін модельдеу үшін бірнеше қолжетімді бағдарламалар бар, оларға wxAMPS, PC1D, TCAD және COMSOL бағдарламалары жатады. Ашық бастапқы коды бар пакет, яғни SCAPS 1D күн элементтерінің сыйымдылық спектрін талдау үшін қолайлы, ал PC1D осы элементтердің өтпелі сипаттамаларын зерттеуге мүмкіндік береді. Дегенмен, COMSOL және TCAD сияқты коммерциялық пакеттер өздерінің мүмкіндіктерін кеңейту үшін әзірленіп жатыр, бірақ, олар меншікті (патенттелген) бағдарламалық жасақтама болып табылады және бастапқы кодтарды бермейді, бұл, әрине, минус, және бұл бағдарламалық пакеттер диссертациялық жұмыста қарастырылмады. Ашық бастапқы кодтың құндылығы бағдарламалық жасақтаманы фотовольтаика саласындағы нақты зерттеу қажеттіліктерін қанағаттандыру үшін бейімдеуге болады. 1.12-суретте күн элементтерін модельдеуді заманауи бағдарламалардың көмегімен жүргізілген зерттеулердің үлесі көрсетілген [122].

Әрбір үлестің нақты өлшемі Web of Science (Clarivate Analytics) ғылыми дәйексөз арудың халықаралық деректер қорындағы бағдарламалық қолдау атауы «күн элементтері» кілт сөзімен бірге атап өтілген мақалалар санымен анықталды.

Web of Science (Clarivate Analytics) ғылыми дәйексөзінің халықаралық деректер базасына сәйкес SCAPS-1D бағдарламалық пакеті полярлық бойынша көшбасшы және 39,4% үлесі бар екенін ескерген жөн. Бұл диссертациялық жұмыста әртүрлі құрылымы бар перовскитті күн элементтерін сандық зерттеу үшін SCAPS-1D бағдарламалық пакеті пайдаланылды.



1.12 – Күн элементтерін заманауи модельдеу бағдарламаларының көмегімен жүргізілген зерттеулердің үлесі

1.6 Перовскитті күн элементтерін коммерцияландыру мәселелері

Перовскитті күн элементтері кремний негізіндегі күн элементтерімен салыстырылатын өнімділікке қол жеткізгендіктен, перовскитті күн элементтері үшін ең үлкен мәселе кремний негізіндегі фотовольтаиканың қолайлы баламалы технологиясы ретінде құрылғының тұрақтылығын көрсету болып табылады. Осылайша, әртүрлі жұмыстарда перовскит ылғалға [123], оттегіге [124] және ультракүлгінге [125] тұрақты емес екені анықталды. Перовскитті материалдары мен өндіріс процесінде перовскитті синтездеуге арналған тұзақтар бар [126]. Осылайша, перовскитті күн элементтерінің өнімділігі мен тұрақтылығын арттыру деградацияны түсіну мен тиімділікті арттыру үшін көбірек зерттеулерді қажет етеді.

Осылайша, кристалдық құрылым және фазалық ауысу материалдың қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. ABX_3 перовскитті материалдары үшін оның тұрақтылығын белгілі Голдшмидт төзімділік коэффициенті арқылы сипаттауға болады [127]:

$$T = \frac{r_A + r_0}{\sqrt{2}(r_B + r_0)} \quad (1)$$

мұндағы r_A , r_B және r_0 – сәйкесінше органикалық А катионы, В бейорганикалық катионы және Х галогендік анионы үшін иондық радиусы.

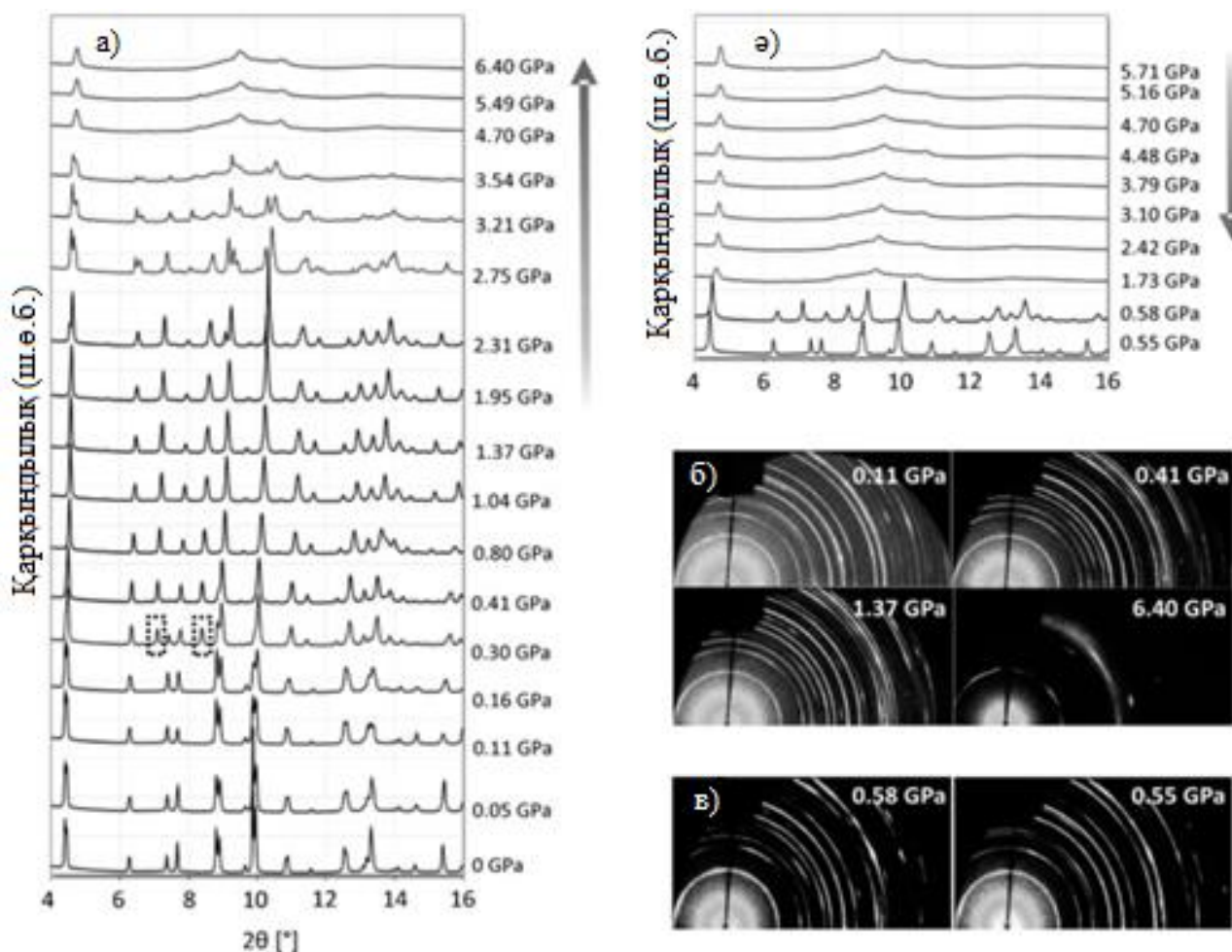
Перовскиттің идеалды кубтық құрылымы $t=1$ болуы керек, ал кубтық құрылымын тек $0,89 < t < 1$ кезінде алуға болады [128]. Төменгі төзімділік коэффициенті төмен симметрияны білдіреді, ал перовскит орторомбты немесе тетрагональды құрылымға ауысады, бұл перовскиттің оптоэлектрондық қасиеттеріне теріс әсер етеді [129]. Ең тұрақты перовскит материалдары $0,8 < t < 1$ талаптарын қанағаттандыруы керек, ал ең тұрақты перовскит материалы бұрынғысынша MAPbI_3 болып табылады, төзімділік коэффициенті 0,9-дан сәл жоғары [130].

Иондық радиустан басқа, температура мен қысым перовскит фазасының ауысуына да әсер етуі мүмкін. MAPbI_3 кубтықтан тетрагональды фазаға ауысуы 55°C шамасында болатыны белгілі, ол күн элементтерінің жұмыс температурасының диапазонында (-40°C -тан бастап 85°C дейін) орналасады. Перовскиттің фазалық ауысуының басқа зерттеулері температура жоғарылаған сайын перовскит фазасының төменгі симметриядан жоғары симметрияға (ромбтық-тетрагональды-кубтық) ауысатынын көрсетті. Сонымен қатар -40°C -тан 85°C -қа дейін MAPbI_3 -ке қарағанда MAPbBr_3 және MAPbCl_3 жақсы симметрияны сақтай алатынын анықтады және қосымша мәліметтер [131] көрсетілген. Дегенмен, жарық жұтқыштардың осы екі түрі бар перовскитті күн элементтері айтарлықтай жоғары тиімділікті көрсетпеді, бірақ аралас галогенді перовскитті күн элементтері MAPbI_3 -ке қарағанда жақсы өнімділікке ие. Тағы бір зерттеу жұмысында MAPbI_3 -ке қарағанда FAPbI_3 жақсы термиялық тұрақтылыққа ие екенін көрсетті. FAPbI_3 фазалық ауысуының сәйкес температурасы 150°C құрайды.

Дегенмен, FAPbI_3 ылғал әсер еткен кезде өте тұрақсыз екені анықталды, яғни бұл тұрақтылықты тестілеуде де қажет болады. Сондай-ақ балама MASnI_3 күшті термиялық тұрақтылығы және бөлме температурасында кубтық фазаны сақтай алатыны туралы анықталды [132]. Фазалық ауысуды тудыратын тағы бір фактор қысым болуы мүмкін, өйткені зерттеуде қысым 0-ден 0,3-2,7 ГПа-ға дейін көтерілгендіктен, олардың MAPbI_3 -сы тетрагональдыдан кубтыққа, одан орторомбтыққа фазалық ауысуды көрсетті [133]. Әрі қарай 4,7 ГПа қысымнан кейін фазалық бөлінуге алып келетін аморфтық фаза пайда бола бастады.

1.13 суретте қысымды жоғарылату және төмендетуімен бірге XRD үлгісінің анық өзгеруі көрсетілген. Жұмыста MAPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) фазалық ауысуына төмен қысымның (<200 МПа) жоғары қысымға қарағанда әлдеқайда аз әсер ететінін көрсетеді [134]. Температураның да перовскиттің ыдырауына әкелетінін атап өткен жөн.

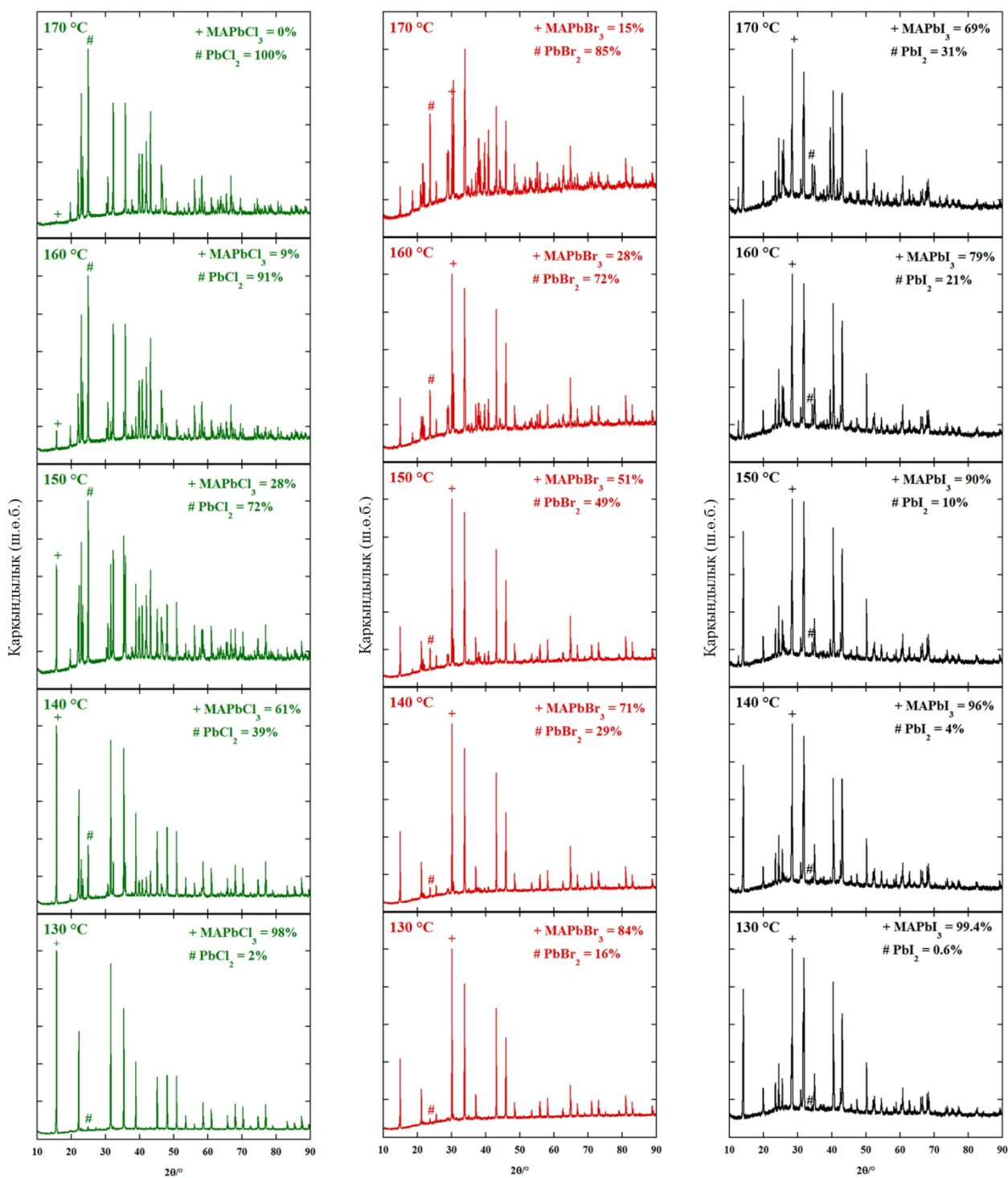
Пизони және өзге авторлар MAPbI_3 -дің төмен жылу өткізгіштігін анықтады [135]. Сонымен қатар 1.14-сурет MAPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ыдырауы көрсетілген, 130°C -тан бастап жаңа шыңдардың пайда болуын байқауға болады [136]. Перовскиттің мұндай түрлері жарық жұтқыштың ішіндегі жарықтан бөлінетін жылудың жинақталуына байланысты құрылғының ұзақ жұмыс істеуі кезінде тиімділік жоғалуы мүмкін.



(а) қысу және (ә) декомпрессия кезіндегі MAPbI_3 рентгенограммалары. Пунктирлі тіктөртбұрыштармен кубтық фазаның шыңдары; (б, в) белгілі бір қысымда екі өлшемді рентгендік дифрактограммалар

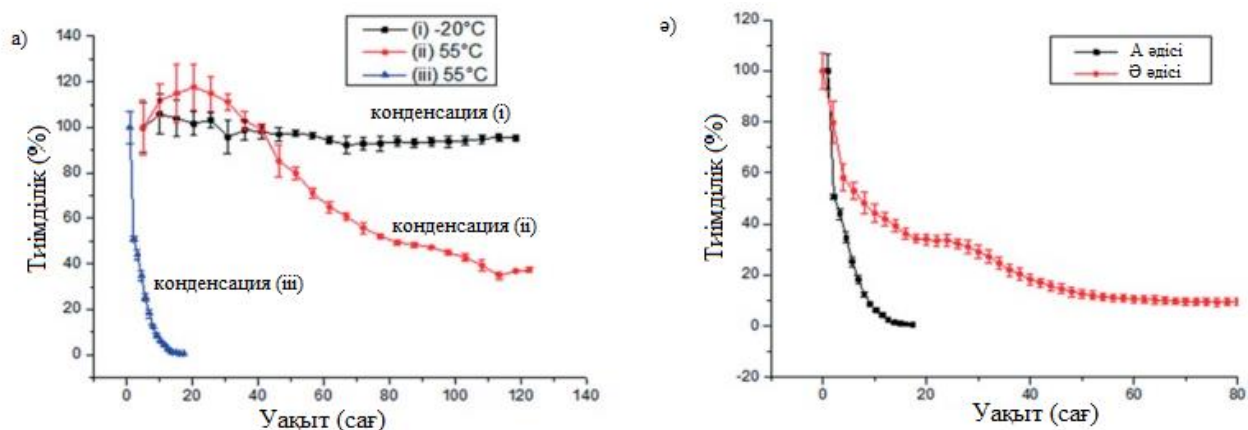
1.13 сурет – MAPbI_3 рентгенограммалары

Сондай-ақ, зерттеулер ауа ылғалдылығы мен перовскиттің ыдырауы арасындағы байланысты көрсетті: Келли мен өзге авторлар ылғалдылық пен PCE арасындағы оң корреляцияны көрсетті, салыстырмалы ылғалдылық N_2 -де 50% -дан 80% -ға дейін өскен кезде, 410 нм-де жұту күрт төмендеді [137]. Олардың жұмысы сонымен қатар дұрыс таңдалған кемтік тасымалдаушы қабат жақсы жабуды сақтай отырып, ылғалдың ену жылдамдығын төмендете алатынын дәлелдеді. Дегенмен, бұл әсер бірнеше сағатқа созылуы мүмкін, содан кейін абсорбция тез төмендей берді.



1.14 сурет– Қоршаған ортамен байланыспаған реактор камерасындағы әрбір изотермадан кейін MAPbX₃ рентгенограммалары

Сонымен қатар, Хан және өзге авторлар 1.15-суретте көрсетілгендей, перовскит ыдырауы ылғалдылық пен температураның үйлесімімен маңызды болуы мүмкін екенін көрсетті [138]. Құрылғының PCE-сі жоғары температурада (ауада 55°C және құрылғының ішкі температурасы үшін 85°C) және салыстырмалы ылғалдылықта (80%) AM 1,5G кезінде 20 сағат бойы нөлге тең болады.



(а) үш түрлі қоршаған орта жағдайында А әдісімен жабылған перовскитті күн элементінің тұрақтылығын сынау; (ә) А және В әдістерімен жабылған және қоршаған орта жағдайында 55°C температурада сыналған құрылғылардың тұрақтылығын салыстыру

1.15 сурет – Перовскитті күн элементінің тұрақтылығын сынау

Оттегінің, ультракүлгін сәулелердің, әсіресе, ылғалдың жанама әсерлеріне байланысты перовскит дайындау негізінен инертті ортада қолғап бокста жасалды. Дегенмен, кейбір зерттеулер салыстырмалы ылғалдылық дұрыс болуы керек екенін көрсетті. Гангишетти және өзге авторлар жоғары салыстырмалы ылғалдылық перовскит кристалдарының өлшемін ұлғайтуға және екі сатылы өндіріс кезінде кристалдар аралық байланысты жақсартуға мүмкіндік беретінін анықтады [139]. Сонымен қатар зерттеу перовскитті өндіру кезінде қоршаған ортаның ылғалдылығы мен жұмсарту уақытының мүмкін болатын ең жақсы үйлесімін көрсетті. Ең жақсы құрылғысы 20% салыстырмалы ылғалдылық пен 45 минуттық жұмсарту кезінде жасалған болатын [140]. Дегенмен, ылғал қосылған синтез процесі тиімділігі 19,3% планарлы перовскитті күн элементін сәтті алуына мүмкіндік береді [141]. Ылғал органикалық прекурсорлар үшін қосымша ерігіштікті қамтамасыз етті, дегенмен, қоршаған орта атмосферасында бірнеше күннен кейін тиімділіктің 5%-қа дейін төмендеуіне алып келді.

Перовскиттердің ультракүлгін сәулеленудің әсерінен тозуы TiO_2 қабатында болуы мүмкін. Ультракүлгін сәулеленудің көмегімен TiO_2 I-мен әрекеттесе алады және типтік бояуғышқа сезімталдандырылған күн элементтері сияқты I_2 түзе алады. Сондықтан ол перовскиттің кристалдық құрылымын бұзып, органикалық катиондардың иондық реакциясын күшейте алады [142]. Бұған қоса, AM 1,5G ультракүлгін жарықтандыру циклінде табылған ультракүлгін сәулелену деградациясын одан әрі зерттеу механизмі құрылғы өнімділігін ішінара қалпына келтіруі мүмкін. Бұл – перовскит пен TiO_2 бөлігінің шекарасында жинақталған және зарядты бейтараптандырудың жеткіліксіздігі салдарынан басқа зарядты тасымалдау қабатына ағып кетуіне

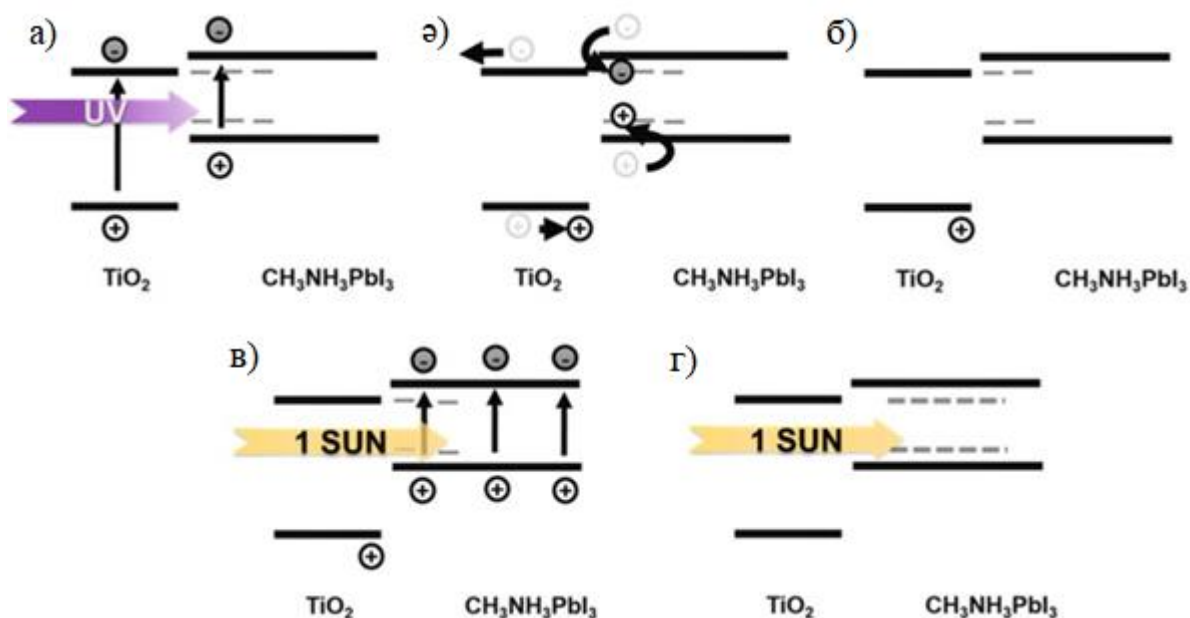
алып келетін кемтік тұзақтары [143]. Бұл тұзақтар AM 1,5G-мен кейінгі жарықтандыру кезінде қысқа тұйықталу тогының төмендеуіне де себеп болды.

Қосымша TiO_2 тұндыру алдында TCO төсенішіне ультракүлгін сүзгіні қолдану және соған байланысты бірнеше есептер де тұрақтылықтың жақсарғанын көрсетті. Дегенмен, басқа екі тәсілмен салыстырғанда, ультракүлгін сүзгі қосымша материалдық шығындарға байланысты өндіріс құнының сөзсіз өсуіне әкелуі мүмкін. Жұқа үлдірлі фотоэлектрлік модульдердің тұрақтылық стандарттарына сәйкес болу үшін перовскитті күн элементтері жоғары температурада және жоғары салыстырмалы ылғалдылықта тозу сынақтарынан өтуі керек болғандықтан, ультракүлгін сәулелену мәселесі қазіргі уақытта өзекті емес [142].

Тұрақтылықты жақсартудың тағы бір тәсілі – графен мен оған сәйкес оксидтерді перовскитті күн элементтерінде қолдану. Тәжірибелер графен өзінің тамаша тасымалдаушы қозғалғыштығы мен жоғары мөлдірлігі арқасында перовскитті күн элементінің құрылғысының өнімділігін жақсарта алатынын көрсетті [107]. Дегенмен, графеннің перовскитті күн элементтеріне қосқан үлесі құрылғының тұрақтылығы мен перовскиттің қызмет ету мерзімін ұзартуында болуы мүмкін. Графен мен графен оксидтері кемтік пен электрон қабаттарын алмастыра алады немесе перовскит пен басқа кемтік пен электрон қабаттары арасына немесе кемтік пен электрон қабаттары және металл контактілерінің арасына салынуы мүмкін. Екі өлшемді графеннің шағын тор өлшемі де перовскиттен немесе метал контактісінен металл иондарының өзара диффузиясын болдырмауы мүмкін [144]. Агрести және өзге авторлар графен мен графен оксидінің әсерін зерттеді және олардың нәтижелері графен оксиді перовскиттің ыдырау реакцияларына жоғары қарқындылықпен қатысатынын көрсетті [145]. Дегенмен, мезокеуекті TiO_2 ішіне қосылған графен заряд тасушылардың жылдам тасымалдануының арқасында қараңғы және үздіксіз жарықтану жағдайында құрылғының тұрақтылығын жақсарта алады. Олар, сондай-ақ, графен мен графен оксиді бар перовскитті күн элементтерінде ұзақ уақыт жылу стресі кезінде тиімділік пен қысқа тұйықталу тогы төмендеуінен нашарлайды деп болжаған. Қоспаланған графен перовскитті күн элементтерінің тұрақтылығын жақсарту үшін де пайдалы болуы мүмкін. Осылайша, графеннің өте жақсы электрлік қасиеттерінің арқасында металдарға емес, графенге негізделген жаңа контактілерді қарастыруға болады деп күтуге болады. Сондықтан графенді қолданған кезде құрылғының тұрақтылығы мен тиімділігін арттыруға болады.

Төмен сапалы перовскит сияқты басқа компоненттердің (кемтік тасымалдаушы қабат, электродтар және т.б.) нашар тұрақтылығы да перовскитті күн элемент құрылғысының өнімділігін айтарлықтай деңгейде азайтады. Өзірленген кемтік тасымалдаушы материал түрлерінің көпшілігі органикалық қосылыстар болғандықтан, мысалы, ең типтік Spiro-OMeTAD негізіндегі кемтік тасымалдаушы материал сияқты, онда температураны бақылау өмірлік маңызды факторға айналады. Ву және өзге авторлар төмен температурадағы жұмсарту Spiro-OMeTAD түзілуі мен кристалдануын

күшейтетінін анықтады [146]. Осылайша, күн элементі бос жүріс кернеуінің төменгі деңгейіне ие болды. Сонымен қатар Келли және өзге авторлар жұмысында талқыланғандай, Spiro-OMeTAD дайындау процесі кезінде жарылуы мүмкін [137]. Осылайша, ішкі перовскит оңай ыдырайды, бұл құрылғының бұзылуын тездетеді. Ультракүлгін деградациясының механизмі және перовскитті күн элементін қалпына келтіру 1.16-суретте көрсетілген [143].



1.16 сурет – Ультракүлгін деградациясының және перовскитті күн элементтерін қалпына келтірудің болжамды механизмдерінің сызбалық көрінісі

Нәтижесінде кемтік тасымалдаушы материалдардың баламалы қабаттары, соның ішінде о,р-диметоксифенил негізіндегі бифенил және карбазол [147], бір қабатты көміртекті нанотүтіктерді нығайту [148], тетратиафульвален туындысы [100], поли(3-гексилтиофен)) [149] әзірленді және әдеби талдау берілген кемтік тасымалдаушы қабаттары бар перовскитті күн элементтерінің тұрақтылығына қатысты қарқынды дамуды көрсетті. Зерттеуші топ Spiro-OMeTAD мен алтын электрод арасына CuSCN орнатылған тұрақты перовскитті күн элементі туралы анықтады. Азотты атмосферада 60°C температурада 1000 сағат жұмыс істегеннен кейін құрылғының тиімділігі небәрі 5%-ға төмендеді. Басқа нақтырақ жағдайларда (85°C, 1000 сағ, ауа, қараңғы) жүргізілген сынақ тиімділіктің 15%-ға төмендеуін көрсетті. CuSCN жұқа қабаты металдың диффузиясын бөгеттейді деп есептеді, бұл құрылғының деградациясының себебі деп танылды [150]. Перовскитті өндірістік қолдану алдында неғұрлым шынайы төзімділік сынақтары (мысалы, 85°C, 1000 сағат және жоғары ылғалдылық) әлі де қажет болса да, бұл нәтиже перовскитті күн элементінің тұрақтылығының айтарлықтай жақсарғанын көрсетті.

Жоғарыда келтірілген зерттеу нәтижелері, егер күн элементінің тұрақтылығын жақсартуға болатын болса, онда перовскитті күн элементтерінің коммерцияландыру үшін үлкен потенциалға ие болатынын көрсетті. Күн

энергиясының тераваттық деңгейін жинауға арналған жоғары тиімділік пен қымбат емес технологиялылығы жаңа буындағы перовскитті күн элементтерін пайдалану кезінде өте ұтымды. Жасушалардың ыдырату қабілеті (ішкі деградация) ең алдымен су буының әсерінен және қорғасын негізіндегі перовскиттердің белсенді фазасын өзгертетін перовскит қабатының қызуына негізделген. Осы күн элементтерінің тұрақтылығын жақсарту үшін бүкіл әлем бойынша көп топтар көптеген әрекеттер жасап жатыр.

Ұтымдылық мәселесін шешу және перовскит құрылымдарын тұрақтандыру үшін басқа металдарды пайдалана отырып, перовскит қабаттарын дайындауға әрекеттер жасалды, дегенмен зерттеулер аз тиімділікті көрсетті. Басқа тәсіл - инфрақызыл сәулеленуді немесе сыртқы компоненттердің сәулеленуін жұтатын қабаттарды пайдалану арқылы қыздыру әсерін азайту. Сонымен қатар перовскит күн элементтеріндегі қорғасын негізіндегі қосылыстардың зияндылығын ескерген жөн. Қорғасын қосылыстарының қоршаған ортаға енуіне жол бермеу үшін қайта өңдеудің жетілдірілген әдістері маңызды.

Осылайша, фотоэлектрлік күн энергиясын түрлендіргіштерге арналған экологиялық таза жұқа перовскитті қабықшалардың тұрақтылығы мен тиімділік шегін зерттеу өзекті ғылыми мәселе болып табылады.

2 ПЕРОВСКИТТИ КҮН ЭЛЕМЕНТІН САНДЫҚ ЗЕРТТЕУ

Бұл жұмыста перовскитті күн элементтері үшін Пуассон теңдеуі мен үзіліссіздік теңдеулеріне негізделген, сонымен бірге тәжірибелік нәтижелерге қол жеткізу үшін беттік және көлемдік ақауларды ескеретін сандық модель әзірленген. Сонымен қатар, бұл тарауда есептеу тәсілдері мен модельдеу процедуралары туралы толығырақ қарастырылған.

Бұл модель есептеу күрделілігін азайту үшін кейбір сәйкес жорамалдар бойынша мүмкіндігінше жеңілдетілген. Сондай-ақ, бұл тарауда есептеу тәсілдері мен процедуралары толығырақ сипатталған. Осы диссертациялық жұмыста көрсетілген модельдеу нәтижелері SCAPS-1D бағдарламалық пакетінің көмегімен алынған және төменде көрсетілген. Бұл нәтижелер беттік ақаулардың тығыздығының, көлемдік ақаулардың тығыздығының, жұтқыш қабатының қалыңдығының, кемтік тасымалдаушы қабаты және метал контакт қабатының қасиеттерінің перовскитті күн элементінің тиімділік шегіне қалай әсер ететінін түсіну үшін пайдаланылады [151–153].

2.1 SCAPS-1D-да модельдеу

Компьютерлік модельдеудің көмегімен жүргізілген зерттеулер әртүрлі мүмкіндіктерді ескеретін оңтайландырудың бірегейлендірілген тәсілі болып табылады. Бұл мүмкіндіктер физикалық модельдің өміршендігін, модельдің физикалық жұмысын анықтауға және құрылғының жұмысын терең түсінуге ықпал ететін зерттеу процедураларын жасауға көмектеседі. Сонымен қатар модельдеу құрылғысының параметрлері және олардың күн батареяларындағы физикалық жұмысы мен өнімділігіндегі рөлі туралы түсінік береді. Басқа зерттеудің тәжірибелік әдістерімен салыстырғанда модельдеу бұл нәтижелерді аз уақыт шектеуімен және аз қаржылық шығындармен алуға мүмкіндік береді. Бұл зерттеуде SCAPS-1D бағдарламалық жасақтамасын қолдану арқылы әртүрлі күн элементтерінің сыйымдылығының симуляторының құрылымдарын модельдейтін боламын. SCAPS-1D әртүрлі перовскитті күн элементтерінің құрылымдарын нақты модельдеу үшін зерттеу қауымдастықтарында жиі қолданылады.

SCAPS-1D - күн батареяларының симуляторы үшін құрылғы симуляторы ретінде қызмет ететін бір өлшемді (1D) терезелі қолданбалы бағдарлама. Бағдарлама пайдаланушылардан нәтижелерді есептеуді талап ететін немесе параметрлерді орнату арқылы нәтижелерді алатын әртүрлі панельдерден тұрады [154]. Сонымен қатар, SCAPS-1D модельдің негізінде жататын физиканы зерттейді және жеке ток тығыздықтары, электр өрісінің шашырауы, рекомбинация профильдері және тасушыларды тасымалдау құралдары туралы түсінік береді.

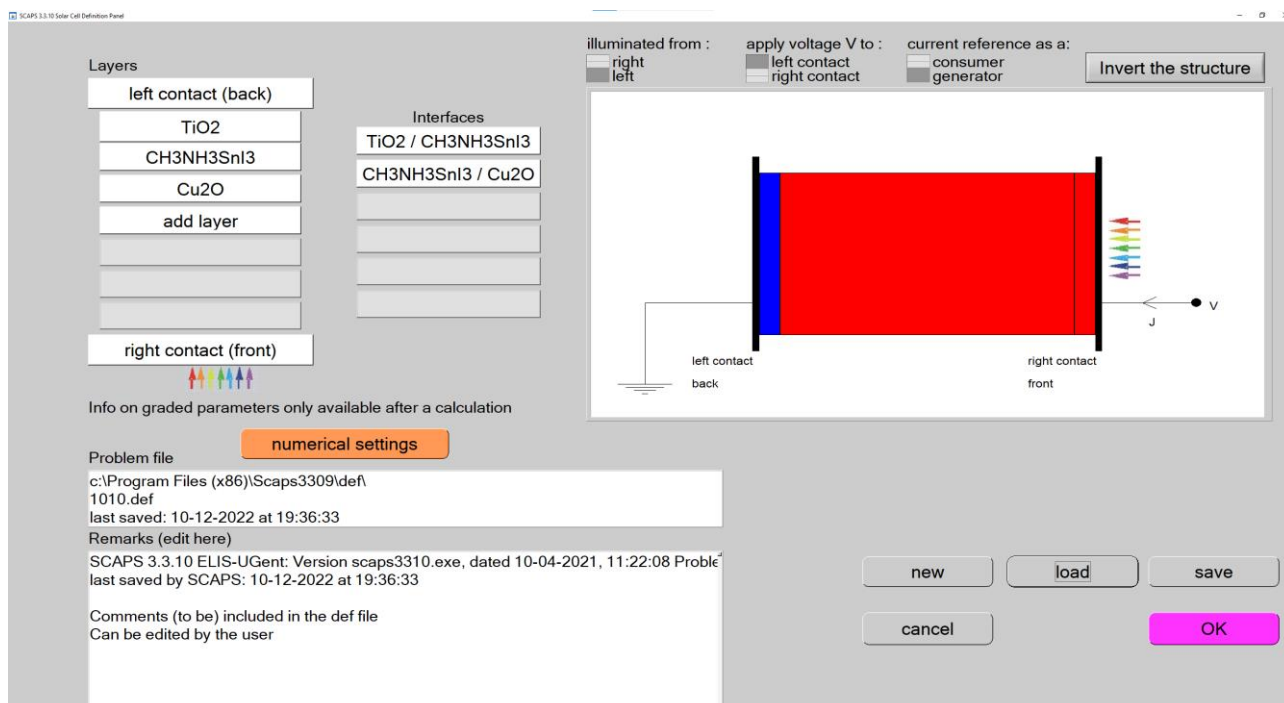
Бұл бағдарламалық пакет Бельгияның Гент университетінің электроника және ақпараттық жүйелер кафедрасының профессоры, докторы Марк Бургельман әзірлеген күн элементтерінің симуляторы ретінде кеңінен танымал. SCAPS-1D бағдарламалық жасақтамасы Пуассон теңдеуі, үзіліссіздік

теңдеулері, зарядты толық тасымалдау теңдеулері, басқа дереккөздерден табуға болатын толық сипаттамасы қосылған математикалық теңдеулердің комбинациясын пайдаланады.

SCAPS-1D модельдеу процедурасы үш сатымен орындалады. Біріншіден, қоршаған ортаның жұмыс шарттары, яғни температура, күн спектрі және ығысу кернеулері реттеледі. Бағдарламада бастапқы және шекаралық шарттардың стандартты мәндерін пайдалануға немесе бұл деректерді түзетіп алуға болады. Екіншіден, әрбір күн элементінің қабаты үшін материал қасиеттері енгізіледі. Олар ашылмалы қосымша терезеде жазылады, бұл көптеген қабаттар үшін деректерді енгізуді жеңілдетеді және жұту коэффициенті сияқты қасиеттерді жылдам өңдеуге мүмкіндік береді. Нәтижесінде процесс жүріп, алынған нәтижелер талдауға қайтарылады. Шығыс деректері әртүрлі пішіндермен, соның ішінде электрондық кестелермен жұмыс істеуге арналған бағдарламалары немесе тікелей пайдаланушының графикалық интерфейсі арқылы оқи алатын файлдармен қамтамасыз етілген.

Модельдеу іске қосылған кезде пайдаланушыларға қандай қадам орындалып жатқанын хабарлау үшін серпінді ілгерілеу диалогтық терезесі пайда болады. Егер қажет болса, осы диалогтық терезені пайдаланып есептеуді ішінара тоқтатуға болады. Команданы болдырмау кезінде сол уақытқа дейін алынған нәтижелер шығыс файлдарында қолжетімді болады.

2.1 суретте көптеген параметрлердің мәндері бар әрекеттер панелі көрсетілген.



2.1 сурет – SCAPS-1D бағдарламасының терезесі

Осылайша SCAPS ID симуляторы үшін модельдеу процедурасы – қатаң, бірақ салыстырмалы түрде ыңғайлы процесс. Әдебиеттер мен тәжірибелік

деректерден алынған параметрлерден архитектуралық қабаттар үшін әрбір модельдеу параметрін мұқият таңдау өте маңызды. Төмендегі 2.2-суретте басынан аяғына дейін модельдеу процесіне шолу жасалған. Суретке маңызды ескерту - процесс салыстырмалы түрде икемді болып табылады, өйткені модельдеуді іске қосу кезінде адам факторы ескеріледі. Осылайша қажетті нәтижеге қол жеткізілмеген жағдайда процестің әртүрлі кезеңдерін қайта қарауға болады.



2.2 сурет – SCAPS 1D бағдарламалау алгоритмі

Перовскитті фотоэлементті модельдеу кезінде бірнеше нюанстарды ескеру қажет. Бастапқыда перовскит галогенидтері және оларды жарық диодтары (жарық шығаратын диодтар) үшін кейіннен дайындау туралы дерекпен перовскит құрылымының толық процесінде α , β , γ және δ фазаларын қамтитын төрт фазасы бар екені анықталды.

α – $T > 327^\circ\text{K}$ жоғары температура фазасы және көбінесе CsSnb-де байқалатын кубтық құрылымымен жиі сипатталады. Бұл фазалық құрылым қарапайым ұяшыққа тек бір формула бірлігін жіберуге мүмкіндік береді. Демек, бұл температурада CH_3NH_3^+ осы фазаға тән кубтық құрылымды түзе алмайды.

Тетрагональды құрылым $T < 327^\circ\text{K}$ температура кезінде түзіледі, сондықтан перовскит құрылымы α фазасынан β фазасына өтеді. Бұл кезде тордың параметрлері $a=8,855 \text{ \AA}$ және $c=12,659 \text{ \AA}$, сондай-ақ, осы тор параметрлерінің нақты мәндері молекулалық түйінге байланысты болады. Шек коэффициентінің теңдеуі:

$$t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (2.1)$$

мұндағы R_A – катион радиусы, R_X – иондық радиустар, R_B – молекула радиусы.

Жоғарыда келтірілген (2.1) теңдеу бойынша құрылым бірге жақын болуы керек. Бұл іргелі параметр перовскиттің кубтық құрылымын сақтауда маңызды рөл атқарады. Құрылымды білдіретін теңдеу бұрын анықталғандай А, Х және В жұрнақтары мен иондарын білдіретін R әрпімен сипатталады. Хусайнат және өзге авторлардың зерттеулеріне сәйкес, тұрақты перовскит жиі $0,7 < T < 1,0$ температура интервалында төзімділік коэффициенті ретінде сипатталады, ал А бағыттаушы катион бұл жағынан В катионынан маңызды болуы керек [155]. Сондықтан бұл диапазондағы ең жақсы нұсқа – CH_3NH_3 . Бұл жағдайда шек коэффициенті (t) кішірек болады. Нәтижесінде төмен симметриялы тетрагональды β -фазасы немесе орторомбты γ -фазасы болуы мүмкін.

CH_3NH_3 -пен салыстырғанда MAPbI_3 перовскитінің α -дан β -ға γ фазаларына ауысуы сәйкесінше 327°K және 160°K температурада жүреді. Дегенмен, осы нақты перовскиттің ауысуы тордың ішіндегі VX_6 полиэдрінің теориялық және қисаюына байланысты, ал төртінші фаза – перовскитті емес фаза [155].

2.2 SCAPS-1D модельдеуіндегі негізгі теңдеулер

Модельдеудің статистикалық талдауы кезінде ұсынылған теңдеулер күн элементтері физикасының негізгі принципіне сәйкес келеді. Вольт-амперлік сипаттамаларының қисықтарының қорытындылары р-п ауысуларын жарықтандыру үшін де, қараңғыда да (жарықтандырусызда) төмендегідей тізімделген:

Күн элементінің формуласы. Төменде күн элементінің бос жүріс кернеуі мен қысқа тұйықталған токты алуға арналған (2.2–2.3) негізгі формулалары берілген:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \left[\ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \right], \quad (2.2)$$

$$J_{sc} = J - J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right], \quad (2.3)$$

мұндағы n – эмиссия коэффициенті, k – Больцман тұрақтысы, T – р-п ауысуы температурасы, q – электрон заряды, V – диодтағы кернеу, J – жарық тогы, J_0 – қанықтыру тогы тығыздығы.

Жұту коэффициенті. Бұл (2.4) теңдеудің анықтамасы қарастырылып отырған материалдың әртүрлі (λ) толқын ұзындығы мен $I(\lambda)$ қарқындылығы бар жарықпен жарықтандыруына әрекеттесу дәрежесіне негізделген. Материал

осы жарықтың бір бөлігін әртүрлі дәрежеде жұтып, шағылыстыра алатынын ескере отырып, жұту коэффициентінің теңдеуі келесі түрде беріледі:

$$\alpha = \left(A + \frac{B}{h\nu} \right) \sqrt{h\nu - E_g}, \quad (2.4)$$

мұндағы A және B – жұту тұрақтылары, h – Планк тұрақтысы, ал ν – жарық жылдамдығы, E_g – жартылай өткізгіштің тыйым салынған аймағының ені.

Еркін тасымалдаушылар концентрациясы. Температуралық тепе-теңдікті анықтауда электрондар мен кемтіктердің заряд тығыздығы үшін еркін тасымалдаушылардың концентрациялары келесі (2.5–2.6) теңдеулер арқылы анықталады:

Электрондар үшін еркін тасымалдаушылар концентрациясы:

$$n = N_C \exp\left(\frac{E_f - E_C}{kT}\right) = n_i \exp\left(\frac{E_f - E_i}{kT}\right) = N_C \left(\frac{V_n}{kT}\right) \quad (2.5)$$

Кемтіктер үшін еркін тасымалдаушылар концентрациясы:

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_f}{kT}\right) = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_f}{kT}\right) = N_V \left(\frac{V_p}{kT}\right), \quad (2.6)$$

мұндағы E_f – Ферми деңгейі, E_i – жеке Ферми деңгейі, k – Больцман тұрақтысы, T – температура, V_n – электрондар үшін өткізгіштік аймағының кіріктірілген потенциалы, V_p – кемтіктер үшін өткізгіштік аймағының кіріктірілген потенциалы, E_C – электрондар үшін өткізгіштік аймақтың жиегінің энергетикалық деңгейлері, E_V – кемтіктер үшін валенттік аймақтың жиегінің энергетикалық деңгейлері, N_C – электрондар үшін өткізгіштік аймақтың энергетикалық деңгейлерінің тығыздығы (күйлер тығыздығы), N_V – кемтіктер үшін валенттік аймақтың энергетикалық деңгейлерінің тығыздығы (күйлер тығыздығы).

Электрондар мен кемтіктердің диффузия ұзындығы. Кейбір жалпы терминдер (2.8) теңдеуде қолданылғанымен, тасымалдаушы концентрация теңдеулерімен салыстырғанда айырмашылық бар. Анықтама бойынша диффузия ұзындығы – тасымалдаушы генерация мен рекомбинация арасында жүріп өтетін орташа қашықтық. Сондықтан қатты легирленген жартылай өткізгіш материалдардың рекомбинация жылдамдығы жоғары, сәйкесінше диффузия ұзындығы қысқа болады. Сонымен қатар жартылай өткізгіш материалдың диффузиясының ұзындығы ұзынырақ болуы керек, бұл материалдың рекомбинацияға дейін ұзағырақ τ қызмет ету мерзімі бар екенін көрсетеді. Электрондар мен кемтіктердің диффузиялық ұзындығы келесі (2.7-2.8) теңдеулер арқылы анықталады:

Электрондар үшін диффузия ұзындығы:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n}, \quad (2.7)$$

мұндағы D_n – электрондар диффузиясының коэффициенті, μ_n – электрондар қозғалғыштығы, τ_n – электрондардың өмір сүру уақыты.

Кемтіктер үшін диффузия ұзындығы:

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p}, \quad (2.8)$$

мұндағы D_p – кемтіктердің диффузиялық коэффициенті, μ_p – кемтіктер қозғалғыштығы, τ_p – кемтіктердің қызмет ету мерзімі.

Пуассон теңдеуі. Бұл (2.9) теңдеу төмендегі теңдеуде көрсетілгендей электростатикалық потенциал мен көлемдік зарядтары арасындағы өзара байланысты анықтайды

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = \frac{q}{\varepsilon} [n(x) - p(x) - N_D^+(x) + N_A^-(x) - p_t(x) + n_t(x)], \quad (2.9)$$

мұндағы φ – электростатикалық потенциал, q – элементар заряд, ε – диэлектрлік өтімділік, n – бос электрондар тығыздығы, p – бос кемтіктер тығыздығы, N_D^+ – иондалған донор (қоспалау тығыздығы), N_A^- – иондалған акцептор (қоспа тығыздығы), p_t – ұсталған кемтік тығыздығы, n_t – ұсталған электрондардың тығыздығы.

p - n ауысуының диодының формуласы. Негізінде күн элементінің өзгеруі p - n алмасуы негізінде диодқа айналады; сондықтан идеал диод кірістірілген кернеу және ток беретін өрнектермен сипатталады.

p - n гомоалмасуының кірістірілген кернеуі:

$$V_0 = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right), \quad (2.10)$$

Диодтық ток теңдеуі келесі өрнекпен анықталады:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right], \quad (2.11)$$

мұндағы n_i – өзіндік тасымалдаушы концентрациясы, I_0 – қаныққан ток.

Тасымалдау теңдеуі. Тасымалдау теңдеуі төменде тасымалдаушының электрондар мен кемтіктердің тасымалдануын анықтайды. Бұл теңдеу негізінен үзіліссіздік теңдеуі болып табылады, сондықтан өрнек келесі түрде беріледі:

Электрондық токтың тығыздығы:

$$J_n = J_{drift} + J_{diffusion}, \quad (2.12)$$

немесе

$$J_n = nq\mu_n E + qD_n \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (2.13)$$

мұндағы n – электрондардың концентрациясы, μ_n – электрондардың қозғалғыштығы, E – электр өрісі және $\frac{\partial n}{\partial x}$ – электрондар концентрациясының градиенті.

Кемтіктер үшін токтың тығыздығы:

$$J_p = J_{drift} + J_{diffusion}, \quad (2.14)$$

$$J_p = pq\mu_p E + qD_p \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (2.15)$$

мұндағы p – кемтіктер концентрациясы, μ_p – кемтіктер қозғалғыштығы, E – электр өрісі, мұндағы $\frac{\partial p}{\partial x}$ кемтіктермен байланысты концентрация градиенттері.

Үзіліссіздік теңдеулері. Тасымалдау теңдеулерінің кеңеюі ретінде үзіліссіздік теңдеуі жартылайөткізгішке инжектрленген кезде инжектрленген тасымалдаушылардың уақыт бойынша қалай әрекет ететінін көрсетеді. Онда дрейф және бірігу механизмі, генерация және рекомбинация сияқты бұрын талқыланған процесті сипаттайтын терминдер бар. Кез келген күн элементін жобалау кезінде осы $\mu_{n,p}$, $D_{n,p}$, $\tau_{n,p}$, және $L_{n,p}$ параметрлерін, сонымен қатар сәйкесінше электрондар, кемтіктер сияқты тасымалдаушылардың қозғалғыштығын, диффузия коэффициентін, өмір сүру уақытын және диффузия ұзақтығын түсіну және ескеру маңызды.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + (G_n - R_n), \quad (2.16)$$

немесе

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + (G_p - R_p), \quad (2.17)$$

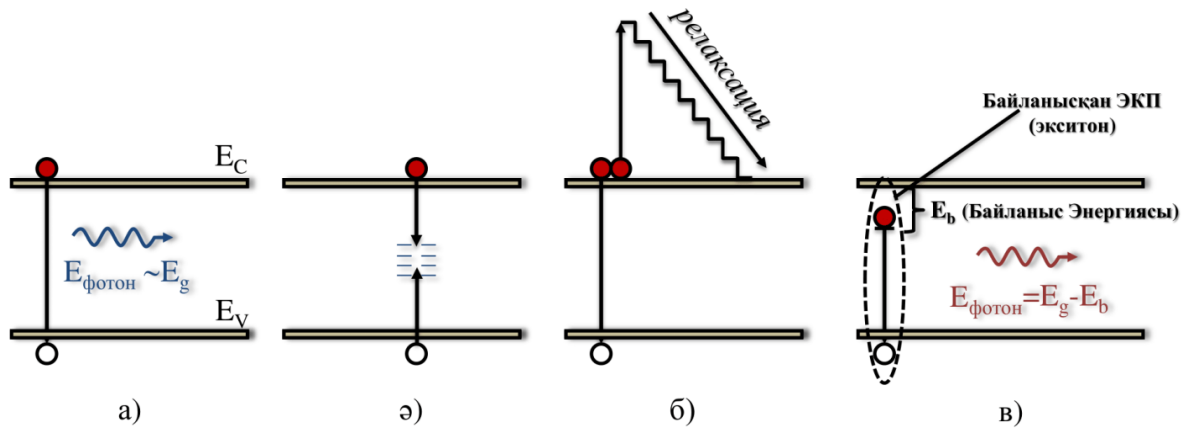
мұндағы $G_{n,p}$ – оптикалық генерация жылдамдығы, ал $R_{n,p}$ – рекомбинация жылдамдығы.

Рекомбинация. 2.3-суретте көрсетілгендей, күн элементтерінде төрт мүмкін рекомбинация механизмі жүзеге асады.

Сәуле шығаратын рекомбинация жолақаралық немесе кенеттен сәуле шығаратын деп бөлінеді және фотонды жұтудың кері процесі дегенді білдіреді. Өткізгіштік аймағындағы электрондар бос валенттік аймаққа қайта оралып, кемтіктермен қайта біріктіріледі. Сәуле шығаратын рекомбинацияның жылдамдығын (2.18) теңдеуімен көрсетуге болады.

$$R_{rad} = B_{rad}(np - n_i^2), \quad (2.18)$$

мұндағы R_{rad} – рекомбинация коэффициенті, n_i – өзіндік заряд тасымаушылар тығыздығы, n – өткізгіштік аймағындағы электрондар тығыздығы, p – валенттілік аймағындағы кемтік концентрациясы.



(а) сәуле шығаратын немесе аймақаралық, (ә) Шокли-Рид-Холл (SRH) немесе тұзақ арқылы, (б) Оже немесе екі сатылы процесс, онда ол өткізгіштік аймағында бір электроннан екіншісіне энергия береді, (в) өткізгіштік аймағындағы басқа электронға экситондық энергия беру

2.3 сурет – Электрон мен кемтік арасындағы рекомбинация процестері [156]

Шокли-Рид-Холл рекомбинациясын тұзақтың қатысуымен болатын рекомбинация деп те атайды. Бұл ақаулар тұзақтардың күйлеріне немесе материалдардағы қоспаларға байланысты болады. Шокли-Рид-Холл рекомбинациясы нақты жартылай өткізгіштерде маңызды болуы мүмкін және оны (2.19) теңдеуі арқылы анықтауға болады:

$$R_{SRH} = \left[\frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_0) + \tau_n(p + p_0)} \right], \quad (2.19)$$

мұндағы R_{SRH} – Шокли-Рид-Холл рекомбинациясының коэффициенті, n_i – меншікті заряд тасымалдаушылар тығыздығы, n – өткізгіштік аймағындағы электрондар тығыздығы, p – валенттік аймақтағы кемтіктердің концентрациясы, τ_p – электрондар мен кемтіктердің орташа өмір сүру уақыты, n_0 – электрондар концентрациясы, p_0 – кемтіктер концентрациясы.

Оже рекомбинациясы екі бірдей тасымалдаушылардың соқтығысуы нәтижесінде пайда болады, бұл кинетикалық энергияның үшінші тасымалдаушыға берілуіне әкеледі және оны (2.20) теңдеуімен өрнектеуге болады:

$$R_{Auger} = (C_n^A + C_p^A)(np - n_i^2), \quad (2.20)$$

мұндағы, R_{Auger} –рекомбинация жылдамдығы, C_n^A мен C_p^A – тұрақтылар, n – өткізгіштік аймағындағы электрондардың тығыздығы, p – валенттік аймақтағы кемтіктердің концентрациясы, n_i – меншікті заряд тасымалдаушылардың тығыздығы.

Экситондық рекомбинация. Фотогенерацияланған электронды-кемтік жұбы бос заряд тасымалдаушы емес, бірақ кулондық тартылыс арқасында олардың әрқайсысымен байланысты. Бұл байланысқан жұп «экситон» деп аталады. Кулон күшінің әсерінен кемтік пен электрон арасындағы энергияның айырмашылығы E_b (байланыс энергиясы) тыйым салынатын аймақ енінен аз болады. Демек, энергиялық зона диаграммасында экситон қосалқы кеңістіктің уақытша энергетикалық деңгейі ретінде бейнеленген. n деңгейіндегі экситонның байланыстыру энергиясы [157]:

$$E_b = \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r} \frac{R_H}{n^2}, \quad (2.21)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*}, \quad (2.22)$$

мұндағы μ – келтірілген масса, m_0 – бос электронның массасы, ал R_H –сутегі атомының Ридберг тұрақтысы ($=13,6$ эВ), ϵ_r – материалдың диэлектрлік өткізгіштігі, m_p^* – кемтіктің келтірілген массасы, m_n^* – электронның келтірілген массасы.

Кремний сияқты дәстүрлі фотоэлектрлік материалдардың жағдайында диэлектрлік өткізгіштік салыстырмалы түрде жоғары (кремний үшін $\epsilon_r=11,9$), нәтижесінде байланыс энергиясы өте төмен ($\epsilon_r=15$ мэВ) болады [158]. Бұл мән $K_B T$ (бөлме температурасында 26 мэВ), бұл бейорганикалық жартылай өткізгіштерде бөлме температурасында экситондардың термиялық диссоциациясына әкеледі [81]. Органикалық жартылай өткізгіштер керісінше, ϵ_r әлдеқайда төмен ($\sim 2-5$) [159], бұл жоғары E_b тудырады ($0,2$ эВ-тен 1 эВ жоғары материалға байланысты) [160]. Мұндай жағдайларда экситонның рекомбинациясы тасымалдаушылардың айтарлықтай жоғалуына әкеледі және тиімділікті есептеуде елемеуге болмайды.

Контактілердің жұмыс функциясы. Контактілердің шығу жұмысы - бұл қатты дененің бетінен электронды қатты беттің сыртындағы вакуумдағы нүктеге дейін шығару үшін қажетті ең аз энергия. Сонымен қатар оны келесідей теңдеумен есептеуге болады:

n-типті контакт болған кезде:

$$\phi_m = \chi + k_B T \ln \left(\frac{N_C}{N_D - N_A} \right), \quad (2.25)$$

p-типті контакт болған кезде

$$\phi_m = \chi + E_g - k_B T \ln \left(\frac{N_C}{N_A - N_D} \right), \quad (2.26)$$

ішкі контакт болған кезде

$$\phi_m = \chi + k_B T \ln \left(\frac{N_C}{n_i} \right), \quad (2.27)$$

мұндағы ϕ_m – материалдың шығу жұмысы, T – жұмыс температурасы, χ – электронға ұқсастық, k_B – Больцман тұрақтысы, N_D – n-типті материалдың ұсақ донорлардың концентрациясы, N_C – өткізгіштік аймақтың тиімді күйлерінің тығыздығы, ал N_A – p-типті материалдың акцепторларының ұсақ концентрациясы.

Электрод кедергісі. Қуаттың төмендеуі және сапа коэффициенті. Жарық спектрінің көптеген толқын ұзындықтары арқылы өтуге және күн элементінің белсенді қабат материалына жетуге мүмкіндік беретін жоғары өткізгіштік коэффициенті бар электрод заряд тасымалдаушылардың генерациясын барынша арттырудың маңызды механизмін құрайды. Сондай-ақ, электродтар және олардың зарядтарды өткізу қабілеті туралы алаңдаушылық бар, бұл зарядтардың сыртқы тізбектерге таралмас бұрын металл контактісін орнату үшін жол ашуы керек. Сонымен қатар, электродтың өткізгіштік коэффициентін зерттеу үшін зерттеуші ең алдымен электродтарды салыстыру үшін стандартты метрика болып табылатын электродқа төзімді бетті зерттеуі керек. Кедергіні келесі (2.28) берілген жолмен көрсетуге болады.

$$R_{resis} = \rho \frac{l}{wt} = R_S \frac{l}{w}, \quad (2.28)$$

мұндағы t – қалыңдықты, l – ұзындықты, w – енін белгілейді R_S беттік кедергісін келесі (2.29) түрде көрсетуге болады:

$$R_S = \frac{\rho}{l}, \quad (2.29)$$

мұндағы ρ – меншікті электр кедергісі.

Жоғары беттік кедергісі құрылғыда R_S жоғары тізбектік кедергіге әкеледі, бұл шығыс қуатын төмендетеді және келесі (2.30) өрнекпен анықталады:

$$P_{loss} = I^2 * R_S \quad (2.30)$$

Бұл формадағы қуаттың азаюы үлкен мәнге ие болады, өйткені, электродтар немесе құрылғы арқылы шығатын зарядтың ұзындығы ұзарады. Алайда, әр түрлі төсеніш материалдарын, белсенді және аралық қабаттарды және үлгідегі мөлдір электродты ескере отырып, үйлесімділікті сақтау беттік кедергіні азайтуға және өткізу коэффициентін арттыруға бірдей әсер етуі мүмкін.

(2.31) теңдеуде көрсетілгендей, бұлар бәсекелес қасиеттер болып табылады. Мысалы, FTO, ITO және AZO сияқты мөлдір және өткізгіш тотықтардың қалыңдығы жоғарылағанда беттік кедергі, сондай-ақ, өткізу коэффициенті төмендейді. Осылайша, электродтарды салыстыру кезінде қолданатын осы айнымалы мәндерді біріктіру орынды болады. Сапа көрсеткіші (СК) – беттің кедергісін анықтауға қатысты мәселелерде ең жиі қолданылатын шама.

$$СК = \frac{T^{10}}{R_S}, \quad (2.31)$$

мұндағы T – орташа өткізу коэффициенті, R_S – беттік кедергі.

Құрылғымен байланысты тиісті толқын ұзындықтарымен көрсетілетін диапазондарда T ескерілуі керек. Ол әдетте 400-ден 700 нм-ге дейінгі диапазондағы көрінетін аймақта электромагниттік спектр ретінде пайда болады.

СК тек күн элементінің сапасының бағасын тек жуықтап беретінін айта кеткен жөн. Хаакке анықтамасы негізінде СК жуықтауларын $T=0,9$ кезінде бағалауға болады. Дегенмен, қолдану ерекшеліктері Хаакке жуықтауын жоғары немесе төмен деп қарастыруы мүмкін, өйткені, ол бет кедергісімен салыстырғанда өткізу коэффициентіне қатысты. Осылайша, бұл сипаттамалар құрылғының геометриясына және оның жалпы ауданына байланысты салыстырмалы маңыздылыққа ие. Дегенмен, Хааккенің СК есебінде екеуінің біреуі де ескерілмейді. Бұған қоса, жұқа қабықшалары бар, бірақ СК жоқ органикалық құрылғыларда интерференциялық әсерлердің және оптикалық резонатордың маңыздылығы болуы мүмкін. Әсерді тексеру үшін қолданбаларды коммерцияландыру үшін қосымша зерттеулер жүргізу қажет.

Ақаулардың әртүрлі деңгейлерін толтыру ықтималдығын есептеу үшін (2.32) өрнегі арқылы үзіліссіздікті көрсету керек:

$$\frac{\partial N_s}{\partial t} = U_n^{s-1/2} - U_n^{s+1/2} - U_p^{s-1/2} + U_p^{s+1/2}, \quad (2.32)$$

мұндағы N_s – s күйіндегі ақау тығыздығы, $U_n^{s+1/2}$ мен $U_p^{s+1/2}$ – электрондар мен кемтіктерді қармау жылдамдығының қосындысы, $U_n^{s-1/2}$ мен $U_p^{s-1/2}$ – электрондар мен кемтіктерді қармау жылдамдығының айырмасы.

Бұл өрнек ең теріс және оң зарядталған күйлер үшін орындалмайды, мысалы, $s=0$ үшін оны (2.33) өрнегіне алмастыру керек:

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = -U_n^{1/2} + U_p^{1/2}, \quad (2.33)$$

мұндағы N_0 – $s=0$ күйіндегі ақау тығыздығы, $U_n^{1/2}$ мен $U_p^{1/2}$ – электрондар мен кемтіктерді қармау жылдамдығы.

(2.32), (2.33) өрнектері $N+1$ белгісіз N_s айнымалыларына қатысты N тәуелсіз теңдеулеріне әкеледі. Соңғы шарт негізінде әртүрлі күйлердегі барлық ақау тығыздықтарының қосындысы N_t ақауларының жалпы тығыздығына тең болуы керек. Егер (2.32) өрнекке кіретін уақыт туындыларының мәндері белгілі болса, бұл жүйені шешуге болады. Өкінішке орай, зарядтау күйлерінің бірі әдетте басқаларына үстемдік ететіндіктен, бұл жүйе сандық тұрғыдан тұрақсыз және екі бірдей санды алып тастаудан аулақ болу керек.

Тұрақты күйді талдау. Стационарлық режимде уақыт бойынша туындылар нөлге айналады. (2.32), (2.33) теңдеулер кейін (2.34) теңдеуге ауысады:

$$\forall s : U_n^{s+\frac{1}{2}} = U_p^{s+\frac{1}{2}} = U^{s+\frac{1}{2}} \quad (2.34)$$

Сах және Шокли бұл жүйенің шешімін көрсетті, ол f бірге (2.35) өрнегінде, (2.36) өрнегінде анықталды:

$$N_s = N_t \frac{f_s}{1 + \sum f_s}, \quad (2.35)$$

$$\begin{cases} f_0 = 1 \\ f_s = \prod_{x=0}^{s-1} \frac{nc_n^{x+1/2} + e_p^{x+1/2}}{pc_n^{x+1/2} + e_n^{x+1/2}}, \end{cases} \quad (2.36)$$

мұндағы N_t – ақаулар тығыздығы, c_n – электрондарды қармау тұрақтылары, e_n – электрондарды шығарудың орташа ықтималдығы, e_p – кемтік эмиссиясының орташа ықтималдығы, e – өткізгіштік аймағындағы электрондар тығыздығы, p – валенттік аймағындағы кемтіктердің тығыздығы.

Стационарлық рекомбинация (2.37) өрнек арқылы беріледі:

$$U^{s+\frac{1}{2}} = (N_s + N_{s+1}) \frac{npc_n^{s+1/2} c_p^{s+1/2} - e_n^{s+1/2} e_p^{s+1/2}}{nc_n^{s+1/2} + pc_p^{s+1/2} + e_n^{s+1/2} + e_p^{s+1/2}}, \quad (2.37)$$

мұндағы N_s – s күйіндегі ақаулар тығыздығы, c_n мен c_p – электрондар мен кемтіктерді қармау тұрақтылары, e_n – электрондарды шығарудың орташа ықтималдығы, e_p – кемтіктер эмиссиясының орташа ықтималдығы.

(2.37) өрнек SCAPS-та қолданылатын айнымалылармен анықталғанда, сандық дәлсіздіктер болмайды және тұрақты шешім алынады [161].

Шағын сигналдарды талдау. Күн элементінің құрылымының өткізгіштігін модельдеу үшін тұрақты жұмыс нүктесінің айналасындағы әлсіз сигналды талдау SCAP-та орындалады [161]. Бұл \tilde{N}_s толтыру ықтималдығының шағын сигналдарының мәндері мен $\tilde{U}_n^{s+1/2}$ және $\tilde{U}_p^{s+1/2}$ алынған электрондар мен кемтіктерді қамтау жылдамдықтары (2.38) мен (2.39) өрнектері үшін керек:

$$\tilde{U}_n^{s+1/2} = n c_n^{s+1/2} \tilde{N}_s - e_n^{s+\frac{1}{2}} \tilde{N}_{s+1} + c_n^{s+1/2} N_s^{DC} \tilde{n}, \quad (2.38)$$

$$\tilde{U}_p^{s+1/2} = p c_p^{s+1/2} \tilde{N}_{s+1} - e_p^{s+\frac{1}{2}} \tilde{N}_{s+1} + c_p^{s+1/2} N_{s+1}^{DC} \tilde{p}, \quad (2.39)$$

мұндағы \tilde{N}_s – s күйіндегі толтыру ықтималдығы сигналдарының шағын мәндері, N_s^{DC} - стационарлық күйдегі зарядтың тығыздығы, \tilde{n} мен \tilde{p} – шағын тасымалдаушы еркін сигналдардың тығыздығы.

(2.32), (2.33) өрнектерінде көрсетілген жүйе қайтадан шешілуі керек, бірақ рекомбинация жылдамдығын олардың шағын сигналдық нұсқаларымен және заряд күйлерінің нөлге тең барлық шағын сигналдық тығыздықтарының қосындысымен алмастыру керек. Уақыт туындылары енді нөлге тең емес, бірақ $j\omega \overline{N}_s$ тең. Өкінішке орай, қорытқы жүйені Сах пен Шокли стационарлық режимде жүйені шешкендей шешу мүмкін емес және LU ыдырауын қолдануымен жүйенің тікелей шешімі сандық тұрғыдан жеткіліксіз. Сондықтан SCAPS бағдарламасында орындалатын жүйені шешудің келесі сандық дәл әдісі ұсынылады. (2.32), (2.33) өрнектеріндегі әлсіз сигналдың эквиваленттерін (2.40) өрнекте берілгендей қайта көрсетуге болады:

$$\tilde{U}_n^{s+1/2} - \tilde{U}_p^{s+\frac{1}{2}} = -j\omega \sum_{x=0}^s \tilde{N}_x \quad (2.40)$$

мұндағы $j\omega$ - уақыт туындылары, \tilde{N}_x – толтыру ықтималдығы сигналдарының шағын мәндері.

(2.38) және (2.39) өрнектерімен бірге N_{s+1} - ді (2.41) рекурсивті өрнек түрінде көрсетуге болады. $c_0=1$ және $d_0=0$ кезіндегі коэффициенттер (2.42), (2.43), (2.44), (2.45), (2.46) өрнектерінде берілген.

$$\tilde{N}_{s+1} = \sum_{x=0}^s a_x \tilde{N}_x + b_s = c_{s+1} \tilde{N}_0 + d_{s+1} \quad (2.41)$$

$$a_{x \neq s} = \frac{j\omega}{p c_p^{x+1/2} + e_n^{x+1/2}} \quad (2.42)$$

$$a_{x=s} = \frac{j\omega + (n c_n^{x+1/2} + e_p^{x+1/2})}{p c_p^{x+1/2} + e_n^{x+1/2}} \quad (2.43)$$

$$b_s = \frac{N_s^{DC} c_n^{s+1/2} \tilde{n} - N_{s+1}^{DC} c_p^{s+1/2} \tilde{p}}{p c_p^{x+1/2} + e_n^{x+1/2}} \quad (2.44)$$

$$c_{s+1} = \sum_{x=0}^s a_x c_x \quad (2.45)$$

$$d_{s+1} = \sum_{x=0}^s a_x d_x + b_s \quad (2.46)$$

мұндағы a_x, c_x, d_x - коэффициенттер.

Нөлге тең шағын сигналдардың барлық ақау тығыздықтарының қосындысының өрнегі (2.47) қарапайым және сандық дәл өрнекке әкеледі:

$$\tilde{N}_s = N_t \frac{\sum_{x=0}^H (c_x d_s - c_s d_x)}{\sum_{x=0}^H c_x} \quad (2.47)$$

Бірінші (2.41) өрнекті (2.38) және (2.39) өрнектеріне ауыстыра отырып, шағын сигналдардың рекомбинация жылдамдығы да нақты сандық түрде есептелінеді.

2.3 Сандық талдауда зерттелінетін құрылымдардың негізгі сипаттамалары

Күн элементінің вольт-амперлік сипаттамасы – жарық әсерінен катодтың шығаратын электрондар ағынынан пайда болатын фототоктың тәуелділігі. Фотоэлементті жарықпен жарықтандырғанда вольт-амперлік сипаттама төртінші координаталық ширекке ауысады. Жарықтандыру кезіндегі фотоэлементтің вольт-амперлік сипаттамасының теңдеуі келесідей болады:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L, \quad (2.48)$$

мұндағы I_L – жарық тогы, n – идеалдылық коэффициенті, V – кернеу, q – электрон заряды, E – p - n ауысуының абсолютті температурасы, k – Больцман тұрақтысы.

Қысқа тұйықталу тогы - кернеу нөлге тең болған кезде күн элементі арқылы өтетін ток. Қысқа тұйықталу тогы p - n ауысу аймағындағы электрон-кемтік жұптарының генерациясы мен бөлінуіне тәуелді. Сондықтан қысқа тұйықталу тогы келесі параметрлерге байланысты болады: күн элементінің ауданы, фотоэлементке түсетін фотондар саны, түсетін сәулелену спектрі, күн элементінің оптикалық жоғалуы (жарықтың шағылуы және жұтылуы), электронды-кемтік жұптарының бөліну ықтималдылығы.

Бос жүріс кернеуі – нөлдік ток кезінде пайда болатын максимал кернеу. (2.48) теңдеуіне $I = 0$ қойсақ, онда

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right). \quad (2.49)$$

(2.49) теңдеуден бос жүріс кернеуі фотоэлементтің жарық тогына және заряд тасымалдаушылардың рекомбинациясына байланысты күн элементінің қанығу тогына тәуелді екенін көруге болады. Сондықтан бос жүріс кернеуі жартылайөткізгішті құрылғыдағы рекомбинацияны сипаттайды.

Күн элементінің толтыру коэффициенті (FF) вольт-амперлік қисықтың квадраттық өлшемі болып табылады және келесі түрде беріледі:

$$FF = \frac{I_{MP} \cdot V_{MP}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (2.50)$$

мұндағы I_{MP} – максимал ток, V_{MP} – максимал кернеу, I_{SC} – қысқа тұйықталу тогы, V_{OC} – бос жүріс кернеуі.

Егер (2.48) және (2.49) теңдеулерін (2.50) теңдеуіне түрлендіргенде, онда FF п идеал коэффициентіне тәуелді екені анықталады. Идеал коэффициентінің мәні p - n ауысуының сапасына байланысты және күн элементіндегі рекомбинация түрін көрсетеді. Идеал коэффициенті 1-ден 2-ге дейінгі мәндерді қабылдауы мүмкін.

Күн элементінің тиімділігі күн элементінің шығыс қуатының түсетін күн сәулесінің қуатына қатынасы арқылы анықталады. Фотоэлементтің максимал қуаты келесі түрде өрнектеледі:

$$P_{max} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2.51)$$

мұндағы I_{SC} – қысқа тұйықталу тогы, V_{OC} – бос жүріс кернеуі, FF – толтыру коэффициенті, P_{in} – кіріс қуаты.

Фотоэлементтің қуаты толтыру коэффициенті, бос жүріс кернеуі және қысқа тұйықталу тогы сияқты параметрлерге тәуелді болғандықтан, бұл параметрлер фотоэлементтің негізгі сипаттаушы параметрлері болып табылады.

Күн элементінің кванттық тиімділігін өлшеу әдісі (тұрақты электронды-кемтік токқа айналдырылған генерацияланған тасымалдаушылар санының күн элементінің бетіне түсетін жарық фотондарының санына қатынасы) келесідей болады: Үлгі өлшеу үстеліне қойылады, өлшеу үстелі зерттелетін үлгіге ток күшін өлшеуге арналған металл контактілерін келтіруге мүмкіндік береді. Контактілер қосылғаннан кейін үлгі зерттелетін материалдың электромагниттік толқындарының жұтылу диапазонын қамтитын әртүрлі толқын ұзындығы бар монохроматты жарықпен жарықтандырылады. Электромагниттік толқындар күн элементіне түскенде сыртқы желіге енгеннен кейін анықталатын электронды-кемтік жұптары пайда болады. Содан кейін кванттық тиімділік есептеледі. Кванттық тиімділікті өлшеу кезіндегі жарық сәулесінің өлшемі шамамен 5 мм^2 болады. Өлшеу кезінде сәуле күн элементінің жанасу жолдары арасындағы көлеңкеленбеген бөлігіне орналастырылады. Кванттық тиімділіктің мәні 300 нм -ден 1100 нм -ге дейінгі түскен сәуленің толқын ұзындықтарында өлшенді. Кванттық тиімділік үлгіге түсетін жарық мөлшерінің үлгімен әрекеттесетін жарық мөлшеріне қатынасын анықтайды. Ішкі кванттық тиімділік үлгіге түсетін фотондардың генерацияланған электронды-кемтік жұптарының санына қатынасын көрсетеді. Идеал күн элементтерінің кванттық тиімділігі шаршы пішінге ие, бірақ, нақты күн элементтері үшін ол рекомбинация әсерінен бұрмаланған болады.

2.4 Күн элементінің оңтайландыру параметрлері

Перовскитті күн элементінің тиімділік шегін оңтайландыру және оны табу үшін компьютерлік модельдеу қолданылды. Жаңадан алынған компьютерлік модельдің сәйкестігін тексеру үшін $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ негізіндегі жалпы күн элементінің құрылымы қолданылғанын атап өткен жөн. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ негізіндегі күн элементінің параметрлері 2.1-кестеде көрсетілген.

2.1 кесте – Перовскитті күн элементінің параметрлері

Параметрлер	FTO	TiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	CH ₃ NH ₃ SnI ₃	Spiro-OMETAD
Қалыңдығы (нм)	500*	30*	300-1300*	300-1300*	350*
Тыйым салынатын аймақ ені (эВ)	3.5	3.2	1.58	1.3	3
Электронға ұқсастық (эВ)	4.0	3.9	3.9	4.2	2.45
Диэлектрлік өтімділік	9	32	10	8.2	3
СВ тиімді күйлер тығыздығы (см ⁻³)	2.20×10 ¹⁸	1 × 10 ¹⁹	2.20×10 ¹⁸	1×10 ¹⁸	2.20×10 ¹⁸
VB тиімді күйлер тығыздығы (см ⁻³)	1.80×10 ¹⁹	1 × 10 ¹⁹	1 × 10 ¹⁹	1 × 10 ¹⁸	1.80×10 ¹⁹
Электронның жылулық жылдамдығы (см/с)	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
Кемтіктің жылулық жылдамдығы (см/с)	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
Электрон қозғалғыштығы (см ² /В·с)	20	20	2.2	1.6	2×10 ⁻⁴
Кемтік қозғалғыштығы (см ² /В·с)	10	10	2.2	1.6	2×10 ⁻⁴
Ұсақ донор тығыздығы N _D (см ⁻³)	1.00×10 ¹⁹	10 ¹⁷	1.00×10 ¹³	0	0
Ұсақ акцептор тығыздығы N _A (см ⁻³)	0	0	1.00×10 ¹³	1×10 ¹⁴	2×10 ¹⁸
Әдебиеттер	[162]	[163]	[164]	[165]	[166]

* осы зерттеу жұмысында.

Компьютерлік модельдің сәйкестігін тексергеннен кейін әртүрлі күн элементтері модельденді. Осылайша, тиімділік шегін іздеу және оңтайландыру

үшін модельденген күн элементтерінің параметрлері жарияланған әдебиеттерден алынды және 2.2-кестеде ұсынылды [164,167-177].

2.2 кесте – Перовскитті күн элементтерінің жаңғыртылған параметрлері

Параметрлер	FTO	TiO ₂	CH ₃ NH ₃ SnI ₃	Spiro-OMETAD	PEDOT:PSS	Cu ₂ O
Қалыңдығы (нм)	500	50*	300-1300*	50*	50*	50*
Тыйым салынатын аймақ ені (эВ)	3.5	3.2	1.3	3.06	1.80	2.17
Электронға ұқсастық (эВ)	4.0	4.26	4.17	2.05	3.40	3.2
Диэлектрлік өтімділік	9	9	8.2	3	18.00	7.1
СВ тиімді күйлер тығыздығы (см ⁻³)	2.20×10 ¹⁸	2.20 × 10 ¹⁸	1×10 ¹⁸	2.20×10 ¹⁸	2.20 × 10 ¹⁸	2.00 × 10 ¹⁷
VB тиімді күйлер тығыздығы (см ⁻³)	1.80×10 ¹⁹	1.80 × 10 ¹⁹	1 × 10 ¹⁸	1.80×10 ¹⁹	1.80×10 ¹⁹	1.10×10 ¹⁹
Электронның жылулық жылдамдығы (см/с)	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
Кемтіктің жылулық жылдамдығы (см/с)	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
Электрон қозғалғыштығы (см ² /В·с)	20	20	1.6	2.00×10 ⁻⁴	4.50 × 10 ⁻²	200
Кемтік қозғалғыштығы (см ² /В·с)	10	10	1.6	2.00×10 ⁻⁴	4.50 × 10 ⁻²	80
Ұсақ донор тығыздығы N _D (см ⁻³)	2.00×10 ¹⁹	10 ¹⁸	0	0	0	0
Ұсақ акцептор тығыздығы N _A (см ⁻³)	0	0	1.00×10 ¹⁴	1.00×10 ¹⁸	1.00×10 ²⁰	1.00×10 ¹⁸
Әдебиеттер	[167]	[170-172]	[171,173]	[174-176]	[168,177]	[164,169]

* осы зерттеу жұмысында.

2.5 Ұсынылған үлгінің сәйкестігін тексеру

Модельдің сәйкестігіне баға беру модельдеу процесінің маңызды қадамы болып табылады, себебі ол модель болжамдарының дәлдігі мен дұрыстығының деңгейлерін көрсетеді. Бұл – алынған үлгіге сенімділікті арттыру немесе балама үлгілерді таңдау мүмкіндігін арттыру үшін маңызды қадам. Форрестер

математикалық модельдің дұрыстығын оның белгілі бір мақсатқа жарамдылығымен бағалау керектігін атап көрсетеді, бұл оның жарамды және сенімді үлгі екенін және одан күткен нәтижені орындайтынын анықтау үшін үлгіні бағалау қажет екендігін білдіреді [178].

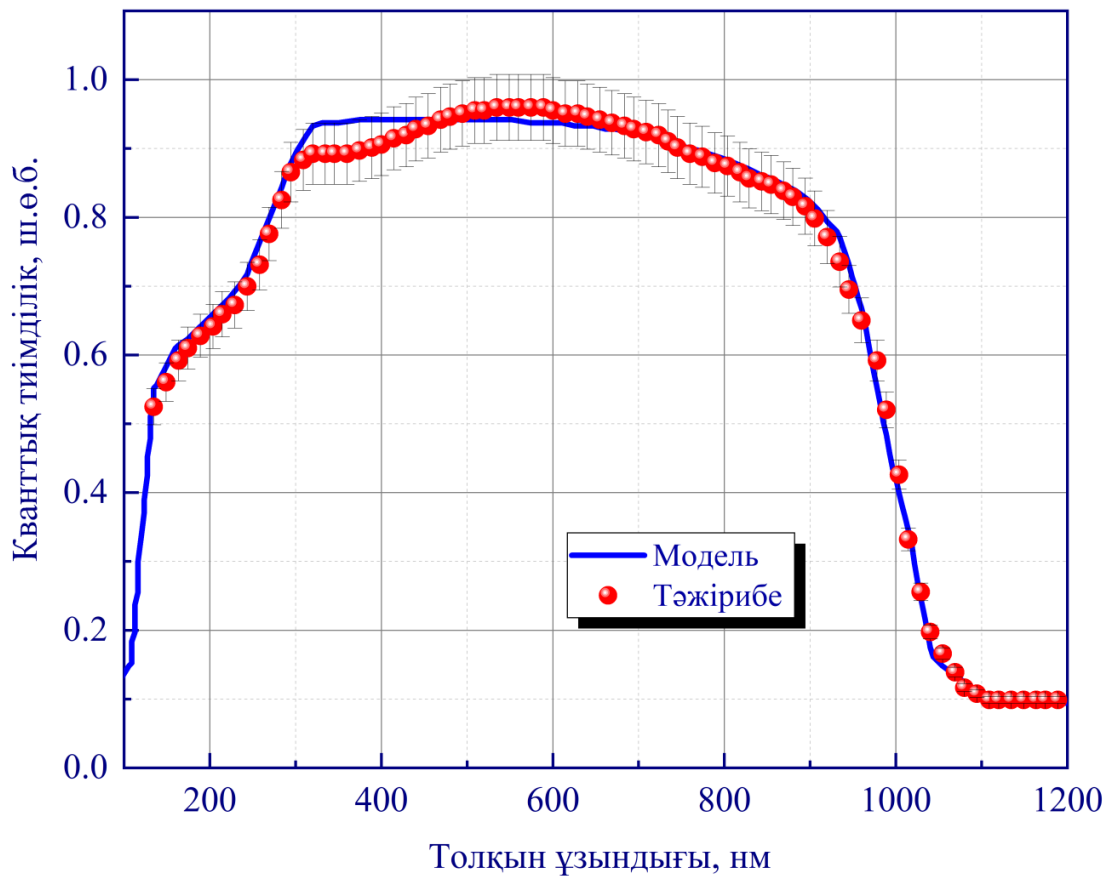
Сандық модельдің жалпы түсінігі – модель түпнұсқасының орынбасары, бұл оның белгілі бір шарттарда кейбір қасиеттерін зерттеуге мүмкіндік береді. Бұл анықтама модельдің мақсатын ғана емес, сонымен қатар оның анық шектеулі мүмкіндіктерінің зерттеу мақсаттарымен шектелетінін көрсетеді. Сандық модельдің ерекшелігі олардың көмегімен кез келген нәтижелерді алу есептеулермен байланысты, яғни есептеу тәжірибелерінен нәтижелер алу болып табылады. Өз кезегінде, есептеу тәжірибесі – зерттеудің белгілі бір жағдайы үшін сандық модельді қолдану арқылы нәтижелерді алу. Сонымен сандық модельдің сәйкестігі – бұл есептеу тәжірибесінің нәтижелерінің нақты объектінің әрекетіне сәйкестігі. Сандық модельдің сәйкестігін тексеру үшін нақты жағдайларда түпнұсқаның әрекетінің нақты белгілі жағдайын жаңғыртатын бақылау-есептеу тәжірибесі қолданылады [179].

Өлшенетін шамалармен, параметрлермен сипатталатын техникалық жүйелер мен процестер үшін үлгінің түпнұсқаға сәйкестігін (сәйкестігін тексеру, верификациялау) тексеру кезінде үлгі мен түпнұсқаның сәйкес параметрлерін бірдей шарттарда салыстыру қажет. Бұл сәйкестікті бағалаудың қандай критерийлері (немесе сәйкессіздік, қателік) түпнұсқаның орынбасары сандық модельді анықтауды ұсынады. Сандық модель түпнұсқаның әрекетін сипаттайтын сандық деректер және функционалдық тәуелділіктер түріндегі ақпаратты алу құралы болуы керек.

Осылайша перовскитті күн элементінің ұяшығын жанарту алдында компьютерлік модельдің сәйкестігін тексеру жүргізілді, яғни алынған сандық деректермен тәжірибелік деректер салыстырылды. Салыстыру параметрі күн элементінің кванттық тиімділігі болды. Бұл жұмыста алынған сандық деректер тәжірибелік деректермен салыстырылды және 2.4-суретте көрсетіледі [180].

2.4-суретте 520–800 нм диапазонында тәжірибелік деректер мен модельдеу деректері арасында кішкене сәйкессіздік бар. Бұл оптикалық кедергіге байланысты, оның әсері модельде әлі де ескерілмеген. Мысалы, үстіңгі контактідегі шағылысу коэффициенті толқын ұзындығына байланысты, ал бұл модельдеуде үстіңгі контактідегі шағылу жылдамдығы тұрақты және барлық модельдеуде алынған толқын ұзындықтары үшін 4%-ға тең деп қабылданады. Сәйкесінше, тәжірибелік деректер мен модельдеу көмегімен алынған сандық нәтижелердің арасындағы айырмашылық ~8%-дан аспайды, яғни орташа квадратты болжау қателігі мен сандық модельдің дәлдігі норма бойынша шекте орналасқан, ал алынған сандық модель сәйкес болып саналады.

Күн элементтерінің үлгілерін жасау және сынау кезінде оларға верификациялау жүргізілді. Модельдеу нәтижелерін талдау күн элементтерінің сипаттамалары қолданыстағы теориялық деректерге және өзге зерттеушілердің нәтижелеріне сәйкес келетінін көрсетті [181–185].



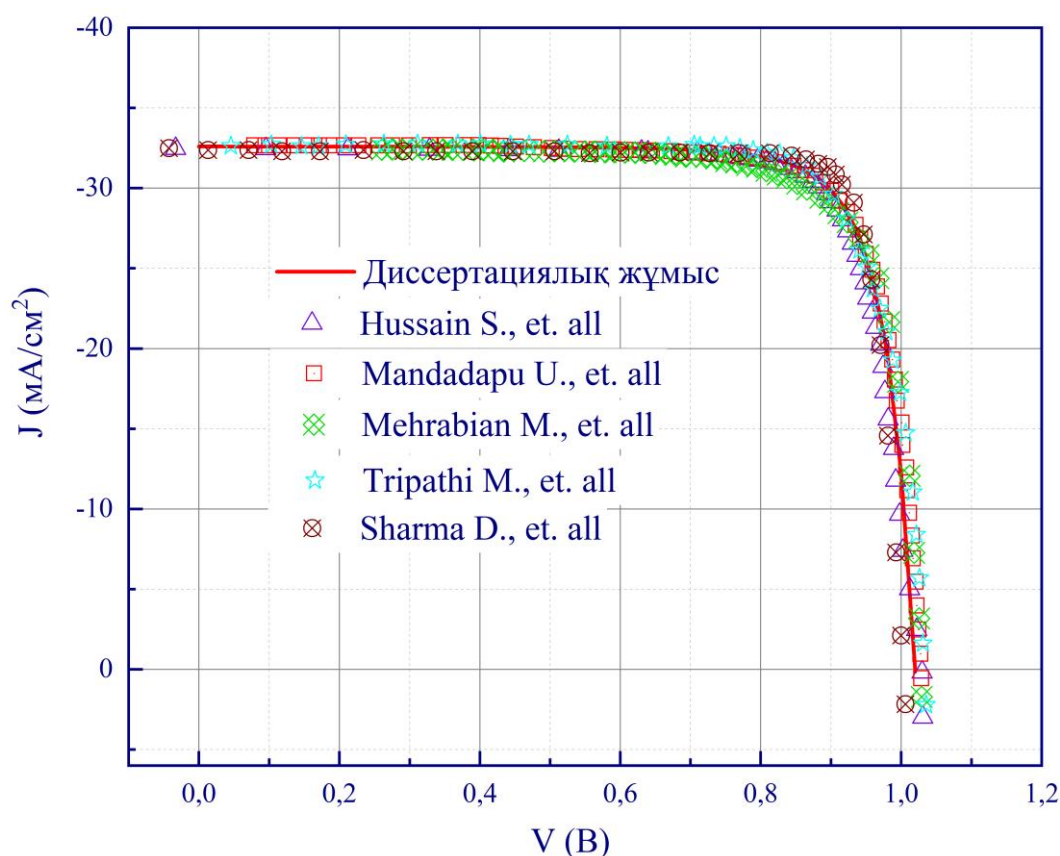
Қызыл нүктелер – тәжірибелік өлшемдер, ал көк сызық – жақсы сәйкестікті көрсететін модельденген қисық

2.4 сурет – Перовскитті күн элементінің кванттық тиімділігі бойынша тәжірибелік және сандық мәліметтерді салыстыру

Салыстыру функциясы ретінде вольт-амперлік сипаттама таңдалды, ол токтың кернеуге тәуелділігін көрсетеді және күн элементінің негізгі көрсеткіштерінің бірі болып табылады. Сандық деректердің ток-кернеу сипаттамасын теориялық деректермен және басқа зерттеушілердің нәтижелерімен салыстыратын график 2.5-суретте көрсетілген.

Қолданыстағы тәжірибелік мәндер үшін күн элементінің сандық моделінің дәлдігі бағаланды. Модельдеудің кіріс деректерінің өлшеу қателігі ескерілген модельдің болжамды дәлдігі 3 %-ды құрайды.

Тиісінше, әзірленген модель сәйкестік, өнімділік, көрнекілік қасиеттеріне ие және күн элементінің сипаттамаларының өзгеруін жеткілікті дәлдікпен сипаттауға мүмкіндік береді, сондықтан осы зерттеудің мақсаттарына сәйкес келеді. Күн элементін модельдеу маңызды модельдеу факторларын есепке алу міндеттерін толығымен шешеді.



2.5 сурет – Перовскит күн элементінің сандық деректерінің вольт-амперлік сипаттамасының басқа зерттеушілердің нәтижелерімен салыстыру

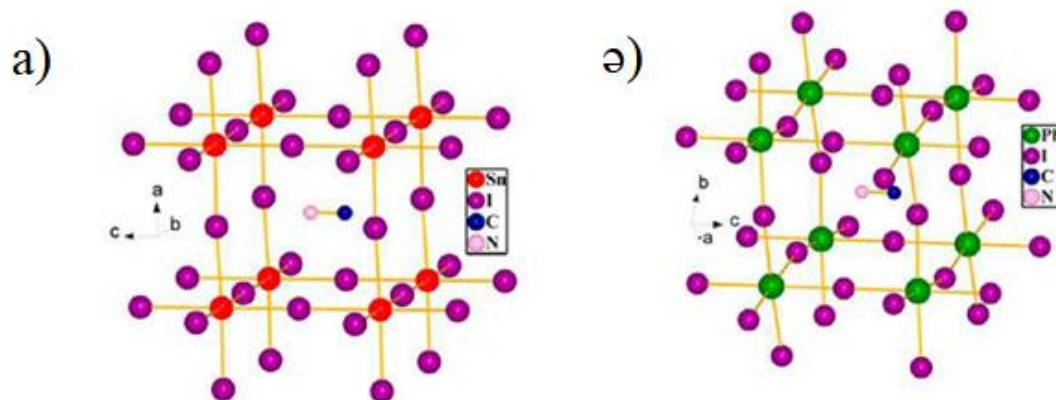
Осылайша ұсынылған сандық модельдің сәйкестігі тәжірибелік деректермен расталады және басқа зерттеушілердің нәтижелерімен жақсы сәйкестікті көрсетеді.

2.6 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі перовскитті күн элементтерінің өнімділігін сандық зерттеу

Типтік перовскит құрылымы ABX_3 ретінде белгіленеді, мұнда А бір валентті катион (яғни, цезий ионы, метиламмоний ионы, формамидин ионы); В - екі, үш немесе төрт валентті металл иондары (яғни Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} немесе Ti^{4+}); ал Х галогенид анионы (яғни Cl^- , Br^- , I^-). $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі перовскиттің орасан зор артықшылықтарына қарамастан, бүкіл әлем ғалымдары жасушалардың жалпы тиімділігіне нұқсан келтірмей, ұлы Pb басқа ұлы емес металл иондарымен алмастыруға тырысып жатыр. Осыған байланысты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ негізіндегі перовскиттердің тыйым салынған аймақ ені қолайлы, фотогальваникалық қасиеттері керемет, өндірістік құны төмен, өнімділігі жоғары болуы және қоршаған ортаға зиянсыздығы арқасында танымал болып жатыр.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі перовскиттер ұқсас тетрагональды құрылымға ие (2.6 сурет), бірақ, оптикалық қасиеттері әртүрлі, дегенмен $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) жұтылуы 1,2 (1,6) эВ-тен басталады.

Осылайша, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ осы салада қазіргі уақытқа дейін үстемдік етті, ал балама $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ фотоэлектрлік қолданбалар толық зерттелмеген, бірақ ол қысқартылған тыйым салынған аймақ ені мен ерекше электрондық қасиеттерді көрсетеді. Осылайша, қорғасынды (Pb) экологиялық таза қалайымен (Sn) ауыстыру перовскит негізіндегі фотоэлектрлік элементтерді кеңінен қолдануға ықпал етеді [186].

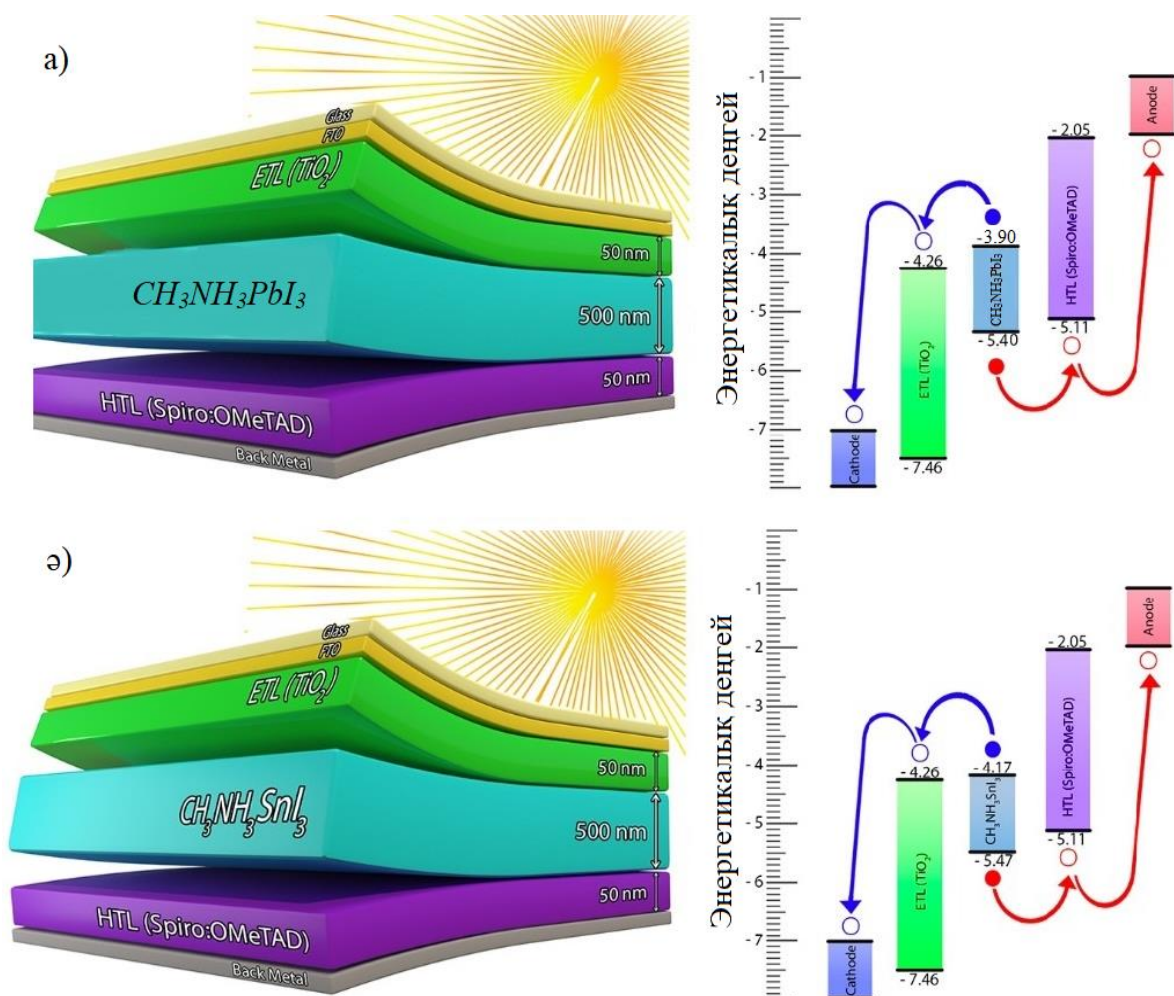


Түстер коды: Sn – қызыл, Pb – жасыл, I – күлгін, N – қызғылт, C – кара-көк

2.6 сурет –(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$, (ә) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ перовскитті кристалдық құрылымы

Сондықтан диссертацияның бұл бөлімінде жоғары тиімділікке қол жеткізу үшін SCAPS-1D бағдарламасын пайдалана отырып, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі перовскитті күн элементтері модельденді. Осыған байланысты екі түрлі құрылғы құрылымы қарастырылды: FTO/ TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Spiro-OMETAD (1 құрылым) және FTO/ TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ /Spiro-OMETAD (2 құрылым), сонымен бірге тиімділіктің шегін іздеу мен Шокли-Кайссер шегіне жақындау үшін перовскиттің жұтатын қабатының оңтайлы қалыңдығы таңдалды. Модельденген құрылғылардың конфигурациясы және сәйкес аймақ диаграммалары 2.7-суретте көрсетілген.

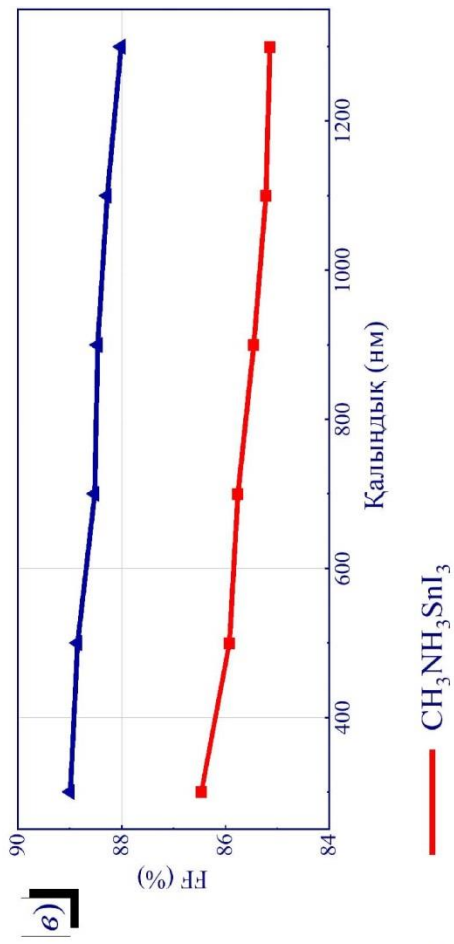
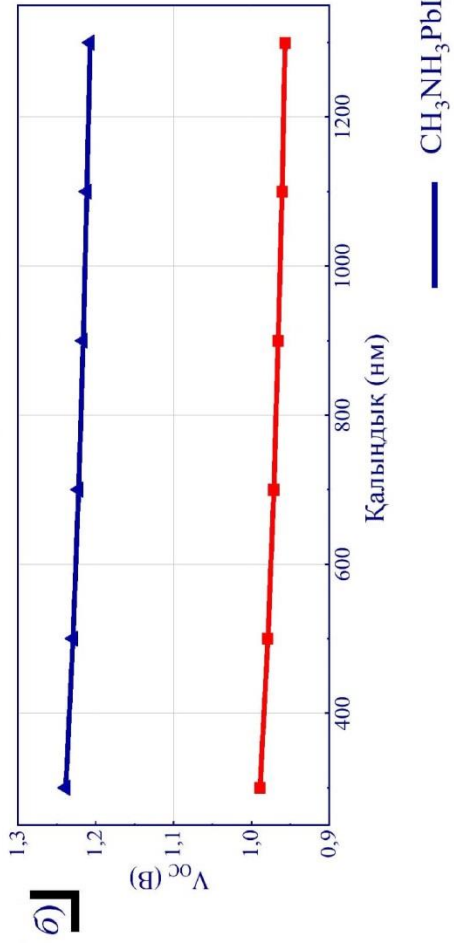
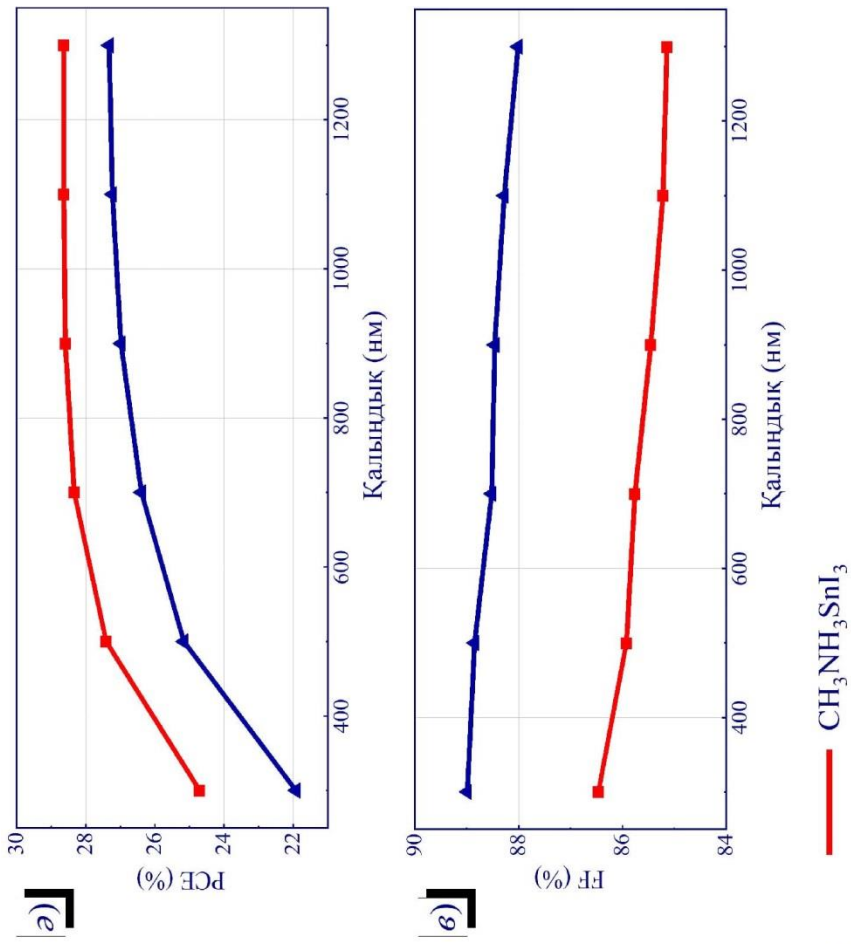
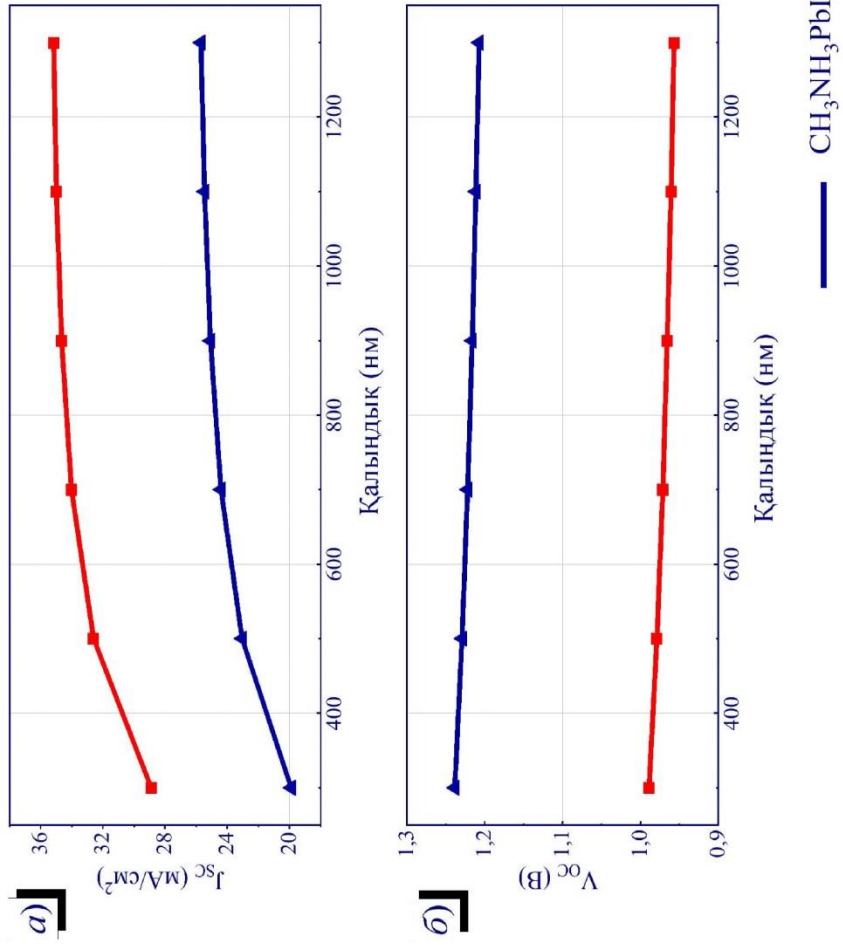
2.1-кестеде берілген қабаттардың параметрлерін пайдалана отырып, екі перовскиттің де жұту қабатының қалыңдығының жұмыс параметрлеріне, яғни J_{SC} , V_{OC} , FF және күн элементінің тиімділігіне әсері зерттелді. 2.8-суретте $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, (Pb) және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (Sn) перовскит қабаттарының қалыңдығының әртүрлі параметрлерге әсері көрсетілген. J_{SC} (2.8 (a)-сурет) мәні екі жағдайда да ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$), сәйкесінше, $25,71 \text{ mA/cm}^2$ және $35,17 \text{ mA/cm}^2$ қанығу мәніне дейін қалыңдықтың ұлғаюымен өсетінін көруге болады. Бұл жақсарту фотондарды көбірек жұтатын салыстырмалы түрде қалың белсенді қабатқа байланысты болады. Фотондардың көбірек жұтылуы белсенді қабатта электрон-кемтік жұптарының үлкен генерациясын тудырады. Осылайша, J_{SC} ең жақсы көрсеткіштерін экологиялық таза қалайы негізіндегі перовскитті күн элементінің ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$) құрылымы көрсетті.



(а) 1 құрылым, (ә) 2 құрылым

2.7 сурет – Ұсынылған перовскитті күн элементінің құрылымы мен энергетикалық деңгейінің теңесуінің сызбалық диаграммасы

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ перовскиттердің V_{OC} мәні үшін, сәйкесінше, 1,24 В-тан 1,21 В-қа дейін және 0,99 В-тан 0,96 В-қа дейін өзгереді және нәтижелері 2.8 (б)-суретте көрсетілген. Дегенмен, FF мәні $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ қабатында 300–1300 нм қалыңдық диапазонында 88,99%-дан 88,01%-ға дейін аздап төмендейді. Бұл перовскитті жұтатын қабаттағы ішкі рекомбинацияға байланысты болуы мүмкін. Дәл осындай көрсеткіштер $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі перовскитте байқалады, FF мәні 300-1300 нм диапазонындағы қалыңдықта 86,46% -дан 85,14% -ға дейін төмендейді және нәтижелері 2.8 (в) суретте көрсетілген. 2.8 (ә) суретте экологиялық таза $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ негізіндегі перовскит күн элементі үшін де, сонымен қатар $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі перовскитті күн элементі үшін де қалыңдықтың әсерінен тиімділіктің өзгерісі көрсетілген және қалыңдықтың 300 - 1300 нм дейін артқан аралығында тиімділік мәнінің 24,70%-дан 28,64%-ға және 21,92%-дан 27,32%-ға дейін айтарлықтай өсуі байқалады.



2.8 сурет – $CH_3NH_3PbI_3/CH_3NH_3SnI_3$ негізіндегі күн элементтерінің J_{sc} (а), PCE (ә), V_{oc} (б), FF (в) параметрлерінің жұту қабатының қалыңдығының өзгеруіне тәуелділігі [187]

Тиісінше, қалайы негізіндегі құрылғының ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$) өнімділігі жоғарыда ұсынылған құрылым үшін жақсы сипаттамаларды көрсетіп қана қоймайды, сонымен бірге мұндай қалайы негізіндегі перовскит күн элементі улы қорғасын ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) негізіндегі құрылғымен салыстырғанда экологиялық таза болады деп қорытынды жасауға болады. Осылайша, перовскитті күн элементінің құрылымын одан әрі модификациялау арқылы тиімділік шегін іздеу үшін қалайы негізіндегі перовскит ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$) қолданылатын болады.

Модельденген күн элементінің сенімділігін растау үшін басқа сәйкес жұмыстармен салыстыру жүргізілді, оның деректері 2.3-кестеде келтірілген. Алдыңғы зерттеулерде көрсетілген модельденген фотоэлементтердің тиімділігі мен басқа параметрлерін талдау осы жұмыста алынған зерттеу нәтижелерімен біріктіріліп, зерттеу жұмысында пайдаланылған модель сенімді деген қорытындыға әкеледі. [169,188–190] жұмыстарды талдай отырып, жұтқыш қабатының қалыңдығының өзгеруіне, атап айтқанда, жұтқыш қабаттың қалыңдығының ұлғаюына байланысты перовскит элементінің тиімділігі артады, сондай-ақ, FF төмендеу процесі байқалады. Мұны жұтқыш қабаттың қалыңдығы ұлғайған жағдайда электрон-кемтік жұптарының көп санының генерациялануына байланысты энергияның жұтылуы да жоғарылайтындығымен түсіндіруге болады. Негізінен FF төмендеуі перовскиттегі ішкі рекомбинацияға байланысты, яғни ол заряд тасымалдаушылардың (электрондар мен кемтіктердің) қысқа өмір сүруіне байланысты, бұл перовскит күн элементінде өткізгіштік аймағын құрудың қысқа уақытына әкеледі [191].

2.3 кесте – Түрлі құрылғы құрылымдарымен модельденген қалайы негізіндегі перовскитті күн элементтерінің өнімділігін салыстыру

Құрылым	Жұтқыш қабатының оңтайландырылған қалыңдығы (нм)	V_{oc} , В	J_{sc} , mA/cm^2	FF, %	PCE, %	Әдеб.
TCO// TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ /Spiro-OMETAD/Anode	350	0.67	17.60	44.2 0	5.15	[188]
FTO/ TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ / Spiro-OMeTAD/Au	350	0.67	16.99	47.6 7	5.42	[189]
FTO/ TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ / Spiro-OMeTAD/Au	1000	0.91	32.47	65.8 2	19.51	[169]
FTO/ TiO_2 /FASnI ₃ /Spiro-OMETAD/Au	2000	1.81	31.20	33.7 2	19.08	[190]
FTO/ TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ /Spiro-OMETAD/Au	1100	0.96	34.99	85.2 2	26.34	Осы жұмыс

2.7 J_{sc} , V_{oc} , FF, PCE параметрлеріне $CH_3NH_3SnI_3$ жұту қабатындағы ақаулардың әсері

Перовскитті күн элементінің тиімділігі мен тұрақтылық шегін табу үшін ақаулардың көлемдік тығыздығының $CH_3NH_3SnI_3$ жұту қабатына әсеріне сандық зерттеу жүргізілді. Осылайша, фотоэлектрлік құрылғыларда белсенді және тасымалдау қабаттары арасындағы идеал емес байланысқа тәуелді зарядты алу үшін кедергілер бар. Бұл кедергілер зарядтың өздігінен тасымалдануын болдырмайтын фазааралық энергияның теңестірілуін шектейді, бұл жалпы алғанда күн элементінің өнімділігінің төмендеуіне әкеледі. Қолайлы шығу жұмысы бар тасымалдау қабаттарын таңдау донорлық және акцепторлық байланыстардың энергетикалық деңгейлерінің сәйкестігіне ықпал етеді, бұл зарядты тасымалдауға және тұрақтылыққа әкеледі. Осылайша, фазааралық қабаттардың шекарасында зарядтардың рекомбинациясын болдырмау үшін тасымалдау қабаттары іріктеліп таңдалуы керек.

Жоғары тиімділікті қамтамасыз ету үшін перовскит негізіндегі күн элементтерінде жиі қолданылатын және перспективті әртүрлі HTL қабаттары таңдалды. HTL ретінде таңдалған бірінші материал Spiro-OMeTAD болды, ол жақсы өнімділікті көрсетеді және перовскиттердің әртүрлі түрлерімен тандемде ең көп таралған материал болып табылады. HTL үшін екінші материал ретінде PEDOT:PSS таңдалды. PEDOT:PSS ерітіндіде оңай өңделетін және қолайлы шығу жұмысы бар (шамамен 5,1 эВ), сонымен қатар жоғары өткізгіштікке, жоғары механикалық қасиеттерге ие өткізгіш полимер болып табылады. HTL қабатының тиімділікке әсерін зерттеуге таңдалған соңғы материал Cu_2O болды. Cu_2O тар тыйым салынған аймақ ені мен жоғары кемтіктердің қозғалғыштығы бар *p*-типті жартылай өткізгіш, бұл оны HTL үшін перспективті материал етеді.

Модельденген перовскитті күн элементінде пайдаланылған қабаттардың параметрлері 2.2-кестеде берілген. Модельденген күн элементінің конфигурациясы 2.9-суретте көрсетілген және HTL қабатының өзгеруімен үш негізгі құрылымнан тұрады (А, Ә қосымшасы):

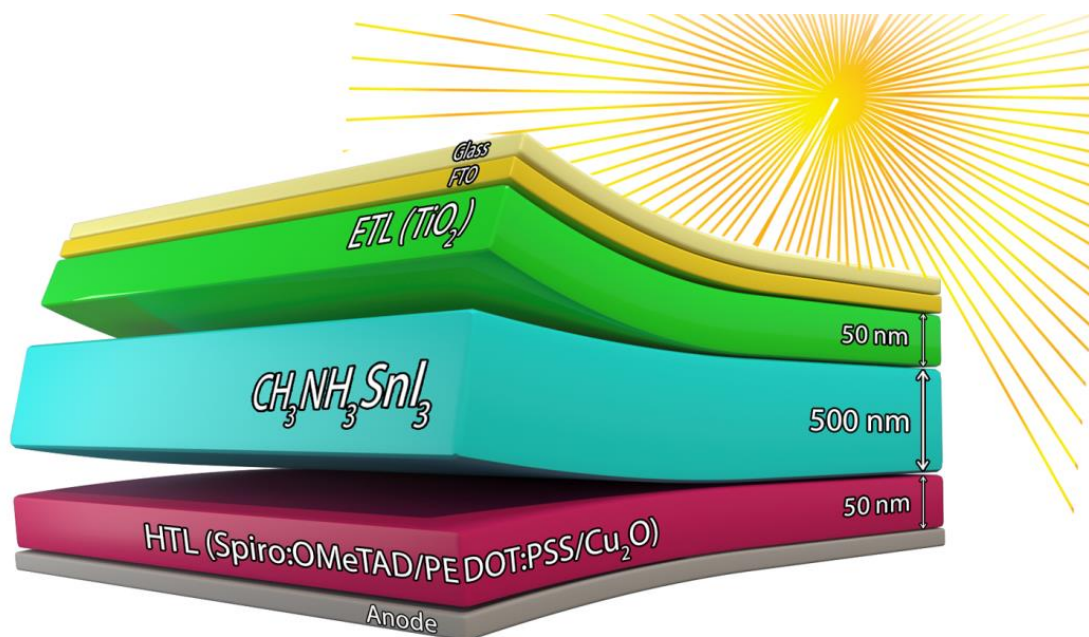
- 1 құрылым. $TiO_2/CH_3NH_3SnI_3/Spiro-OMeTAD$;
- 2 құрылым. $TiO_2/CH_3NH_3SnI_3/PEDOT:PSS$;
- 3 құрылым. $TiO_2/CH_3NH_3SnI_3/Cu_2O$.

Барлық фотогальваникалық элемент үлгілерін жарықтандыру кезінде стандартты фотогальваникалық сәулелену спектрі AM 1,5G (1000 Вт/м^2 , $T=300 \text{ К}$) пайдаланылды. $CH_3NH_3SnI_3$ қабатының қалыңдығы тұрақты және 500 нм-ге тең болды.

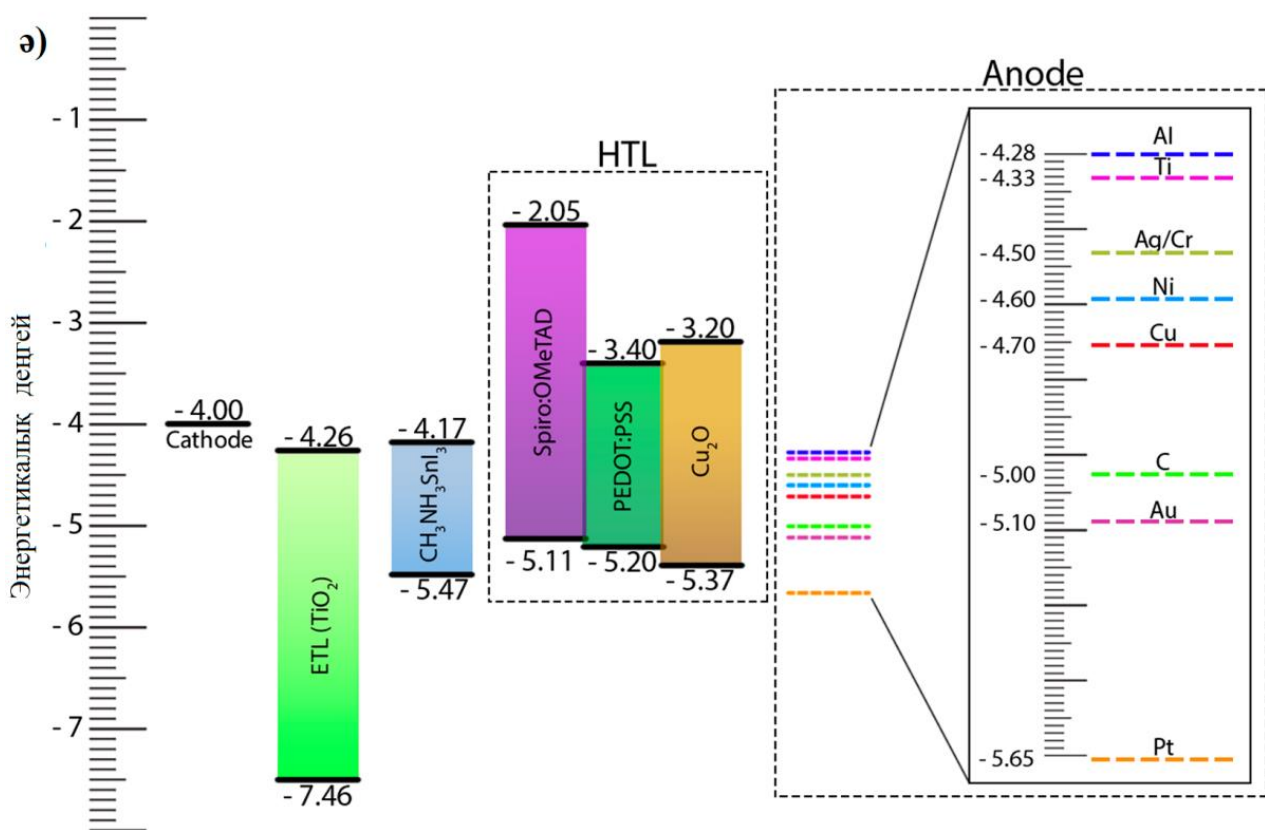
Перовскит қабатындағы көлемді ақаулардың болуына әртүрлі HTL бар перовскитті күн элементінің сипаттамаларының сезімталдығын зерттеу жүргізілді. Перовскит үлдірлерін өндіру кезінде құрылғының жұмысына теріс әсер ететін әртүрлі ақаулар пайда болуы мүмкін. Орналасуына байланысты ақаулар көлемдік және беттік болып бөлінеді. Беттік ақаулар, әдетте, айтарлықтай әсер етпейді, ал көлемдік ақаулар құрылғының жұмысына теріс әсер етеді, өйткені, олар тыйым салынатын аймақ енінің ортасына жақын

орналасқан және тасымалдаушылардың екі түрін де (кемтіктер мен электрондарды) ұстап, рекомбинацияның болуына жеткілікті уақыт береді.

a)



ә)



2.9 сурет – Ұсынылған перовскитті күн элементінің құрылымының (a) сызбалық диаграммасы және (ә) энергетикалық деңгейінің теңесуі [192]

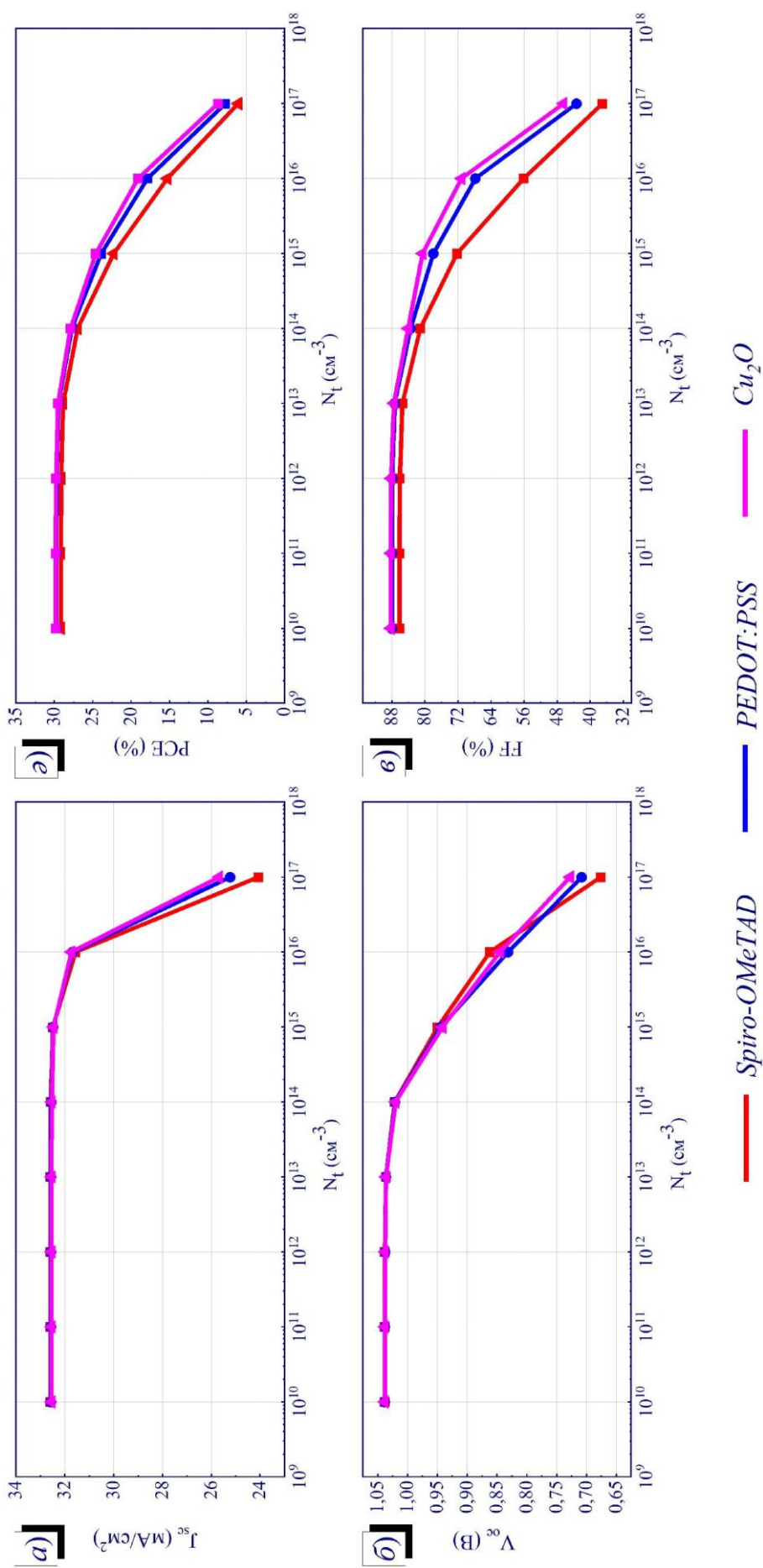
Осылайша, шамамен ақаулардың тығыздығы $10^{10} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$ болғанда ұсақ ақауларды, ал ақаулардың тығыздығы шамамен 10^{14} см^{-3} және 10^{16} см^{-3} дейін

терең ақауларды анықтау үшін пайдаланылуы мүмкін. Терең ақаулар тыйым салынатын аймақ енінің ортасында орналасады, яғни материалға байланысты валенттік аймақтың шетінен шамамен 0,65–0,76 эВ жоғары болады. Көлемдік ақаулардың перовскит тиімділігіне әсерін зерттеу үшін энергетикалық деңгей жағдайы валенттік аймақтан 0,6 эВ жоғары және 10^{10} см⁻³-тен 10^{17} см⁻³ дейінгі концентрация диапазоны таңдалды.

2.7.1 J_{SC} , V_{OC} , FF, PCE параметрлеріне көлемдік ақаулар тығыздығының әсері

Көлемдік ақаулар жартылайөткізгіштердің қасиеттеріне, соның ішінде жартылайөткізгіш материалдардың бетінде Ферми энергиясын бекітуіне, Ферми энергиясын тұрақтандыруына және Шоттки кедергілерінің пайда болуына ішкі ақаулардың әсерін түсіндіру үшін енгізіледі. 2.10-суретте ақаулардың көлемдік тығыздығының 10^{10} см⁻³-тен 10^{17} см⁻³-ке дейінгі ақау концентрациясы диапазонында әртүрлі HTL-мен $CH_3NH_3SnI_3$ негізіндегі күн элементтерінің параметрлеріне әсері көрсетілген. 2.10 (а-ә)-суреттерінен көрініп тұрғандай, құрылғы параметрлері (J_{SC} , V_{OC} және FF) 10^{13} см⁻³-ден төмен ақау концентрацияларында өзгеріссіз қалады, содан кейін ақаулардың жоғары концентрацияларында күрт төмендейді. 10^{17} см⁻³-ке дейін ұлғайту V_{OC} шамамен 1,0 В-тан 0,7 В дейін (2.10 (ә)-сурет) және J_{SC} барлық үш құрылғы үшін 32 мА/см²-ден аз 25 мА/см²-ге дейін (2.10 (а)-сурет) бірдей төмендеуіне әкеледі. Ең үлкен айырмашылық FF үшін байқалады, 1 құрылым басқа құрылымдармен салыстырғанда төмен бастапқы мәнді 86%, ал басқалары үшін 88% және 3 құрылым үшін 46% салыстырғанда 37% күрт төмендеуді көрсетеді. Көлемдік ақаулардың концентрациясының жоғарылауы нәтижесінде, яғни 10^{10} см⁻³-тен 10^{17} см⁻³-ке дейін төмендеуі 1, 2 және 3 құрылымдар үшін тиімділіктің шамамен, сәйкесінше, 29% -дан 6%, 7% және 8% -ға дейін төмендеуіне әкеледі (2.10 (б)-сурет). Көлемдік ақаулар заряд тасымалдаушылардың рекомбинация орталықтары ретінде әрекет етеді, нәтижесінде бос жүріс кернеуі жоғалады. Сонымен бірге осы орталықтардағы сәйкес зарядты ұстау да заряд тасымалдаушылардың тиімді қозғалғыштығының төмендеуіне әкелуі мүмкін, бұл J_{SC} және FF төмендеуін тудырады [193].

Зерттеу нәтижелері бойынша ақаулар тығыздығының жоғарылауымен күн элементінің барлық параметрлерінің төмендеуі байқалады. Бұл ақаулардың тығыздығының жоғарылауымен рекомбинациялар санының көбеюімен, ал рекомбинация фотогенерацияланған заряд тасымалдаушылар үшін тұзақтарды тудыруымен түсіндіріледі.



(а) J_{sc} , (б) V_{oc} , (в) PCE, (г) FF

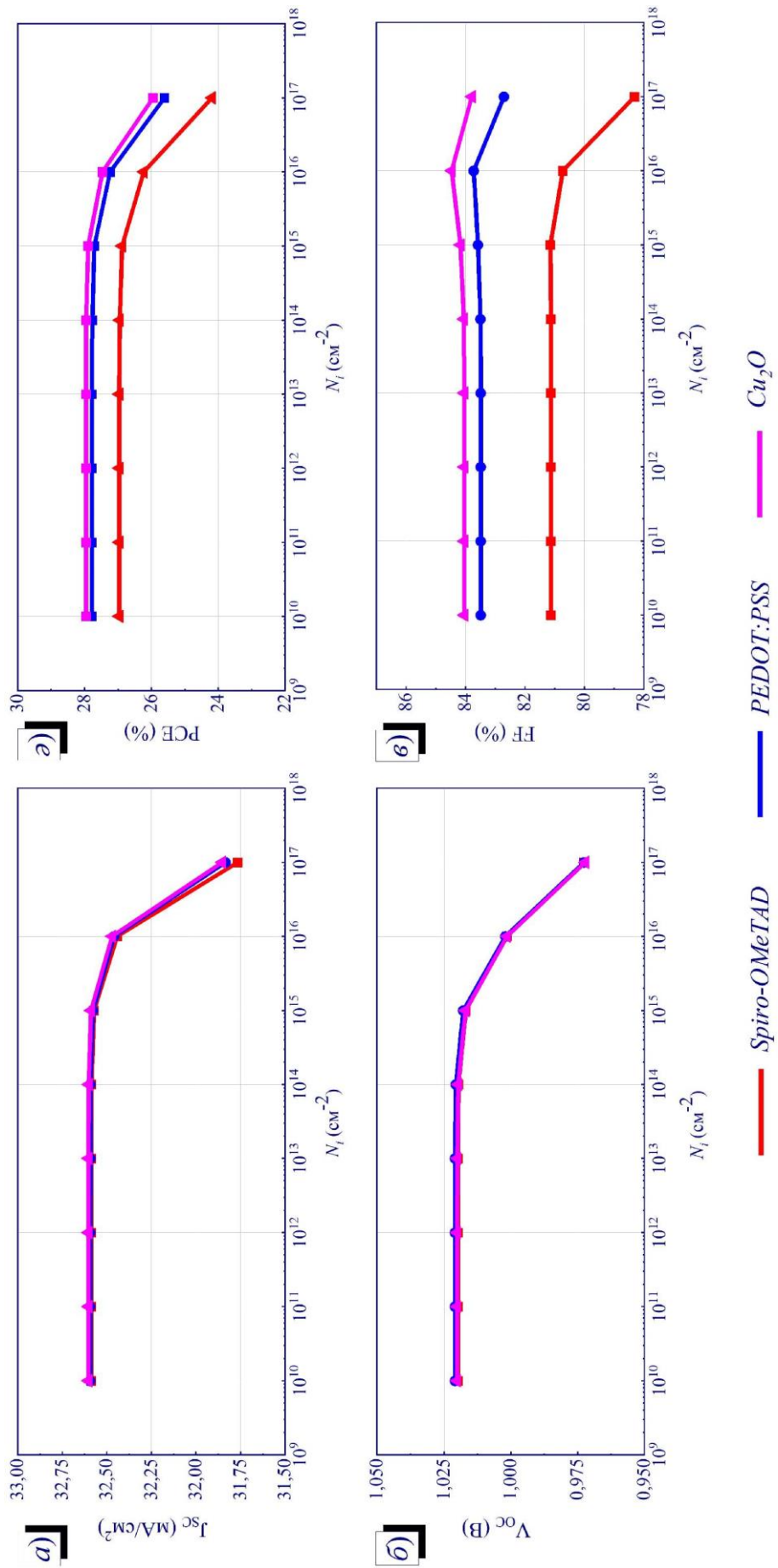
2.10 сурет – (N_1) ақаулардың көлемдік концентрациясының кемтіктерді тасымалдайтын әртүрлі қабағтары бар $CH_3NH_3SnI_3$ негізіндегі күн элементінің жұмыс параметрлеріне әсері

2.7.2 J_{SC} , V_{OC} , FF, PCE параметрлеріне беттік ақау тығыздығының әсері

Фазааралық рекомбинация перовскитті күн элементінің жұмысына әсер ететін негізгі факторлардың бірі екені белгілі. Осы мақсат бойынша перовскит қабатының $TiO_2/CH_3NH_3SnI_3$ (IL1) және $CH_3NH_3SnI_3/HTL$ (IL2) екі қабат шекараларындағы беттік ақаулардың тығыздығының әртүрлі HTL-тері бар құрылғылардың тиімділігіне әсері зерттелді (2.11-сурет). Беттік ақаулардың жалпы тығыздығы (N_i) 10^{10} см^{-2} -ден 10^{17} см^{-2} -ге дейінгі аралықта өзгерді. Бұл диапазонда V_{OC} барлық құрылғы құрылымдары үшін аздап төмендейді (2.11 (ә)-сурет). Бір таңқаларлығы, құрылғының өнімділігі 10^{15} см^{-2} дейінгі беттік ақаулар концентрациясының кең ауқымында өзгеріссіз қалады. Одан әрі қарай 10^{17} см^{-2} дейін ұлғайту барлық құрылғы құрылымдары үшін өнімділіктің күрт төмендеуіне әкеледі. 3 құрылымның FF беттік ақау концентрацияларының зерттелген диапазоны үшін салыстырмалы түрде тұрақты болатынын ескерген жөн. Барлық құрылымдар үшін FF-де $N_i = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ дейін айтарлықтай өзгерістер болмайды, бірақ бұл тығыздықтың үстінде 1, 2 және 3 құрылымдарға сәйкес 81%-дан 78%-ға дейін, 83%-дан 82%-ға дейін және 84%-дан 83%-ға дейін FF аздап төмендейді (2.11 (б)-сурет) [194].

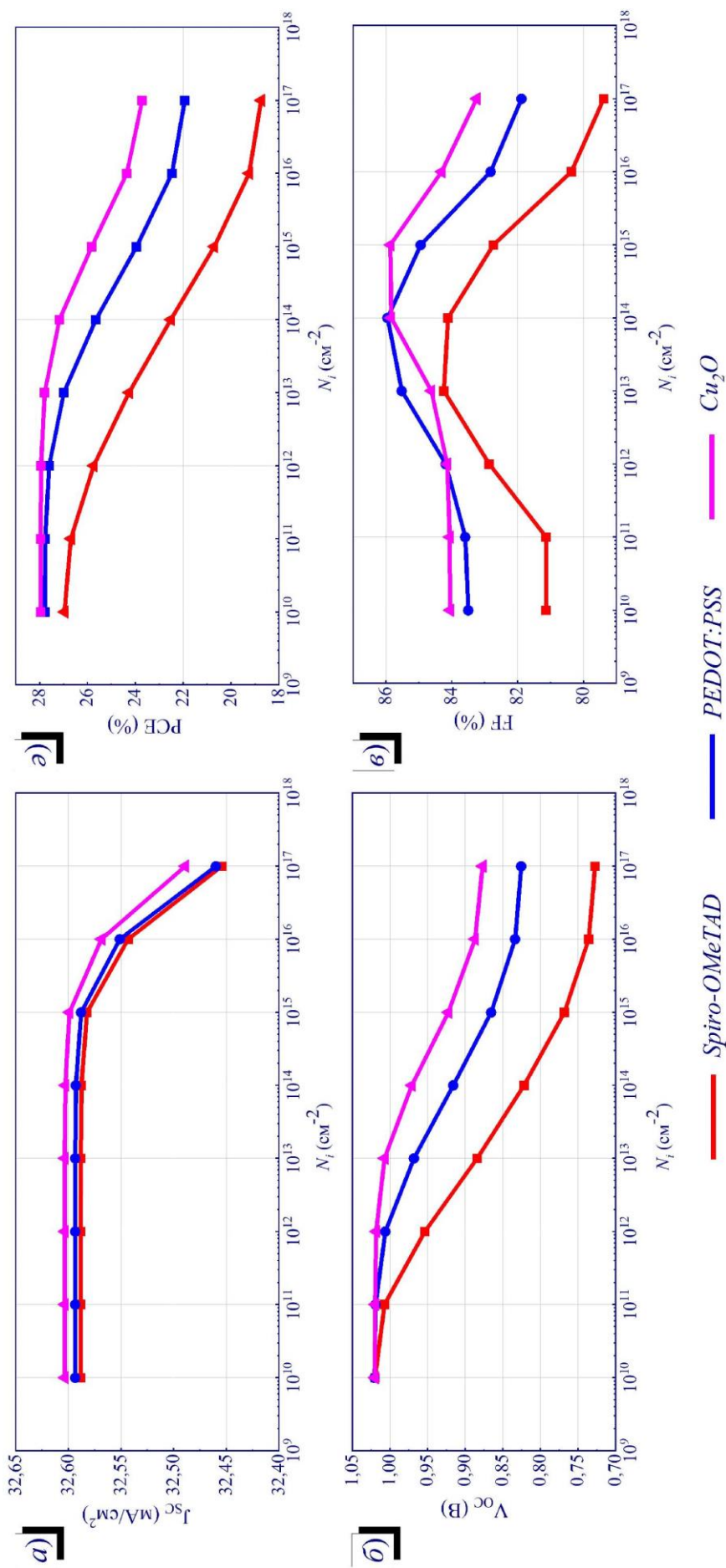
Әрі қарай, ETL/перовскит және перовскит/HTL қабат шекараларына 10^{10} см^{-2} -ден 10^{17} см^{-2} -ге дейінгі диапазондағы N_i әсері модельденді. Бүкіл сандық тәжірибеде N_i 10^{14} см^{-3} болып таңдалды. 2.12 (ә, б)-суретінде әртүрлі HTL құрылғылары үшін ETL/перовскит қабатарының шекарасында N_i ұлғаюымен V_{OC} және PCE төмендеуі көрсетілген. Қабатардың шекарасындағы беттік ақау тығыздығы 10^{17} см^{-2} жеткенде, Spiro-OMeTAD негізіндегі перовскитті күн элементінің тиімділігінің жылдам төмендеуі байқалады (27 %-дан 19 %-ға дейін). PEDOT:PSS және Cu_2O қабаттары үшін тиімділіктің төмендеуі аса байқалмайды (тиісінше 28 %-дан 22 %-ға және 28 %-дан 24 %-ға дейін). Алайда, J_{SC} және FF ақаулық концентрацияларының таңдалған диапазонында айтарлықтай төмендеу байқалмайды (2.12 (а, б)-сурет). Сондай-ақ, 10^{11} см^{-2} -ден 10^{16} см^{-2} -ге дейінгі N_i диапазонында барлық HTL қабаттары үшін FF жоғарылауы байқалатынын атап өткен жөн. Мысалы, Cu_2O және PEDOT:PSS қабаттары үшін FF=86 % дейінгі ең айқын өсуі $N_i = 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$ диапазонында байқалады. $TiO_2/CH_3NH_3SnI_3$ (IL1) қабатарының шекарасы үшін N_i беттік ақауларының рұқсат етілген концентрациясы 10^{14} см^{-2} деп қорытынды жасауға болады, өйткені фотоэлементтің тиімділігі осы деңгейден ары қарай айтарлықтай нашарлайды. Оңтайлы HTL Cu_2O 10^{14} см^{-2} ақау тығыздығы кезінде келесі фотоэлектрлік сипаттамаларды көрсететін байқауға болады: $J_{SC} = 32,5 \text{ мА/см}^2$, $V_{OC} = 0,8 \text{ В}$, FF=83 %, PCE=24 % [195].

HTL/перовскит қабаттарындағы шекараларына беттік ақау тығыздығының әсерін бөлек зерттелді (2.13-сурет). Бір таңқаларлығы, IL2 интерфейсындағы беттік ақау тығыздығының әсері IL1 интерфейсіне қарағанда айқынырақ. HTL өзгерткен кезде ақау тығыздығының жоғарылауымен V_{OC} өзгеруі IL1 интерфейсінің жағдайына ұқсас сипатқа ие (2.13 (ә)-сурет).



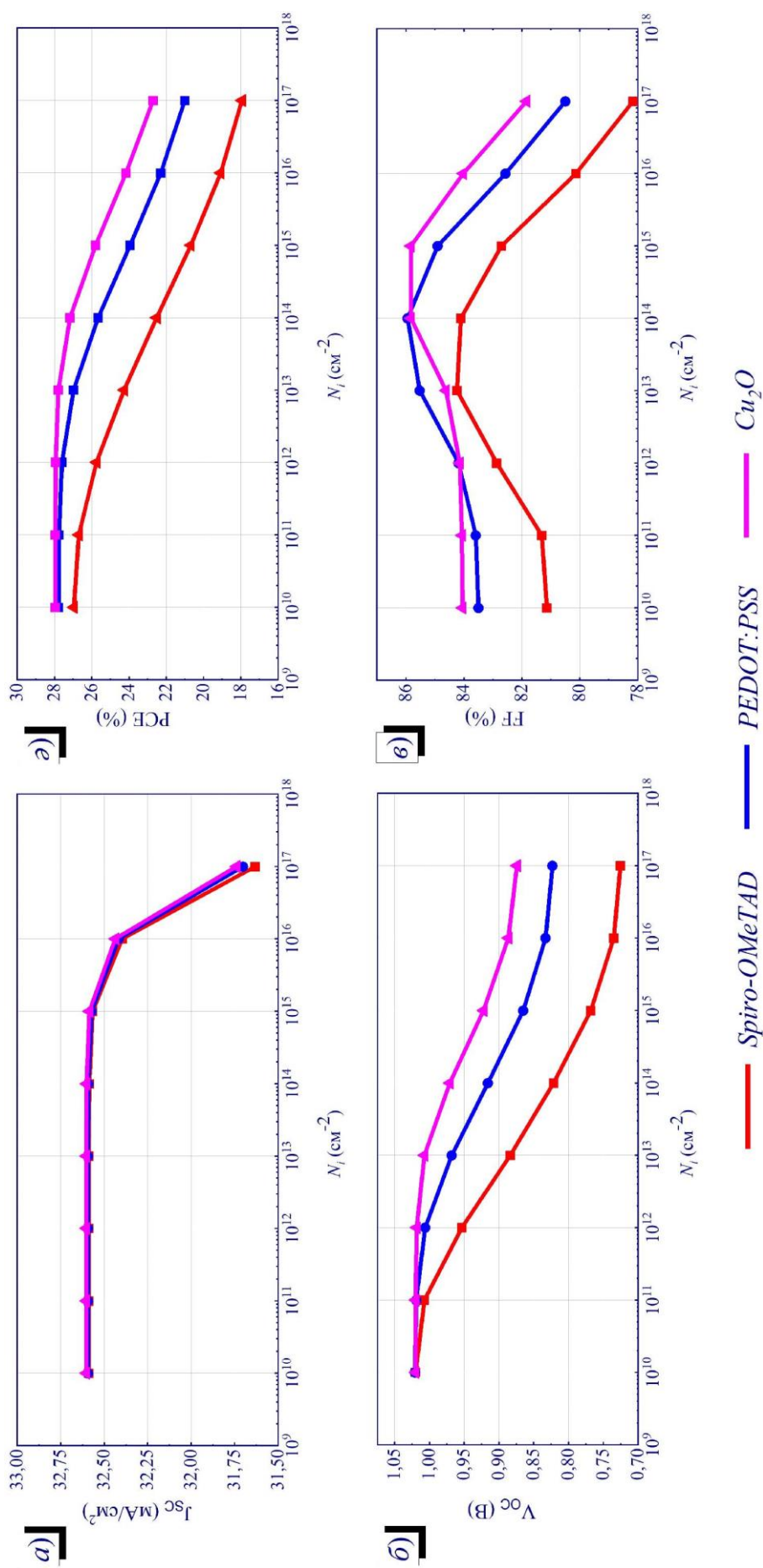
(а) J_{sc} , (б) V_{oc} , (в) PCE, (г) FF

2.11 сурет – $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (IL1) және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{HTL}$ (IL2) қабаттарына (Ni) беттік ақаулар концентрациясының әсері [196]



(а) J_{sc} , (ә) PCE, (б) V_{oc} , (в) FF

2.12 сурет – TiO₂/CH₃NH₃SnI₃ (IL1) қабаттарының шекарасына (N_i) беттік ақаулар концентрациясының әсері



(a) J_{sc} , (б) V_{oc} , (в) PCE, (г) FF

2.13 сурет – $CH_3NH_3SnI_3/HTL$ (IL2) қабаттарының шекарасына (N_i) беттік ақаулар концентрациясының әсері

N_i 10^{17} cm^{-2} жеткенде, V_{oc} Spiro-OMeTAD қабаты үшін 1,0-ден 0,7 В-қа дейін, PEDOT:PSS қабаты үшін 1,0-ден 0,8 В-қа дейін, Cu_2O қабаты үшін 1,0-ден 0,9 В-қа дейін төмендейді. HTL/перовскит интерфейсында беттік ақау тығыздығы J_{sc} -ге 10^{15} cm^{-2} -ге дейін айтарлықтай әсер еткен жоқ (2.13 (а)-сурет). Осы концентрациядан жоғары J_{sc} барлық зерттелген құрылғы конструкциялары үшін күрт төмендейді. 2.13 (б)-суретте FF-ның N_i жоғарылағандағы тәуелділігі көрсетілген. 2.12 (б)-суретіне ұқсас, $N_i=10^{15}$ cm^{-2} -ге дейін ұлғаюы FF мәнінің жоғарылауына әкелді. FF шыңы HTL түрлеріне қарай Spiro-OMeTAD үшін $N_i = 10^{13}$ cm^{-2} кезінде 84%, PEDOT:PSS үшін $N_i = 10^{14}$ cm^{-2} кезінде 86% және Cu_2O үшін $N_i = 10^{15}$ cm^{-2} кезінде 86% құрайды. 2.13 (в)-суретте көрсетілгендей, әртүрлі HTL бар барлық құрылымдар үшін N_i ұлғайған сайын тиімділік төмендейді. Сонымен, ақау тығыздығы 10^{10} cm^{-2} -ден 10^{17} cm^{-2} -ге дейін ұлғайғанда Spiro-OMeTAD қабаты үшін тиімділік 27%-дан 18%-ға дейін, PEDOT:PSS үшін 28%-дан 21%-ға дейін, Cu_2O үшін 28%-дан 23%-ға дейін төмендейді [195].

2.4-кестеде беттік және көлемдік ақаулардың негізгі техникалық сипаттамасының нәтижелері келтірілген. Сонымен, алынған нәтижелер бойынша перовскитті күн элементтерін өндірушілерге ұсыныстар әзірленді. Перовскитті күн элементінің өнімділігінің тиімді мәнін алу үшін беттік және көлемдік ақаулардың мәні 10^{13} ($\text{cm}^{-2}/\text{cm}^{-3}$) тең болуы ұсынылады.

2.4 кесте – оңтайлы HTL (Cu_2O) нұсқасындағы ақаулар санына тәуелді тиімділікті салыстыру

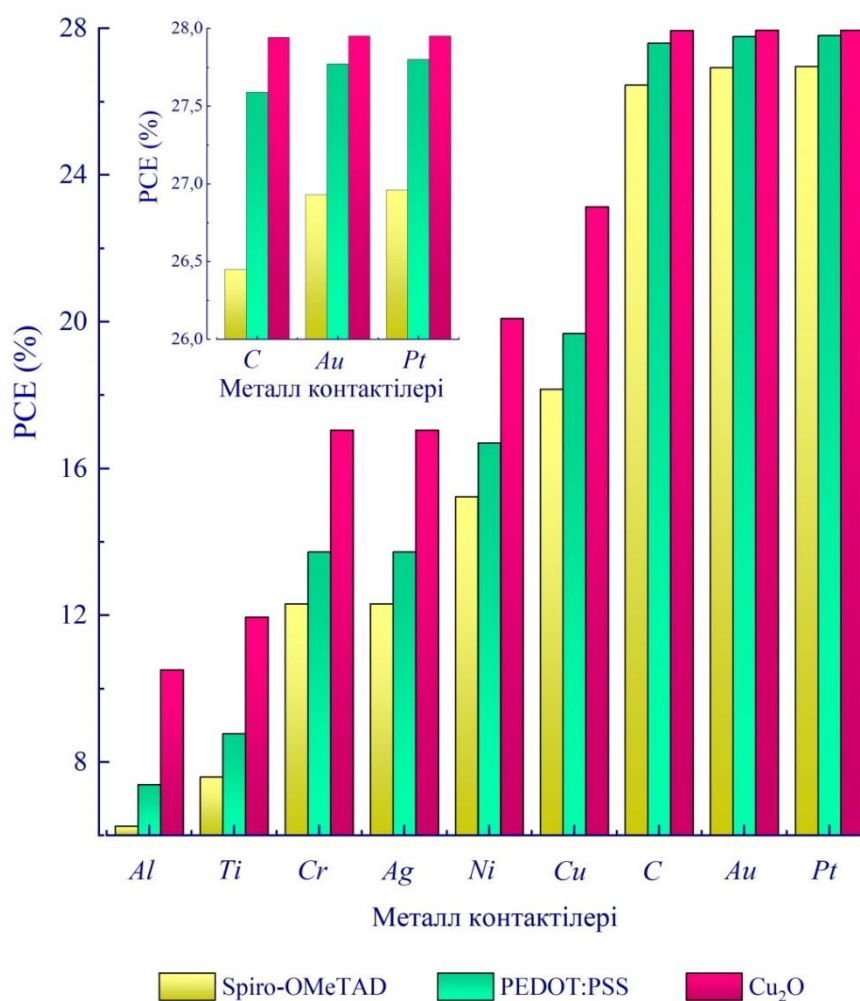
Ақаудың мәні	Беттік (cm^{-2})	Көлемдік (cm^{-3})	Беттік (cm^{-2})	Көлемдік (cm^{-3})	Беттік (cm^{-2})	Көлемдік (cm^{-3})	Беттік (cm^{-2})	Көлемдік (cm^{-3})
	10^{10}		10^{11}		10^{12}		10^{13}	
PCE	27.95 %	29.81 %	27.95 %	29.81 %	27.94 %	29.78 %	27.79 %	29.51 %
Ақаудың мәні	Беттік (cm^{-2})	Көлемдік (cm^{-3})	Беттік (cm^{-2})	Көлемдік (cm^{-3})	Беттік (cm^{-2})	Көлемдік (cm^{-3})	Беттік (cm^{-2})	Көлемдік (cm^{-3})
	10^{14}		10^{15}		10^{16}		10^{17}	
PCE	27.17 %	27.89 %	25.79 %	24.62 %	24.16 %	19.08 %	22.71 %	8.68 %

Өнімділіктің жылдам төмендеуіне қол жеткізуге болатын N_i рұқсат етілген шегі 1 құрылым үшін 10^{13} cm^{-2} , 2 құрылым үшін 10^{14} cm^{-2} және 3 құрылым үшін 10^{15} cm^{-2} . HTL-ге байланысты ақауларға төзімділік айырмашылығы интерфейстегі заряд тасымалдаушылардың рекомбинациясының әр түрлі дәрежесімен байланысты. $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ аралық қабатының ақауға төзімділігінің жоғары шегі көршілес материалдардың өткізгіштік аймақтарының деңгейлерінің жақсы сәйкестігін көрсетеді. Осылайша, белсенді перовскит қабатындағы ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$) көлемдік ақаулар тығыздығының артуы HTL материалының таңдауына қарамастан, беттік ақаулар санының артуына қарағанда құрылғы сипаттамаларына күшті әсер етеді деген қорытынды

алынды. Бұл нәтижелер перовскит ұяшықтарының әртүрлі құрылымдары үшін ақаулардың тығыздығының шектері туралы сандық түсінік береді. Сәйкесінше, ұяшықтың жалпы тиімділігін арттыру үшін интерфейстердегі рекомбинация жоғалуын азайту керек [197].

2.8 Металл контактінің күн элементінің тиімділігіне әсері

Оңтайлы жоғарғы металл контактісін таңдау перовскитті күн элементінің экономикалық нысаналылығын арттырудың маңызды әдісі болып табылады. Осыған байланысты өзгере алатын негізгі параметр металл контактісінің бетінен электрон алу үшін қажетті энергия мөлшерін сипаттайтын металл контактінің шығу жұмысы болып табылады. Бұл жұмыста 4,28 эВ (Al) мен 5,65 эВ (Pt) аралығындағы шығу жұмысы бар әртүрлі металдар зерттелді (2.5 кесте). Шығу жұмысының мәні контактінің омық сипатына және күн элементінің нәтижелік тиімділігіне әсер ететін металл/зарядты тасымалдау қабатының интерфейсіндегі энергетикалық тосқауылдың биіктігіне тікелей байланысты (2.14-сурет).

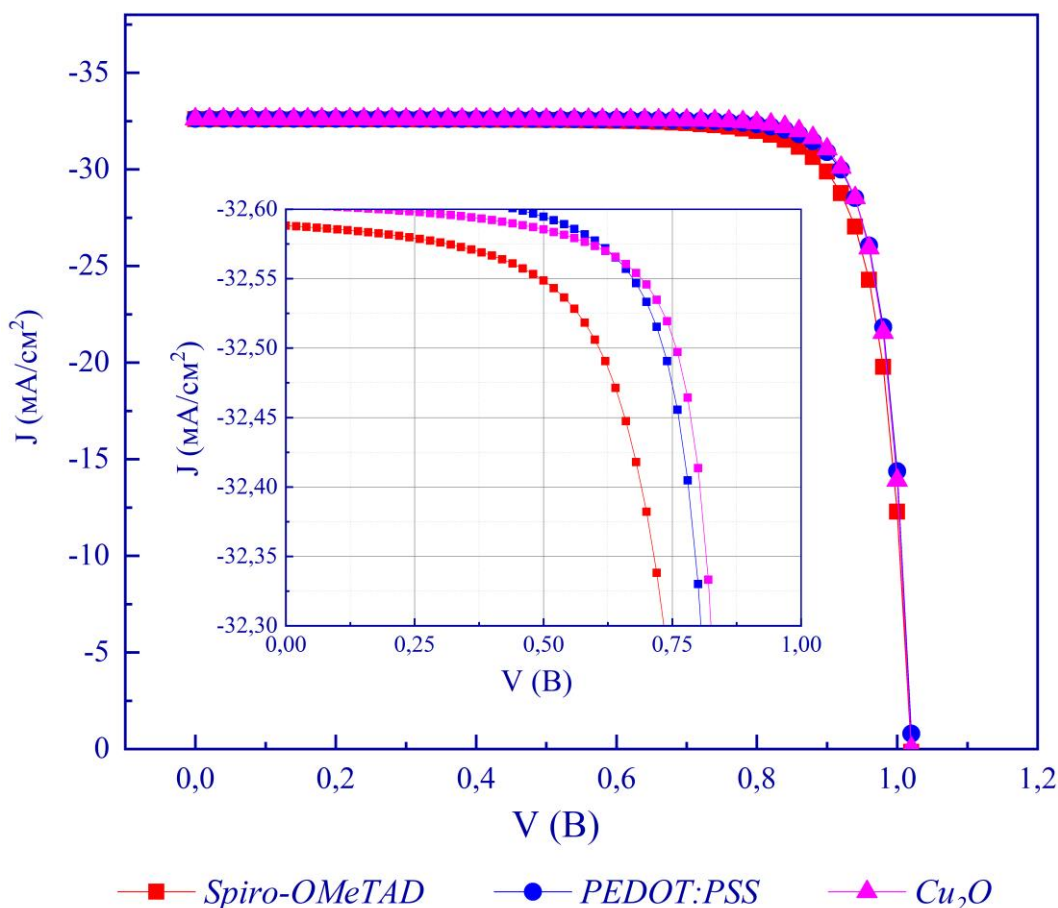


2.14 сурет – Металл контактіні таңдауға байланысты перовскит күн элементтерінің тиімділігі

2.5 кесте – Металл контактінің материалына байланысты шығу жұмысы

Металл контактісі	Al	Ti	Cr	Ag	Ni
Шығу жұмысы (эВ)	4.28	4.33	4.50	4.50	4.60
Металл контактісі	Cu	C	Au	Pt	
Шығу жұмысы (эВ)	4.70	5.00	5.10	5.65	

Модельдеу нәтижелеріне сәйкес PCE~28% ең жақсы өнімділікті 5,00-ден 5,65 эВ-қа дейінгі диапазондағы шығу жұмысы бар метал контактілер көрсетеді. Мысалы, әртүрлі HTL үшін кәдімгі Au контактісін (5,10 эВ) пайдаланған кезде келесі тиімділікке қол жеткізіледі: 26,9% (Spiro-OMeTAD), 27,8% (PEDOT:PSS) және 27,9% (Cu₂O). 2.15-суретте әртүрлі HTL бар құрылғылар үшін вольт-амперлік сипаттамалардың қисықтары көрсетілген. Spiro-OMeTAD қабаты ең аз тиімділікті көрсетеді, бұл оны PEDOT:PSS немесе Cu₂O-мен ауыстыру орынды деп болжайды.

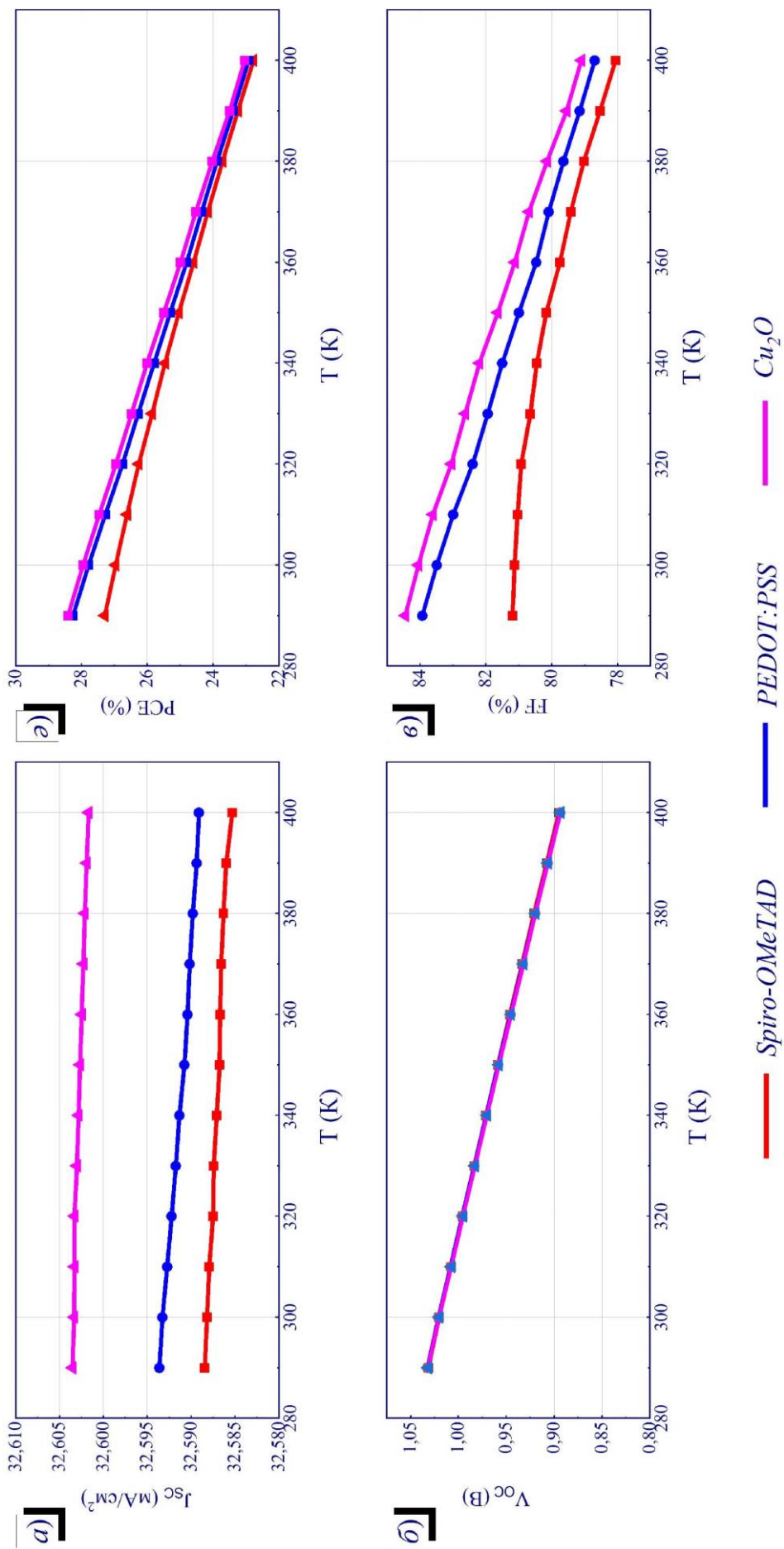


2.15 сурет – Әртүрлі кемтіктерді тасымалдау қабаттары және Pt контактісі бар перовскитті күн элементтерінің вольт-амперлік сипаттамалары [195]

2.9 Күн элементінің жұмыс параметрлеріне температураның әсері

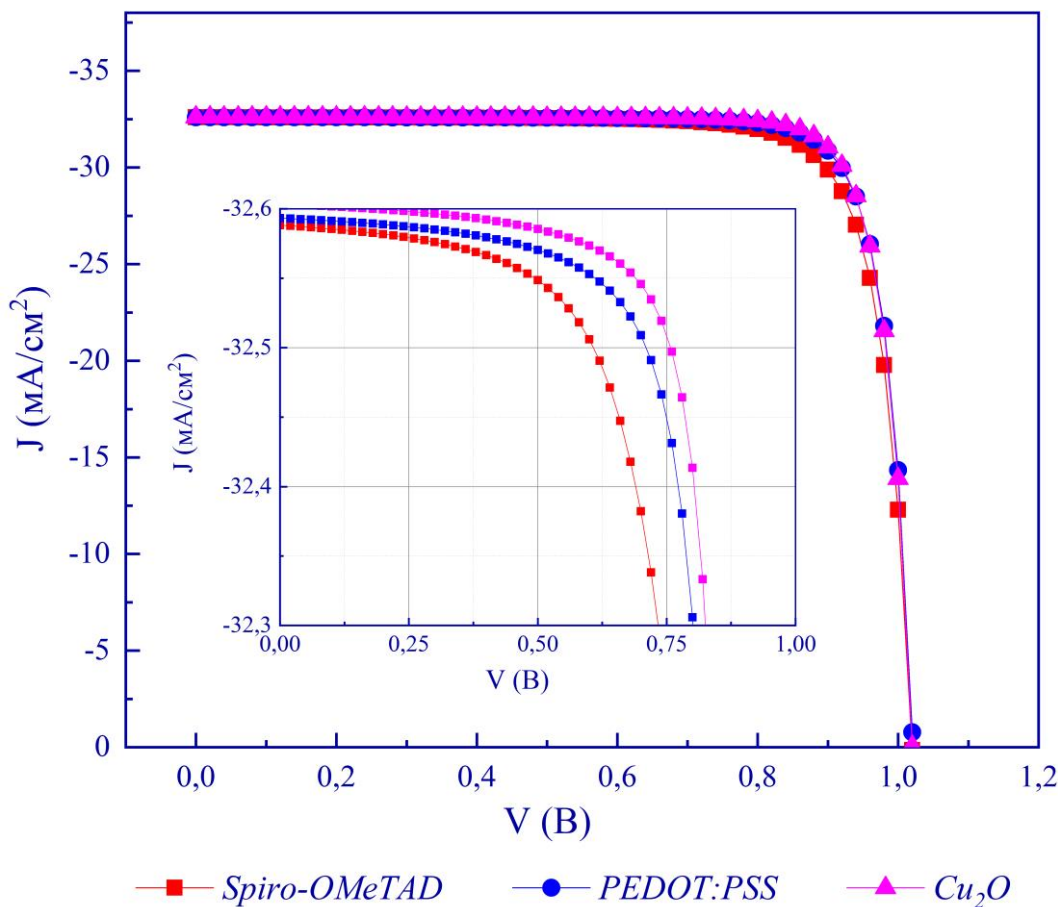
Перовскитті күн элементтерін кеңінен коммерцияландырудың негізгі кедергілерінің бірі олардың ұзақ мерзімді тұрақтылығы болып табылады. Перовскиттердің көпшілігі температураның үлкен диапазонында олардың сипаттамаларына әсер ету мүмкіндігі бар кез келген фазалық ауысуларға ұшырамайды. Бұл перовскитті күн элементінің термиялық деградациясының негізгі себебі фазалық ауысу емес, перовскит материалының ыдырауы екенін көрсетеді. Перовскит компоненттерінің салыстырмалы түрде әлсіз иондық байланыстар, сутектік байланыстар және Ван-дер-Ваальс күштері арқылы байланысқаны белгілі. Атмосфераның, жылу және жарық сәулеленуінің әсерінен болатын әлсіз байланыстар материалдың бұзылуына әкеледі. Бұл жұмыста 290–400 К температура диапазонында химиялық деградация болмаған жағдайда құрылғының термиялық тұрақтылығын зерттеуге ерекше назар аударылды. 2.16-суретте әртүрлі HTL бар перовскитті күн элементтерінің жұмыс параметрлеріне температураның әсерінің тәуелділігі көрсетілген. Құрылғының барлық үш құрылымы үшін температураның жоғарылауына байланысты барлық параметрлердің біртіндеп төмендеуі байқалады.

Орташа алғанда температураның 290 К-ден 400 К-ге дейін жоғарылауы перовскит тиімділігінің абсолютті мән бойынша 5% -ға төмендеуіне әкеледі. Cu_2O HTL ретінде өзінің жоғары перспективаларын көрсете отырып, бүкіл ауқымдағы ең жоғары сипаттамаларды көрсетеді. Сондай-ақ, органикалық HTL-лерді салыстыру кезінде PEDOT:PSS төмен температурада (290–360 К) Spiro-OMETAD-қа қарағанда жоғары тиімділікті көрсететінін көруге болады. Бұл жұмыста ақаулардың әсері тікелей қарастырылмағанымен, перовскиттің салыстырмалы түрде әлсіз кристалдық торы ақаулардың пайда болуын тудыруы мүмкін деп есептеледі, сондықтан тордың өзіндегі иондық ақаулар термиялық әсерде белсендірілуі мүмкін. Тиісінше, иондық ақаулардың жинақталуы перовскит үлдірінің және тасымалдау қабаттарының кристалдық құрылымының деградациясын тудыруы мүмкін, бұл күн элементінің тұрақтылығына айтарлықтай әсер етеді.



2.16 сурет – НТЛ-ге байланысты температураның (а) J_{sc} , (б) V_{oc} , (в) FF, (г) PCE параметрлеріне әсері

Зерттелгендердің арасында оңтайлы НТЛ анықтау үшін вольт-амперлік сипаттамалардың қисықтары $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{HTL}/\text{Au}$ құрылымының әртүрлі комбинациялары үшін модельденді (2.17-сурет).

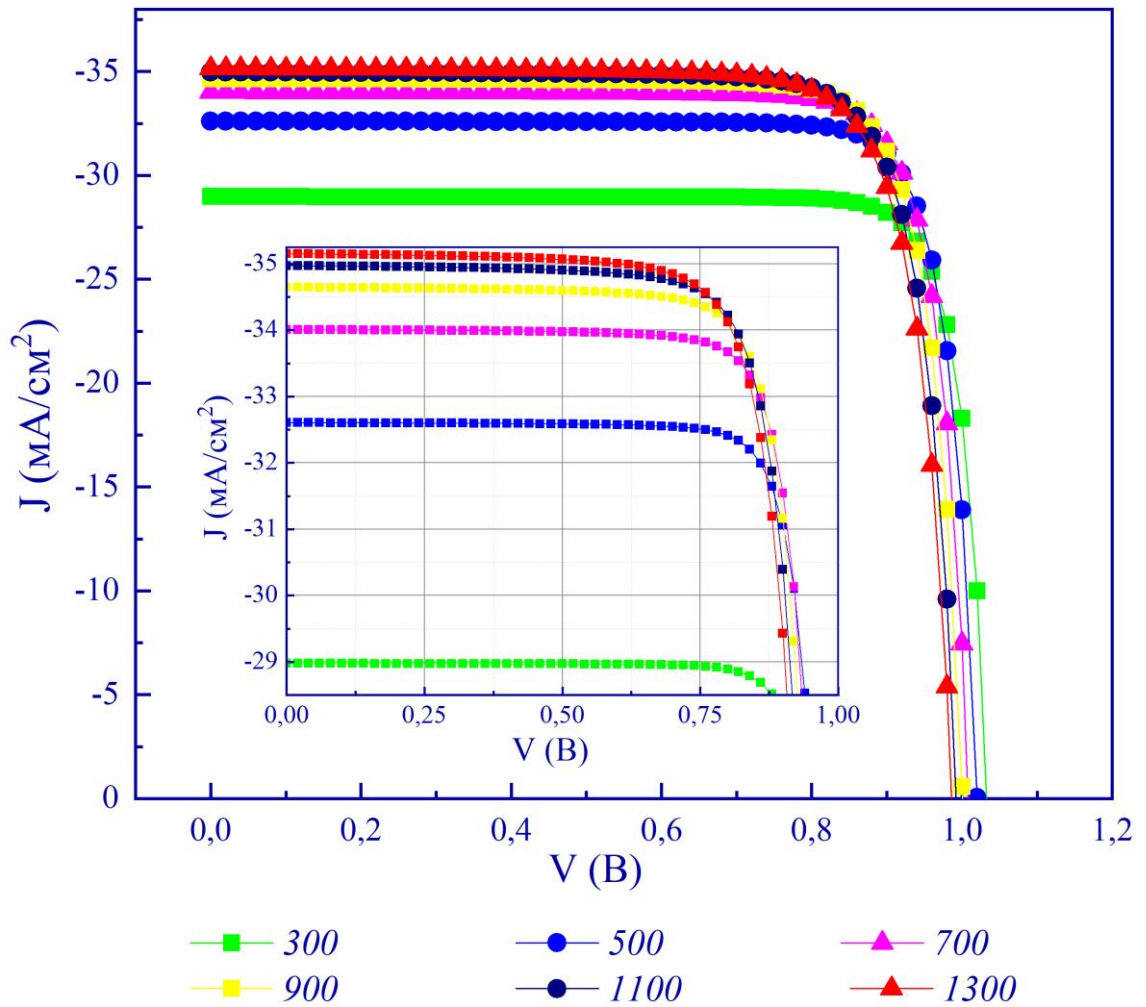


2.17 сурет – Әртүрлі НТЛ үшін вольт-амперлік сипаттамалық қисықтарды салыстыру

Cu_2O негізіндегі перовскитті күн элементі ең оңтайлы вольт-амперлік сипаттамаларды көрсетеді. Бұл 3 құрылымда көрсетілген төмен тізбекті кедергімен және жоғары тұйық кедергіні көрсетеді. Нәтижесінде Cu_2O перовскитті күн элементі үшін перспективті бейорганикалық кемтік тасымалдаушы қабат болып табылады, оның салыстырмалы түрде төмен құны мен тұрақтылығы, яғни оның басқа қолданбаларда үлкен перспективасы мен экономикалық жүзеге асушылығын да көрсете алады.

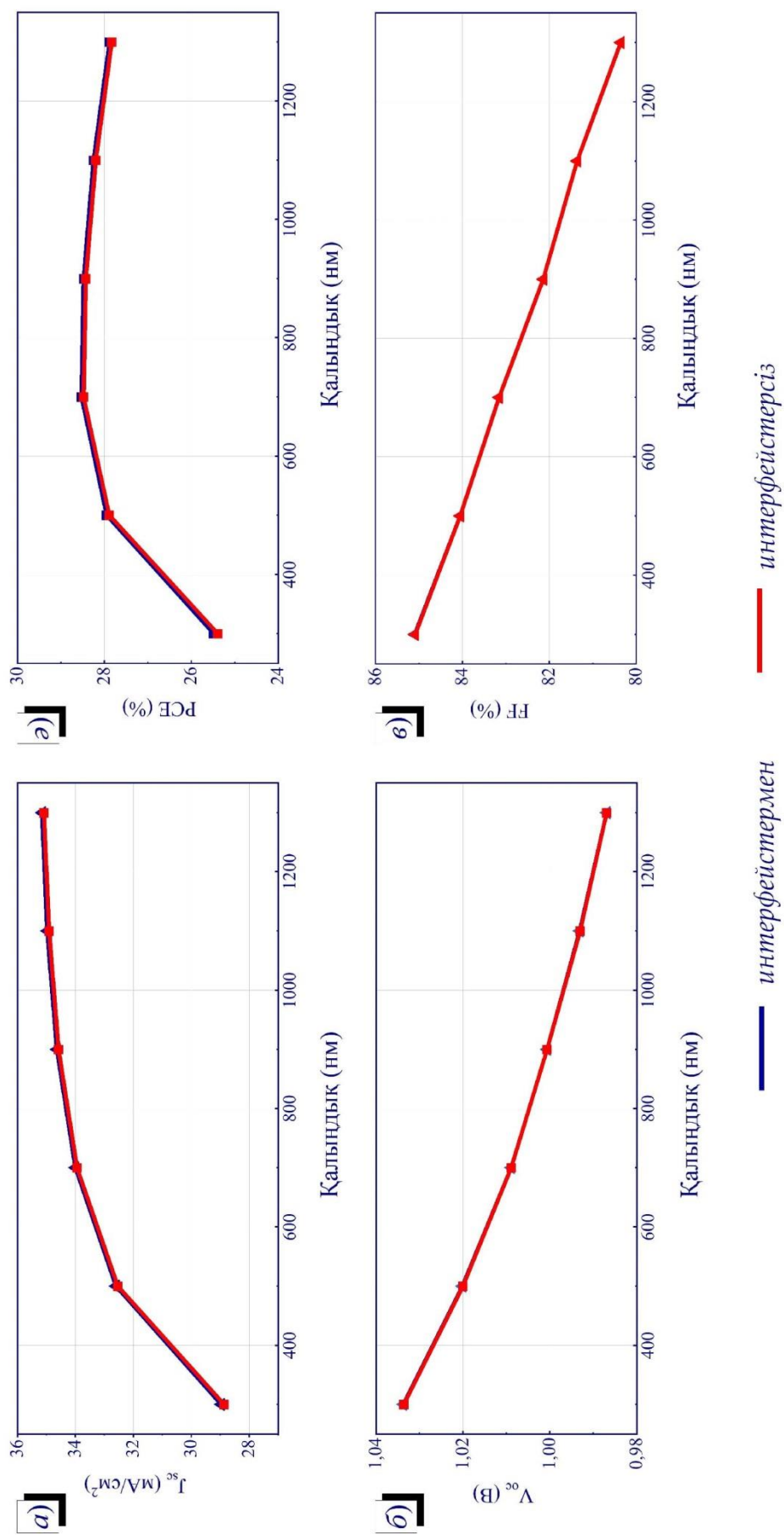
2.10 Жарық жұтатын қабаттың қалыңдығының құрылымының жұмыс істеуіне әсері

Соңында перовскитті күн элементінің сипаттамаларына жұтатын қабаттың қалыңдығының әсерін бағалау әрекеті жасалды. Перовскиттің қалыңдығы 300-1300 нм аралығында өзгерді. 2.18-суретте $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ жұту қабатының әртүрлі қалыңдығына арналған перовскитті күн элементінің вольт-амперлік сипаттамалары көрсетілген.



2.18 сурет – Жұтатын қабаттың әртүрлі қалыңдығы бар FTO/TiO₂/CH₃NH₃SnI₃/Cu₂O/Au модельденген фотоэлементтің вольт-амперлік сипаттамасы

Модельдеу нәтижелері 2.19-суретте берілген, мұндағы көк сызық беттік ақаулар болған кезде фотогальваникалық сипаттамаларды (10^{10} см^{-2}), ал олар болмаған кездегіні қызыл сызық арқылы көрсетеді.



2.19 сурет – Перовскитті жұтатын қабат қалыңдығының (а) J_{sc} , (ә) V_{oc} , (б) FF, (в) PCE параметрлеріне әсері

2.19-суретке сәйкес беттік ақаулар айтарлықтай нашарлауға әкелмейді, керісінше аздап жақсартады. 2.19-суретте қалыңдығы 300–700 нм диапазонында ұлғайған сайын оптикалық жұтудың жоғары болуына байланысты J_{SC} 28,97 мА/см²-ден 34,01 мА/см²-ге дейін айтарлықтай өсуі байқалатынын көрсетеді. Сонымен беттік ақауларды қосқанда, бұл мән тағы 0,10 мА/см² артады. Қалыңдығының 700 нм-ден 1300 нм-ге дейін ұлғаюы J_{SC} одан әрі 1,14 мА/см²-ге ұлғаюына әкеледі.

2.19 (ә)-суретте көрсетілгендей, зерттелетін барлық диапазонда жұтатын қабаттың қалыңдығы артқан сайын V_{OC} біршама төмендейді. V_{OC} төмендеуі J_{SC} ұлғаюымен тікелей байланысты, бұл заряд тасымалдаушылардың рекомбинациясына тікелей әсер ететінін ескерген жөн. 2.19 (б)-суретінде жұту қабатының қалыңдығына байланысты FF өзгерісі көрсетілген. Жұту қабатының қалыңдығының жоғарылауы кезіндегі FF монотонды төмендеуі тізбекті кедергінің жоғарылауымен түсіндіріледі. 2.19 (в)-суретінде J_{SC} ұлғаюы және V_{OC} мен FF төмендеуі әсер еткен перовскитті күн элементінің нәтижелі сипаттамалары көрсетілген. 300–700 нм диапазонында перовскитті күн элементі 10% -дан астам тұрақты өсуін байқауға болады. Дегенмен, 1300 нм-ге дейінгі жоғары қалыңдықта шамамен тиімділіктің 2% орташа жоғалуы байқалады. Осылайша, берілген шарттарда құрылғының оңтайлы қалыңдығы 700 нм деген тұжырым жасауға болады.

Бөлім бойынша қорытынды. SCAPS-1D бағдарламалық жасақтамасының көмегімен құрылған перовскитті күн элементінің компьютерлік моделін пайдалана отырып, күн элементтерінің оңтайландыру алгоритмін табуға болады. Кемтік тасымалдаушы қабатты қиыстыру арқылы перовскитті күн элементінің тиімділігінің шегі анықталды, бұл берілген негізгі міндеттердің бірі. Құрылған модельді верификациялау үшін бастапқыда құрылған модельдің сәйкестігі тексерілді, яғни есептелген деректер эксперименттік деректермен салыстырылды.

Соның ішінде тиімділік шегіне жету үшін параметрлерді сәйкестендіру бойынша жұмыстар жүргізілді:

– $CH_3NH_3SnI_3$ жұту қабатындағы оңтайлы беттік ақаулардың тығыздығы анықталды;

– $CH_3NH_3SnI_3$ жұту қабатындағы оңтайлы көлемдік ақаулардың тығыздығы анықталды;

– перовскитті күн элементінің ең жақсы кемтік тасымалдаушы қабаты анықталды;

– перовскитті күн элементінің ең жақсы металл контакт қабаты анықталды;

– $CH_3NH_3SnI_3$ негізіндегі перовскитті күн элементінің жұту қабатының оңтайлы қалыңдығы анықталды.

Әрі қарай, осы бөлімде бұл параметрлер күн элементтерінің қуатын түрлендіру тиімділігіне әсерін ескере отырып сандық түрде бағаланды.

Осылайша, бұл бөлімде компьютерлік модель жасалды және PCE=28% және толтыру коэффициенті FF=84% болатын перовскитті күн элементінің

тиімділік шегінің сандық нәтижелері алынды, оның ішінде шекті тиімділікті алу үшін беттік және көлемдік ақаулар санының оңтайлы параметрлері табылды.

Тиісінше, келесі бөлім перовскитті күн элементінің (сандық) оңтайлы құрылымы бар компьютерлік модельді жүзеге асыру мақсатында жасалған тәжірибенің нәтижелеріне арналған. Осы жұмыстың тәжірибелік бөлігінде күн элементтерін өндіру мен алынған жартылайөткізгіш құрылымдарды тиімділік шегіне, оның ішінде тұрақтылыққа (деградацияға) зерттеудің заманауи әдістері қолданылды.

Бұл диссертациялық жұмыс қойылған міндеттерді толыққанды іске асыру және оларға қол жеткізу үшін теориялық (есептік) және тәжірибелік бөлімді қамтиды. Бұл тәсіл перовскиттерге негізделген күн элементтерінің тиімділігі мен тұрақтылығының шегін анықтау үшін жасалған есептеулер мен тәжірибелердің нәтижелеріне объективті көзқарасты қамтамасыз етеді.

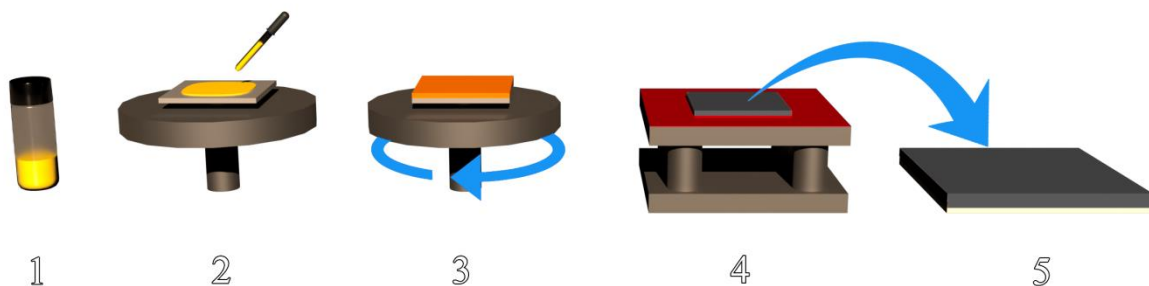
3 ҮЛГІЛЕРДІ ТӘЖІРИБЕЛІК ЗЕРТТЕУ

3.1 Материалдардың синтезі

$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ перовскит негізіндегі күн элементін синтездеу үшін келесі реактивтер пайдаланылды: N,N-диметилформаид ($HCON(CH_3)_2$, 99,8%, CAS нөмірі: 68-12-2, Sigma-Oldrich, Ұлыбритания), метиламмоний йодид (CH_6IN , >99,5%, CAS нөмірі: 14965-49-2, люминесцентті технология, Тайвань), қорғасын(II) хлориді ($PbCl_2$, 99,999%, CAS нөмірі: 7758-95-4, люминесцентті технология, Тайвань), фтормен легирленген қалайы оксиді (FTO) (өлшемдері 50*50 мм, қалыңдығы 2,2 мм, меншікті кедергісі 7 Ом/кв, Solaronix SA, Швейцария), легирленген N-типті кремний (диаметрі 200±0,5 мм, қалыңдығы 200±20 мкм, меншікті кедергісі 1,8–13 Ом·см, Atecom Technology, Тайвань), тазартылған су, ацетон, этанол, Hellma арнайы тазартқыш концентраты (Hellmanex III, Германия), газ тәрізді азот, Kimtech Kimwipes science түксіз майлықтар, шыны құты 10 мл. Реагенттер ешқандай қосымша тазартусыз дайын ерітіндіні дайындау үшін пайдаланылды.

Жұқа перовскит үлдірлерін жағу үшін фтормен легирленген қалайы диоксид (FTO) өткізгіш қабатымен қапталған шыны төсеніштер мен шыны төсеніштер, сондай-ақ N-типті Si/SiO₂ кремний төсеніштері пайдаланылды. Өлшемі шамамен 1,5x1,5 см қолданылатын төсеніштер концентрлі күкірт қышқылы (H_2SO_4) және 30% сутегі асқын тотығы (H_2O_2) қоспасымен 10 минут бойы 3:1 көлемдік қатынаста алдын ала тазартылады, содан кейін төсеніштер тазартылған сумен жуылады, кептіріледі және ультракүлгін лампамен жабдықталған озонаторға (Ossila UV Ozone Cleaner) 15 минутқа салынады. Төсеніштер тазалау жүргізілгеннен кейін бірден қолданылды.

Перовскит жұқа үлдірін дайындау процесі 3.1-суретте көрсетілген. Перовскит үлдірлері құрғақ үрленген қолғап қорапшасында (үрленген ауаның салыстырмалы ылғалдылығы 3-8%) және ашық ауада (үрленген ауаның салыстырмалы ылғалдылығы 40%) айналмалы төсенішке (ағыл. spin-coating) вакуумдық төсенішті ұстағышы бар Spin-Coater WS-650 MZ-8NPPB (Laurell Technologies Corporation, АҚШ) коррозияға қарсы айналдыру құрылғысының көмегімен ерітіндіні жағу арқылы алынды. Көптеген перовскит үлдірлері үшін негізгі жағу бағдарламасы келесі қадамдардан тұрды: $CH_3NH_3I:PbCl_2$ үлгілері 3:1 (м/м) $CH_3NH_3I:PbCl_2$ көмегімен дайындалды және реакция бөлме температурасында барлық қатты заттар ерігенше араластыра отырып жүргізілді. Қатты бөлшектерді жақсырақ еріту үшін құты 60°C температурада қыздырылды. Үлгілер 30 секунд ішінде 1000 айн/мин жылдамдықта 50 мкл перовскит көлемінде центрифугалау әдісі арқылы дайындалды, содан кейін ауада 10 минут қалдырылды, содан кейін 90 мин 100° температурада күйдірілді, содан кейін ашық ауада 10 мин 120°C күйдіру жүргізілді. Дайындалған үлгілер инертті ортада бөлме температурасына дейін салқындату үшін қалдырылды. Бұл әдіспен перовскиттің жеке функционалды қабаттары шамамен 200 нм қалыңдығын берді.



1 – $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ ерітіндісі; 2 – 50 мл ерітіндіні төсенішке жағу; 3 – 30 с ішінде 1000 айн/мин центрфугалау; 4 – 100 - 120°C температурада 100 мин жұмсарту; 5 – дайын үлгі

3.1 сурет – Перовскит жұқа үлдірін дайындау процесінің сұлбалық көрінісі

3.2 Өлшеу қондырғыларының жалпы сипаттамасы

3.2.1 Вольт-амперлік сипаттама

Әзірленген үлгілердің вольт-амперлік сипаттамалары PV «PV Measurements, Inc.» компаниясының ВАС IV-16L өлшем қондырғысы арқылы өлшенді. Барлық өлшеулер бөлме температурасында жүргізілді. Жалпы вольт-амперлік сипаттамаларын өлшеу үшін «Физика-техникалық институт» ЖШС-ның («Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық ғылыми-зерттеу техникалық университеті» КЕАҚ) фотоэлектрлік құбылыстар мен құрылғылар зертханасындағы бағдарламалық-аппараттық кешен қолданылды.

IV-16L қондырғысы (3.2-сурет) өлшеуіш контактілердің екі түрімен жабдықталған:

- а) «Кельвин зондтары»;
- ә) арнайы өлшеу тақтайшалары.

«SMART WIRE» технологиясы арқылы жасалған контактілері бар фотоэлементтер қосымша сатып алынған жабдықтың көмегімен өлшенеді. Кешен жарық берушіден, жарық берушінің кіріктірілген басқару сызбасы бар тұрақты токпен жарық берушіні қоректендіргіштен, жайма кернеуін және дыбыс беруінің сәйкестігін және NI-6251 ақпаратты жинақтау тақшасы бар батареяларды қалыптастыру блогынан, ақпаратты жинақтау тақшасы орнатылған дербес компьютерден және бағдарламалық қамтамасыз етуден тұрды. Басқару және бастапқы өңдеу LabVIEW бағдарламасы арқылы жүзеге асырылды. Фототок В5-43 қуат көзіне тізбектей жалғанған амперметрмен өлшенді. Өлшемдер фотоэлементтерде бөлме температурасында жүргізілді (Б қосымшасы).



3.2 сурет – IV-16L қондырғысы

3.2.2 Кванттық тиімділік

Оптикалық сипаттамалар QEX-10 (PV Measurements, Inc., АҚШ) қондырғысында жүргізілді. Оптикалық сипаттамаларды өлшеу үшін «Физико-техникалық институт» ЖШС-ның («Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық ғылыми-зерттеу техникалық университеті» КЕАҚ) фотоэлектрлік құбылыстар мен құрылғылар зертханасындағы бағдарламалық-аппараттық кешен қолданылды.

Бұл қондырғы күн элементтерінің кванттық тиімділігін өлшеуге арналған. Сонымен қатар қондырғы 300 нм-ден 1100 нм-ге дейінгі диапазондағы үлдір арқылы жарықтың өтуін өлшей алады. Өткізу коэффициенті және оның толқын ұзындығына тәуелділігі өткізу спектрі деп аталады. Өткізу коэффициентін орта арқылы өтетін сәулелену ағынының үлгіге түсетін сәулелену ағынына қатынасы ретінде сипаттауға болады. QEX10 сынақтан өтетін үлгілерді тұрақты монохроматты жарықпен қамтамасыз ету үшін ксенон доға шамының көзін, монохромататорды, сүзгілерді және шағылыстыратын оптиканы пайдаланады (3.3-сурет). Кең жолақты ығысу жарығы соңғы пайдалану шарттарын имитациялау үшін сынақ қондырғысын да жарықтандырады. Жүйеде күн элементтерін әзірлеу үшін өлшеу жылдамдығы мен дәлдігін қамтамасыз етуге арналған анықтау сызбасы пайдаланылады (В қосымшасы).



3.3 сурет – QEX-10 қондырғысы

3.3 Тәжірибелік үлгілерді өлшеу әдістемесі

3.3.1 Вольт-амперлік сипаттаманы өлшеу

Күн элементтерінің вольт-амперлік сипаттамасын өлшеу әдістемесі (тұрақты электронды-кемтік токқа айналдырылған генерацияланған тасымалдаушылар санының күн элементінің бетіне түсетін жарық фотондарының санына қатынасы) келесідей анықталады. Зерттелетін үлгіге токты өлшеуге арналған металл контактілерді әкелуге мүмкіндік беретін өлшеу үстеліне үлгі қойылады. Контактілер қосылғаннан кейін үлгі зерттелетін материалдың электромагниттік толқындарының жұтылу диапазонын қамтитын әртүрлі толқын ұзындығы бар монохроматикалық жарықпен жарықтандырылады. Электр магниттік толқындардың күн элементіне түскенде сыртқы желіге енгеннен кейін детектрленген электронды-кемтік жұптары пайда болады. Содан кейін кванттық тиімділік есептеледі.

Жарық вольт-амперлік сипаттамаларын өлшеу үстелінің температурасы 25°C болғанда өлшеу стандартты AM1.5 спектріне мүмкіндігінше жақын спектрмен және 1000 Вт/м^2 («1 Sun» ретінде анықталатын) қарқындылығы бар AAA класты күн имитаторының сәулеленуімен жарықтандырылған күн элементтерімен орындалды.

3.3.2 Кванттық тиімділікті өлшеу

Күн элементтерінің кванттық тиімділігін өлшеу әдістемесі келесідей болады. Үлгі белгілі бір жарық шоғын одан әрі өткізу үшін зерттелетін үлгіні бекітуге мүмкіндік беретін өлшеу үстеліне қойылады. Өлшеу кезінде жарық сәулесі түйісу жолдарының арасындағы күн элементінің көлеңкеленбеген

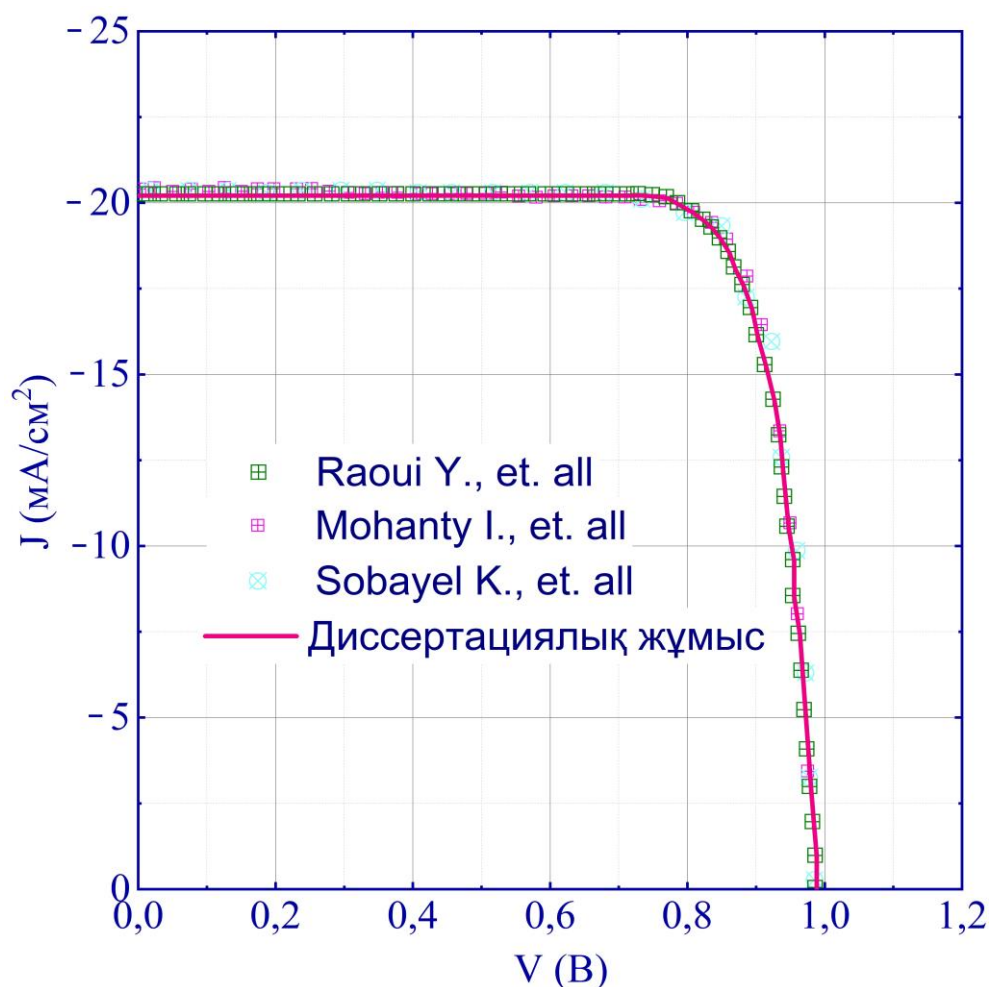
бөлігіне шоғырланды. Кванттық тиімділікті өлшеу кезіндегі жарық сәулесінің өлшемі шамамен 5 мм^2 болды. Кванттық тиімділік мәні 300 нм-ден 1100 нм-ге дейінгі түскен сәулеленудің толқын ұзындығында өлшенді. Кванттық тиімділік үлгіге түсетін жарық мөлшерінің үлгімен әрекеттесетін жарық мөлшеріне қатынасын өлшейді. Ішкі кванттық тиімділік үлгіге түсетін фотондардың генерацияланған электронды-кемтік жұптарының санына қатынасын көрсетеді. Идеал күн элементтерінің кванттық тиімділігі төртбұрышты пішінге ие, бірақ ол нақты күн элементтері үшін рекомбинация мен ақаулардың әсерінен бұрмаланған.

3.4 Дайындалып алынған перовскитті күн элементінің тәжірибелік нәтижесін верификациялау

Верификациялау және қайшылықсыздық сәйкес параметрлердің өзгеруінің бірдей сипатын білдіреді, яғни жекелеген телімдердегі функционалдық тәуелділіктердің негізгі қасиеттерінің бірдей көрінісі, мысалы: арту, кему, экстремумдар, дөңестік және т.б. Осы тұжырымдаманы тереңірек қарастырған кезде верификациялау мен қайшылықсыздықтың мүмкін болатын тексеру критерийлерінің әртүрлілігі айқын болады. Дегенмен, орталық шек теоремасы верификациялау мен қайшылықсыздықты тексерудің үйлесімсіздіктің қателер заңына бағынуын тексеру арқылы деген әмбебап әдісін ұсынады. Яғни, түпнұсқа мен әдеби деректер арасындағы үйлесімсіздік ешбір заңдылықты сипаттамауы үшін үйлесімсіздік өзін айтарлықтай бейберекет ұстауы керек, басқаша айтқанда нөлдік математикалық болжамы бар қалыпты үлестіру заңына бағынуы керек. Мұндай тексеру үшін белгілі статистикалық критерийлер бар, атап айтқанда белгілі Пирсон критерийі жатады. Мұндай тәсіл техникалық жүйелер мен процестер үшін негізделген: параметрлерді түпнұсқаға тіркеу көбінесе шудың қабаттасуымен байланысты, яғни есепке алынбайтын факторлардың әсері, соның ішінде тіркеу жабдығының қателері.

Осылайша, перовскитті күн элементінің ұяшығын тәжірибелік модернизациялау алдында верификациялау мен қайшылықсыздыққа тексеру жүргізілді, яғни жалпыға ортақ перовскитті күн элементінің ($\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$) дайындалып алынған тәжірибелік деректері әдеби деректермен салыстырылды. Салыстыру үшін параметр ретінде перовскитті күн элементінің вольт-амперлік сипаттамалары таңдалды. Бұл жұмыста алынған тәжірибелік деректер [198–200] әдеби деректермен салыстырылды және 3.4-суретте көрсетілген.

Осылайша, тәжірибелік үлгіні дайындаудың таңдап алынған әдістемесінің верификациялауы мен қайшылықсыздығы әдеби тәжірибелік деректермен расталды және басқа зерттеушілердің нәтижелерімен жақсы жинақтылығын көрсетті.



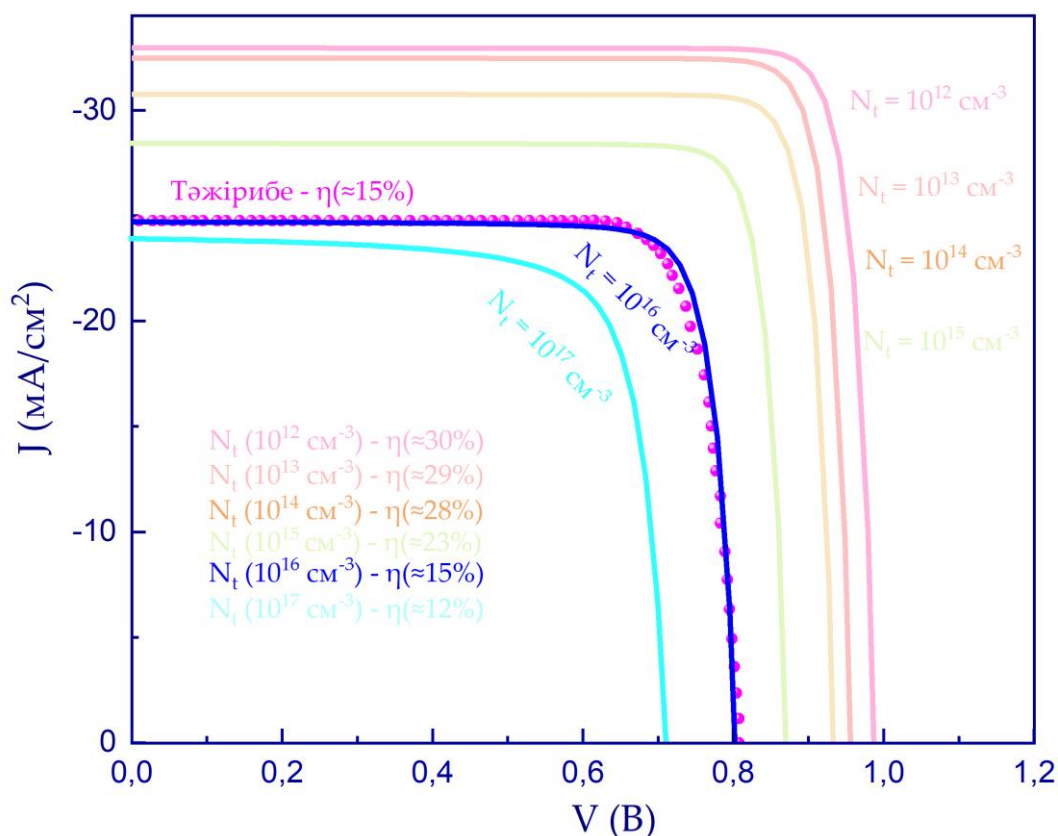
3.4 сурет – Дайындалған күн элементінің вольт-амперлік сипаттамаларын өзге зерттеулермен салыстыру

3.5 Жаңғыртылған перовскитті күн элементінің құрылымының тәжірибелік нәтижелері

Органикалық-бейорганикалық перовскитті күн элементтерінің құрылысының физикасы әлі де талқыланып жатыр. Кернеудің әртүрлі жайма жылдамдықтарында пайда болатын ток кернеуі қисығының гистерезисі перовскит үлдіріндегі жылжымалы иондардың баяу қозғалысымен түсіндіріледі [201, 202]. Тығыздық функционалдық теориясын (DFT) пайдалана отырып, бұрын йод пен метиламмоний (MA) вакансияларының түзілу энергиясы айтарлықтай төмен, бұл екі вакансия бөлме температурасында жоғары концентрацияда болатыны бұрын көрсетілген [203]. Сонымен қатар, йодтың вакансиялары құрылғы арқылы көшуі мүмкін екендігі анықталды [204]. Йодтың қозғалғыш вакансиялары туралы гипотеза қосымша иондардың ұшу уақытының масс-спектрометриясын өлшеу арқылы расталды, бұл микроскопиялық дақтарды жарықтандыруға дейін және одан кейінгі химиялық құрамның өзгерістерін анықтады [205]. Сондай-ақ перовскит қабаты арқылы алтын [206] немесе сутегі [207] сияқты басқа түрлердің миграциясының

дәлелдері бар. Бетті оңтайландыру гистерезисті жоя алатыны көрсетілді [208–210]. Инверттелген құрылғыларда (алдыңғы жағына шығарылған кемтіктер, артқы жағына шығарылған электрондар) аз ғана гистерезис бар екендігі туралы деректер бар [211].

Диссертациялық жұмыстың 2.2 және 3.3 тарауларында сипатталғандай вольт-амперлік сипаттамалары өлшенді және модельденді. Алынған вольт-амперлік сипаттамалар беттік және көлемдік ақаулардың әсерін ажыратуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар перовскитте басқа ақауларды да байқауға болады, мысалы, CH_3NH_3 вакансиялары, заряд тасымалдаушысының баяу қозғалғыштығы шамамен $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Алынған вольт-амперлік сипаттамалардың тәжірибелік және сандық нәтижелері арасындағы айырмашылық вольт-амперлік сипаттамалар гистерезисіне, рекомбинацияға және мол ақаулардың болуына тікелей байланысты болуы мүмкін. Әрі қарай, көлемдік және беттік ақаулардың әсерін ескере отырып жүргізілген сандық талдау нәтижелері перовскитті күн элементінің вольт-амперлік сипаттамасы алынған тәжірибелік нәтижесімен көрсетілді. Берілген нәтижелердің салыстыруы 3.5-суретте көрсетілген.



3.5 сурет – Өзірленген күн элементінің вольт-амперлік сипаттамаларын ақаулар ескерілген сандық талдау нәтижелерімен салыстыру

3.5-суретте көлемдік және беттік ақаулар концентрациясының артуымен тек кернеу мен ток азайып қана қоймайды, сонымен қатар вольт-амперлік сипаттамасының сипаты өзгереді, бұл толтыру коэффициентінің төмендеуіне

тікелей байланысты болады. Ақау концентрациясы $N_t=10^{15} \text{ см}^{-3}$ кезінде тәжірибелік нәтижемен айтарлықтай сәйкестік байқалады. Тәжірибелік жолмен алынған үлгінің төмен өнімділігі ақаулардың жоғары концентрациясының, рекомбинацияның және гистерезистің, сондай-ақ үлгідегі ықтимал деградация процесінің болуымен түсіндіріледі. Дегенмен, суретте 10^{12} см^{-3} -тен 10^{15} см^{-3} -ке дейінгі диапазондағы вольт-амперлік сипаттаманың сипаты өзгеріссіз қалатыны көрсетілген, бұл тиімді толтыру коэффициентін көрсететті. 10^{15} см^{-3} -тен жоғары концентрацияда вольт-амперлік сипаттама сипатының қарқынды өзгеруі басталады, бұл толтыру коэффициентіне және тиімділікке теріс әсер етеді.

Сонымен, 3.5-суретте 0 В кернеуде кіріктірілген потенциал арқылы қозғалатын теріс иондар (аниондар) электронды контактіге, оң иондар (катиондар) кемтікті контактіге ауысатыны байқалады. Иондар бұл күйде кіріктірілген өрісті өтейді, зарядтың жойылуына жол бермейді. Дегенмен, 1 В-та алдын ала кондициялану кезінде иондар қарама-қарсы жаққа жылжиды және кіріктірілген потенциалды күшейтеді.

Қозғалмалы иондармен туындатылған гистерезисті жақсырақ түсіну үшін ақаулардың, рекомбинацияның және тасымалдаушылардың диффузия ұзындығының вольт-амперлік сипаттамасының гистерезисіне әсері талданады. Екі материалдың арасындағы бөліктің шекаралардың тыйым салынатын аймақ енінде энергия деңгейлері болады, олар көбінесе тұзақтарды қамтитын рекомбинацияны тудырады. Сондай-ақ интерфейстің беттік күйлерінің пассивациясы – күн элементінің жоғары тиімділігіне қол жеткізу үшін маңызды кадам.

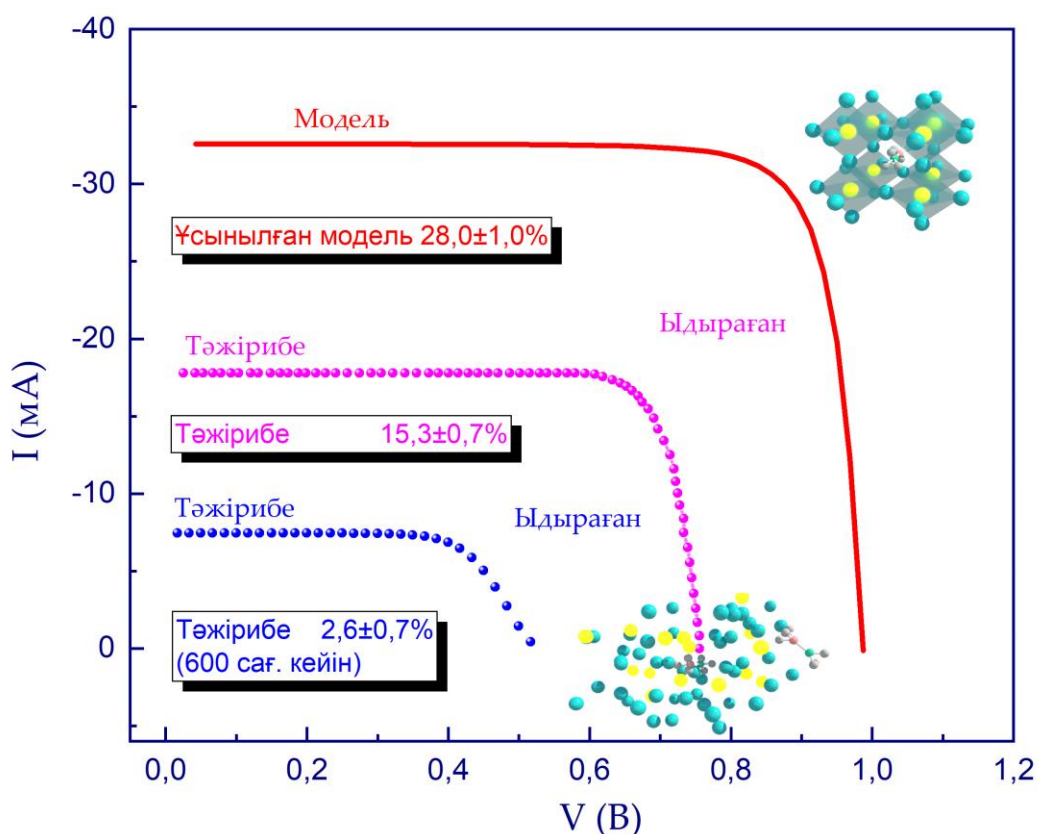
Энергияны түрлендіру тиімділігі жоғары күн элементтері диффузия ұзындығы жеткілікті ұзын болғанда және беттік рекомбинация мен ақаулар басым болмағанда ғана жүзеге асырылуы мүмкін. Диффузия ұзақтығын ұлғайту және ақаулар мен рекомбинацияларды азайту арқылы жоғары тиімділікке ұмтылу қозғалғыш иондардың тығыздығы өзгеріссіз қалса да, гистерезистің төмендеуінің оң жанама әсеріне ие.

Модельдеу нәтижелері ақаулардың болуы толтыру коэффициентіне неліктен тәуелді екенін және қуатты түрлендірудің жоғары тиімділігі мен ақаулардың төмен тығыздығы неге өзара байланысты екенін түсіндіреді. Үлгіде ион тығыздығы өзгеріссіз қалдырылды, ал беттік және көлемдік ақаулардың тығыздығы реттелді. Сондай-ақ қозғалғыш иондардың тығыздығы перовскиттің түріне және өңдеу жағдайларына байланысты деп болжауға болады. Гистерезис қозғалғыш иондар санының артуымен жоғарылайтынын ескерген жөн. Абсолютті тиімділік белсенді қабаттың қалыңдығы, перовскит архитектурасы және т.б. сияқты факторларға байланысты екенін ескеру керек.

Сонымен қатар беттік және көлемдік ақаулардың оңтайлы саны, сондай-ақ атмосфералық деградацияның әсері бойынша ұсыныстарды таңдау мақсатында тәжірибелік және сандық деректерді салыстыру жүргізілді. Тәжірибе барысында тұрақтылық пен тиімділік шегін сақтаудың маңызды факторы ақауларды, рекомбинацияны және гистерезистерді есепке алу болып

табылатыны анықталды, бірақ, сонымен бірге атмосфералық ылғалдың әсерін де ерекше атап өту қажет.

3.6-суретте вольт-амперлік сипаттаманың үш қисығының салыстыру деректері берілген: ұсынылған ақау тығыздығы (модель) бар вольт-амперлік сипаттама, тәжірибелік үлгінің вольт-амперлік сипаттамасы, тозуға ұшыраған үлгінің вольт-амперлік сипаттамасы. Графиктен үш қисықтың вольт-амперлік сипаттамаларының ұқсас сипаты бар екенін көруге болады. Бұл тиімділік айтарлықтай ерекшеленсе де, толтыру коэффициентінің пайыздық қатынасы ұқсас болатынын көрсетеді. Ұсынылған модель $28,00 \pm 1,00$ % тиімділікпен ең жақсы өнімділікті көруге болады. Тәжірибелік жолмен алынған үлгі $15,27 \pm 0,70$ % тиімділікті көрсетті. Тәжірибелік үлгінің тиімділігінің төмендеуі беттік және көлемдік ақаулардың болуымен түсіндіріледі, бұл жұмыста алынған сандық модельмен расталады (3.5-сурет). 24 сағат бойы атмосфера әсер еткеннен кейін тиімділіктің одан әрі $15,27 \pm 0,70$ %-дан $2,63 \pm 0,70$ %-ға дейін төмендеуін оның деградациясымен түсіндіруге болады.



3.6 сурет – Ұсынылған сандық модельдің вольт-амперлік сипаттамасын нақты тәжірибелік деректермен салыстыру

Бөлім бойынша қорытынды. Перовскитті күн элементтерінің жоғары тиімділігі мен оларды өндіру технологиясының салыстырмалы түрде қарапайым болуы фотовольтаикада танымал және перспективті етті.

Бөлімде тәжірибелік жолмен алынған үлгілер сипатталды. Соныме бірге алынған тәжірибелік үлгінің сандық модельмен салыстырылуы көрсетілді, онда

құрылғы сипаттамаларына жұтқыш қабаттағы көлемдік және беттік ақаулардың әсері қарастырылған. Бұл бөлімде тәжірибе кезінде (тиімділігі 15,27 %) айтарлықтай мөлшерде ақаулар ($N_t=10^{15} \text{ см}^{-3}$) түзілетіні, соның салдарынан өнімділіктің төмендейтіні анықталды. Дегенмен, бөлімде жоғары тиімділік көрсетілген, ұсынылған ақау тығыздығы $N_t=10^{12} \text{ см}^{-3}$ -ге тең дайындалған сандық модель Шокли-Кайссер шегіне жақын, бұл перовскит жұтқышының тыйым салынатын аймақ ені үшін шамамен 33% құрайды. Шокли-Кайссер шегінде оптикалық шығынның болмауы, сәуле тарамайтын рекомбинация және идеал тасымалдаушылар қозғалғыштығы сияқты бірқатар жеңілдетулерді қамтығанымен, бұл факторларды сандық зерттеулерде белгілі бір дәрежеде есепке алуға болады. Сонымен қатар соңғы нәтижелер берілген материал қасиеттері үшін өнімділіктің «оптимистік» шегін қамтамасыз етеді, одан әрі жақсартуларды болжайды. Көлемдік және беттік рекомбинацияның, гистерезистің, тасымалдаушылардың қозғалғыштығы мен өмір сүру уақытындағы ақаулардың рөлі, сонымен бірге құрылғының өнімділігі мен тұрақтылығына қозғалғыш иондардың әсерін нақты сипаттауды талап етеді. Бұл диссертациялық жұмыстың нәтижелері перовскитті күн элементтерінің жоғары тиімділігі мен тұрақтылығына қол жеткізудің бірнеше тәсілдерін анықтауға көмектеседі.

Алайда, дайындалып алынған тәжірибелік үлгінің 15,27% тиімділігі 2,63%-ға дейін төмендейді, бұл алынған архитектураның тез деградацияға ұшырайтынын көрсетеді. Осылайша, осы бөлімнің нәтижелеріне сүйене отырып, перовскитті күн элементінің алынған құрылымының тұрақтылығын зерттеу мәселесі туындайды.

4 ПЕРОВСКИТТИ КҮН ЭЛЕМЕНТІНІҢ ДЕГРАДАЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

4.1 Өлшеу құрылғыларының жалпы сипаттамасы

4.1.1 Сканерлеуші электронды микроскоп

Әртүрлі факторларға тұрақтылықты сынауға дейін және одан кейін дайындалып алынған үлгілердің морфологиясын зерттеу 500 В-тан 30 кВ-қа дейінгі үдетуші кернеуінде және 30 кВ-та иондық сәуленің рұқсаты 10 нм Quanta 200i 3D (FEI Company, Hillsboro, OR, АҚШ) сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) әдісі арқылы жүзеге асырылды. Үлдір бетінің СЭМ кескіндері әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың физика-техникалық факультетінде (Алматы, Қазақстан) орналасқан Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертхананың (АТҰНЗ) Quanta 200i 3D микроскоптарының (4.1-сурет) көмегімен алынды.



4.1 сурет – Quanta 200i 3D сканерлеуші-электронды микроскоп (АТҰНЗ, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан)

4.1.2 ИК-Фурье- спектроскопия

Инфрақызыл спектрлік диапазонда зерттелетін заттардың оптикалық спектрлері әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың физика-техникалық факультетіндегі (Алматы, Қазақстан) криофизика және криотехнология зертханасында орналасқан «ИНФРАСПЕК» компаниясының (Санкт-Петербург, Ресей) ФСМ 2203 типті Фурье ИҚ-спектрометрінің көмегімен алынды (4.2-сурет). Өлшеудің оптикалық спектрлік диапазоны 370-7800 1/см, максималды спектрлік рұқсат 0,125 1/см болды. Бұл жағдайда сигналдың шуылға қатынасы 60000 шартты бірліктен астам (Г қосымшасы).



4.2 сурет – FCM 2203 типті FTIR спектрометр құралы

4.2 Тәжірибелік үлгілерді өлшеу әдістемесі

4.2.1 Сканерлеуші электронды микроскоппен өлшеу жүргізу (СЭМ)

Әдетте микроскоп «Standby» күту режимінде болады. Бұл күйде компьютер және кейбір электрондық опциялар өшіріледі, бірақ вакуумдық басқару және сорғылар жұмысын жалғастырады. Тек жөндеу жұмыстарын жүргізу мақсатында құрылғыны толығымен өшіруге болады. Микроскопты «Standby» күйінен ауыстыру үшін алдымен алдыңғы панельдегі START түймесін басу керек. Бұл электрониканы қосады, компьютер қосылады және Windows® операциялық жүйесі жүктеледі. Содан кейін сәйкес таңбаны екі рет басу арқылы Smart SEM операциялық ортасын іске қосуға болады.

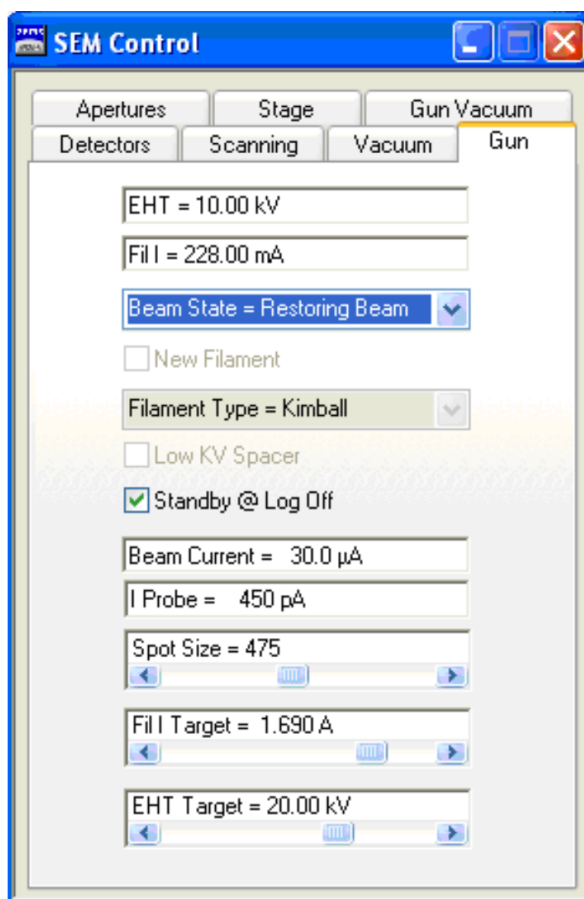
Әрі қарай пайдаланушы өзінің пайдаланушы аты мен құпия сөзін енгізуі керек. Smart SEM бағдарламалық жасақтамасын іске қосқаннан кейін алдымен SEM Control терезесін ашу керек. Gun Vacuum қосымша бетінде VENT сөндіргішінің көмегімен үлгі камерасын желдету басталады. Сонымен бірге камерадағы қысымның қоршаған орта қысымына қатысты теңестірілуі біртіндеп реттеледі (ұзақтығы 3-5 минут). Сыналатын үлгілер алдымен тиісті үлгі ұстағышына бекітілуі тиіс. Қысымды теңестіру аяқталғаннан кейін зат қойылатын үстелі бар камераның есігін өзіңізге қарай шығаруға болады.

Камера есігін қайтадан жаппас бұрын, есікті жапқан кезде үлгінің камераның ішкі беттерінен зақым келмейтініне көз жеткізу керек. Содан кейін, SEM Control терезесіндегі Gun Vacuum қосымша беті арқылы камераның есігін қолыңызбен басып, айдау процесін (Pump) қайтадан бастауға болады. Айдау уақытын азайту үшін үлгіні өзгертудің бүкіл процесін жеткілікті жылдам орындау қажет. Сондықтан сыналатын үлгілер ұстаушыда болуы керек.

Құрал түріне байланысты үлгіні жылдам өзгерткен кезде және бекітілген үлгілер газдар шығармайды деген жағдайда айдау уақыты 5-тен 10 минутқа дейін деп есептелуі керек. Егер, керісінше, өте үлкен меншікті беті бар р немесе

вакуум жағдайында газдар шығатын үлгілер бекітілсе, онда бұл айдау уақытының ұлғаюына әкелуі мүмкін. Бұғаттан шығару мезетіне жету күй жолағында көрсетіледі. Егер V_{ac} бақылау өрісінде жасыл белгі пайда болса, онда катодқа кернеу беруге және үдетуші кернеуді қосуға болады. Бұл жағдайда System Vacuum терезесіндегі вакуум мәні кемінде $3,7-3,8 \times 10^{-5}$ Torr болуы керек.

Катодтың қызу тогы мен үдетуші кернеуінің қосылуы Gun терезесіндегі SEM Control панелімен жүзеге асырылады (4.3-сурет). Ол үшін Beam State терезесінде Beam On командасын таңдау керек. Пайдаланушы алдын ала үдетуші кернеу (EHT Target) мен зонд тогын (I Probe) таңдайды. Таңдалған үдетуші кернеуге қарамастан, катодтың қызуы 10 кВ жүзеге асады (EHT терезесі), құрылғы катодтағы ток күшін баяу арттыра бастайды, ағымдағы токтың мәні терезеде (Fill) көрсетіледі. Fill and Fill Target терезелеріндегі мәндер теңестірілгенде, үдетуші кернеудің берілген мәні орнатылады және нәтиже бейне түрінде алынады.



4.3 сурет – Катодтың қызу тогы мен үдетуші кернеуді қосуға арналған терезе

Суретте берілген ақпараттың сапасын көрсететін және бейнені алу кезінде ең маңызды болып табылатын СЭМ параметрлері – бұл үдетуші кернеу (EHT), жұмыс қашықтығы (WD) және зонд тогы (I Probe). Бір жағынан, бұл параметрлер үлгінің қасиеттері және зерттеу мәселесінің сәйкес тұжырымы

арқылы анықталады. Екінші жағынан, олар көптеген басқа СЭМ параметрлеріне әсерін тигізеді, мысалы: ажыратымдылық, сигналдың шуға қатынасы, айқындылық шегі немесе минимал ұлғаю (шолу ұлғаю).

Жұмыс параметрлерінің өзі де зерттелетін үлгіге әсер етеді. Үдетуші кернеу мен зонд тогы үлгі бетіне енетін электронды сәуленің ену тереңдігіне және сәйкесінше кескін сапасына, үлгінің электронды сәулемен жүктелуіне айтарлықтай әсер етеді (сәулені зақымдау, зарядтау және т.б.).

Екінші жағынан, әртүрлі параметрлер қолданылатын детекторлау жүйесіне де байланысты болады. Егер үлгі екінші реттік электронды детектормен (SE1) зерттелсе, онда салыстырмалы түрде қысқа жұмыс қашықтығымен, шағын үдетуші кернеумен және азғантай зонд тогымен жұмыс істеуге болады. Дегенмен, сигнал көзі ретінде шағылысқан электронды детектор (QBSD) немесе сипаттамалық рентгендік сәулелену (EDX) пайдаланылса, жоғары үдетуші кернеумен және зонд тогымен жұмыс істеу қажет. Содан кейін қолданылатын детекторға байланысты жұмыс қашықтығы детектордың геометриясына сәйкес таңдалады.

Осылайша, бұл диссертациялық жұмыста Quanta 200i 3D сканерлеуші электронды микроскоптың рұқсаты электрондық шоқтың режимінде 1,2 нм-ге дейінгі, ал иондық шоқ режимінде 7 нм-ге дейінгі аралықты құрайды.

4.2.2 FTIR спектрлерін өлшеу

Әмбебап зертханалық ФСМ 2203 ИҚ Фурье спектрометрлері спектрдің орташа инфрақызыл аймағында ғылыми зерттеулер мен аналитикалық өлшеулер жүргізуге арналған. Онымен газ тәріздес, сұйық және қатты күйдегі органикалық және бейорганикалық заттардың, соның ішінде үлдірлер мен ұнтақтардың үлгілерін сапалық және сандық талдау жүргізуге болады. ФСМ 2203 Фурье спектрометрлері динамикалық туралауды қажет етпейтін, өздігінен өтемделуі бар Майкельсон интерферометріне негізделген болып табылады. Спектрометрлер су буы мен көмірқышқыл газынан келетін спектрлік кедергілерді азайту үшін құрғақ ауа немесе азотты үрлеп тазарту жүйесімен жабдықталған және оптикалық терезелер мен жарықты бөлгіште ылғалдан қорғайтын жабыны бар. Аспаптарды басқару, өздік тестілену, тіркеу, талдау және спектрлерді өңдеу операцияларымен автоматтандырылған және дербес компьютер компания мамандарымен Windows 10 ортасы үшін әзірлеген FSpec орнатылған базалық бағдарламалық жасақтамасын пайдалану арқылы жүзеге асырылады. Бағдарламада интуитивтік айқын пайдаланушы интерфейс бар, ол ФСМ 2203 спектрометрлерінде алынған спектрлердің жеке кітапханаларын жасауға, сонымен қатар стандартты кітапханаларды пайдалануға және *.spe, *.sps, *.dx, *.asc пішімдегі спектрлермен жұмыс істеуге мүмкіндік береді. Спектрлерді өңдеу негізгі математикалық операциялар мен түрлендірулерді, спектрлік сызықтарды іздеуді және олардың параметрлерін анықтауды қамтиды.

Инфрақызыл зерттеудің үлкен артықшылықтарының бірі алынған спектр ең алдымен үлгінің химиялық құрамымен анықталады. Жалпы, инфрақызыл зерттеу физикалық құрылымға аз тәуелді болады, оның бояу өзгергіштігі, ерігіштігі мен үлгіні анықтау үшін қолданылатын басқа да физикалық әдістер арқылы алынған нәтижелерге әсер етуі мүмкін.

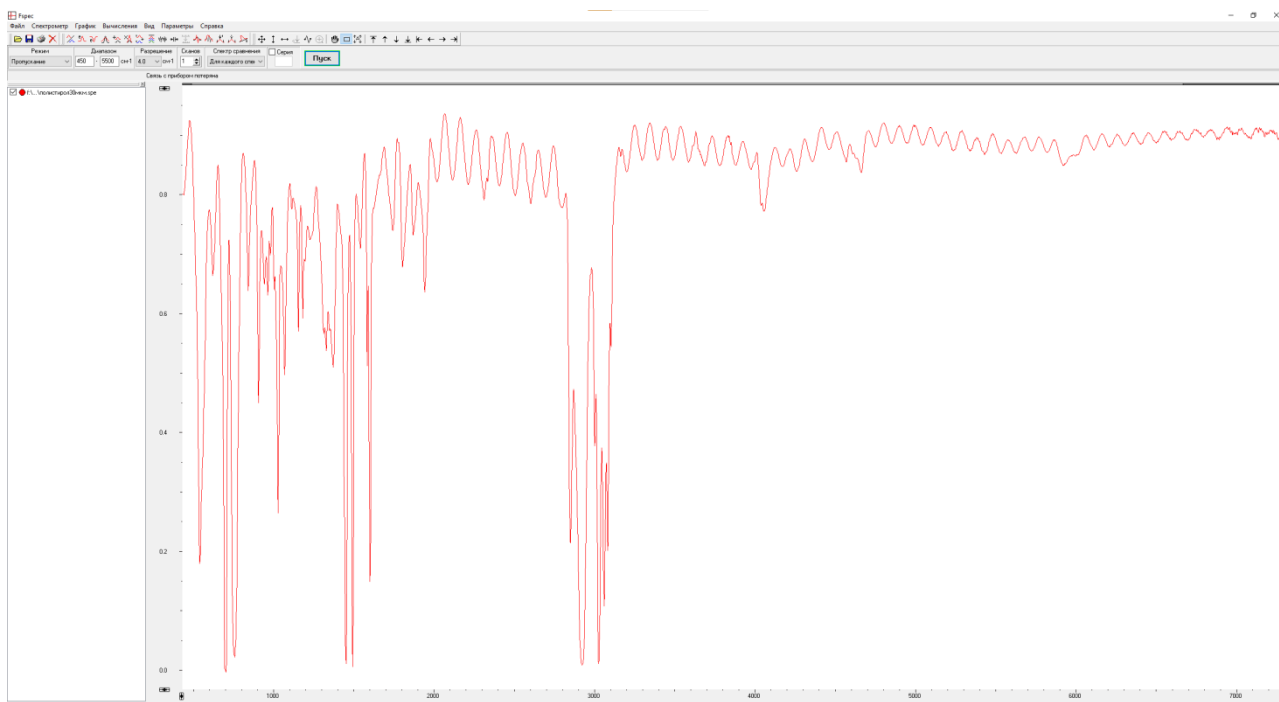
Егер инфрақызыл сәулелену зат арқылы өтетін болса, онда инфрақызыл фотондардың энергиясы молекулалар мен атомдық топтардың айналуын, сонымен бірге тербелістерін тудыруға жеткілікті болады. Химиялық топтардың табиғатына байланысты белгілі бір жиіліктер жұтылады, ал басқалары өткізіледі. Органикалық компоненттермен инфрақызыл сәулеленуді жұту тербелістердің екі түрін қамтиды: валенттік тербелістер (созылу); деформациялық тербелістер (иілу). Сондықтан ИҚ-спектроскопия жұтылу болатын жиіліктерді анықтаудан және жұтылатын сәулелену пайызының жиілікке тәуелділігінің графигін салудан тұрады.

ИҚ жұтылу спектрлері дисперсиялық екі сәулелі (дифракциялық) спектрофотометр немесе сандық интерферограмманы тіркейтін Фурье түрлендіру спектрофотометрлері арқылы өлшенеді, кейін оны компьютердің көмегімен инфрақызыл спектріне түрлендіреді. Осы диссертациялық жұмыста қолданылған спектрофотометр толқын сандары 370 1/см-ден 7800 1/см-ге дейінгі спектрді сканерлейді. Жұтылу жолақтарының саны мен күрделілігіне байланысты берілген молекуланың инфрақызыл спектрі берілген қосылысқа тән және оны идентификациялау үшін пайдалануға болады. Сондықтан салыстырмалы зерттеулерде екі заттың инфрақызыл спектрі бірдей болса, онда ол бұл заттардың да бірдей екенін білдіреді.

Үлгінің спектрін алу үшін бірдей шарттарда эталондық интерферограмманы (салыстыру) $B_{ref}(v)$ мен үлгісі бар интерферограмманы $B_{sample}(v)$ тіркеу қажет, олар Фурье кескіндерінің қатынасы – үлгінің өткізу спектрін береді (Т):

$$T = \frac{B_{sample}(v)}{B_{ref}(v)}, \quad (4.1)$$

Үлгі жоқ кезде тіркелген спектр эталондық немесе салыстыру спектрі (reference) деп аталады. Бұл жерде Фурье-спектрометрдің бір сәулелі құрылғы екендігіне назар аудару керек. Осы себепті салыстыру спектрі өзін атмосфералық су буының (~3700, 1500-1700 1/см), көмірқышқыл газының (~2350 1/см) және басқа заттардың жұту спектрі болатын жылу көзінің сәулелену спектрі ретінде танытады, ол атмосферада болуы мүмкін. Үлгінің спектрінде бірдей жолақтар тіркеледі – полистирол, алайда, бір спектрді екіншісіне бөлгенде, алынған спектрде үлгінің жұтылуы ғана қалады (4.4-сурет), бұл жағдайда әдеттегі полистиролдың жұтылу спектрін көрсетеді.



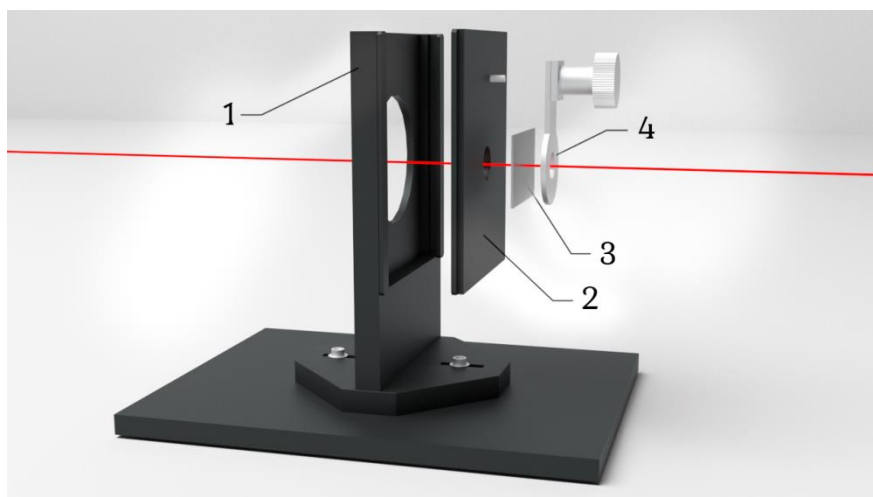
4.4 сурет – Полистиролдың эталондық спектрі бар Fspec бағдарламасының терезесі

Сондай-ақ оптикалық тығыздық (absorbance) – толқын саны координаталарда үлгінің жұту спектрін алуға болады, бұл сандық өлшемдерді жүргізу кезінде маңызды. Осы түрлендірулерді орындау үшін бұл диссертациялық жұмыста қолданылатын стандартты Fspec бағдарламалық жасақтамасы әзірленді.

Сондықтан интерферограмманы спектрге айналдыру үлкен көлемдегі есептеу жұмыстарын қажет етеді. Мысалы, 1 1/см рұқсатымен 400-4000 1/см стандартты диапазондағы спектрді алу үшін 3600 нүктеге есептеулер жүргізу қажет. Бұл жағдайда 2P2 математикалық операцияларды орындау қажет, мұндағы P - нүкте саны, яғни шамамен 26×10^6 операциялар болады. Интерферограмманы спектрге түрлендіру арнайы жылдам Фурье алгоритмі, Кули және Тюки түрлендірулерінің қолданылуымен электрондық есептеуіш машиналарда жүргізіледі. Бұл алгоритм бойынша есептеулердегі операциялардың саны $3P \log 2P$ -ға тең, ол қарастырылатын мысал үшін 12760 болады, яғни есептеу уақыты шамамен 200 есе қысқарады. 0,5 1/см жоғары рұқсатпен бірдей интервалдағы спектрді есептеу үшін берілген алгоритмді қолдану арқылы есептеу уақыты 700 есе азаяды.

Өлшеу әдістемесі келесідей болды: қалыңдығы 0,3 мкм кремний төсенішінде алынған үлгі «Инфраспек» ЖШҚ (Санкт-Петербург, Ресей) шығарған сериялық нөмірі 210794 зертханалық «ФСМ 2203» ИҚ Фурье спектрометрінің (жоғары спектрлік ажыратымдылық) кювет бөліміне арналған тұғырыққа (4.5-сурет) бекітілді. «ФСМ 2203» ИҚ Фурье спектрометрінің спектрінің жұмыс диапазоны 370-ден 7800 1/см-ге дейін аралықты құрайды. Максималды спектрлік рұқсаты 0,125 1/см, толқын саны шкаласын

градуирлеудің абсолютті қателігі 0,02 1/см-ден аспайды. 4 1/см рұқсатымен 2100-ден 2200 1/см-ге дейінгі спектрлік диапазонда және 20 скан шартпен 100% өткізу желісінің номиналды мәннен ауытқуы 0,5% аспайды, ал 100% өткізу орташа квадраттық ауытқуы 0,01 % аспайды. ИҚ Фурье-спектрометрін пайдалануы зертханалық бөлмелерге қойылатын талаптарға сай бөлмеде жүргізілді. Әрбір өлшеу үшін спектрлер жиынтығы әртүрлі спектрлік рұқсаттармен үш рет қайталанды.



1 – тұғырлықтың негізгі тұрқысы, 2 – тұғырлықтың бөлігі, 3 – үлгі, 4 – үлгіні тұғырлыққа бекітуге арналған қысқыш элемент

4.5 сурет – ПК 50-75 кюветасына арналған тұғырлықтың сұлбалық көрінісі

Алынған спектрлік деректер көп өлшемді деректерді талдау үшін «Инфраспек» ЖШҚ (Санкт-Петербург, Ресей) әзірлеген «FSpec» бағдарламалық жасақтамасының көмегімен ДК-да талданды. Инфрақызыл спектрлерін одан әрі өңдеу деректерді сандық талдау мен ғылыми графика үшін OriginLab фирмасымен (Нортемптон, Массачусетс, АҚШ) әзірленген «Origin 2018» бағдарламалық жасақтамасының көмегімен жүзеге асырылды.

4.3 Перовскитті күн элементінің тұрақтылығын тәжірибелік зерттеу

Өнеркәсіптік нарықта перовскит күн элементін коммерцияландыру және кеңірек пайдалану жеке функционалды қабаттарының, күн элементінің өзінің тұрақтылығын сақтау мәселелеріне байланысты әлі де қиындықты тудырады. Перовскит күн элементінің жұмысының тұрақтылығына деградацияға байланысты әртүрлі факторлар әсер етеді, олар ішкі және сыртқы болып бөлінеді. Осылайша, катиондар мен аниондар арасындағы байланыстардың беріктігіне әсер ететін перовскит иондарының миграциясы термиялық тұрақсыздыққа әкелетін ішкі деградация факторы болып табылады. Перовскитті күн элементтерінің кристалдық құрылымы мен компоненттерінің стехиометриялық қатынасын сақтау иондардың миграциясын басу салдарынан

жүреді, осыған байланысты перовскитті күн элементтерінің қасиеттерін сақтауға болады [212].

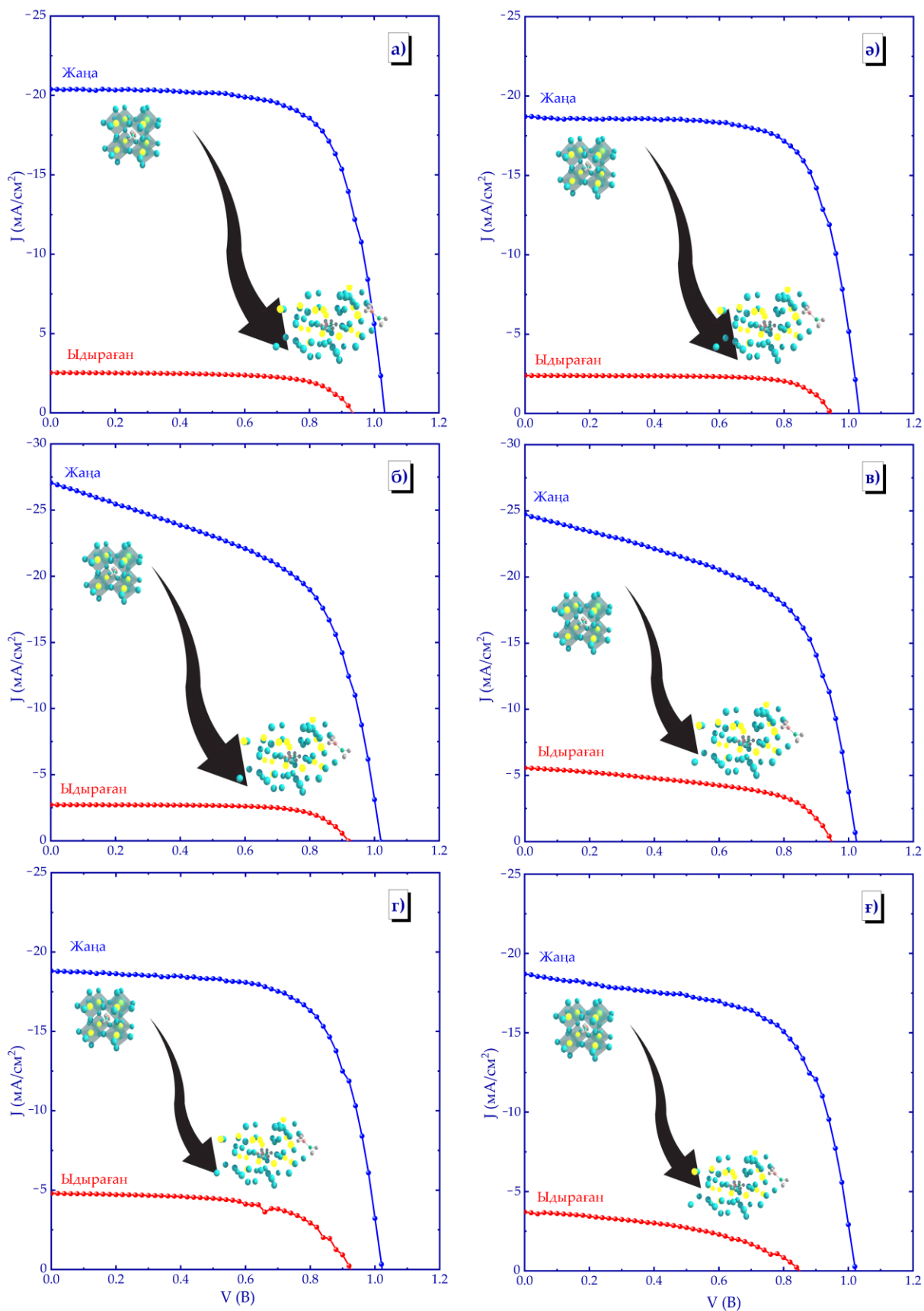
Сыртқы факторларға қоршаған орта әсерлері, соның ішінде ылғалдылықтың, оттегінің, температураның және қарқынды ультракүлгін сәулеленудің әсерлері жатады. Қоршаған ортаның әсерінен интенсивті деградация CH_3NH_3^+ сутегі байланысының беріктігінің төмендеуіне әкеледі, салдарынан перовскитті күн элементтерінің құрылымы бұзылады. Перовскитті күн элементтерінің құрылымының деградациясына дейін су молекулаларының адсорбциялануынан атомаралық қашықтықтың қатты бұрмалануы байқалады.

Ылғалдылық пен оттегінің әсері сияқты жоғарыда аталған факторлардың кейбірін жою үшін қарапайым және тиімді әдіс инкапсуляция қолданылады. Инкапсуляция әдісі модульдің периметрі бойынша жағылатын шетті тығыздағыштың (герметик) көмегімен әртүрлі атмосфералық жағдайларда перовскитті күн элементтерінің тұрақтылығын жақсартуға көмектеседі. Тиісінше, инкапсуляция әдісін қолдана отырып, 200 температуралық цикл мен 1000 сағаттан көп жұмыс істегеннен кейін 90%-дан жоғары оптоэлектрлік сипаттамаларының сақталуымен температураның циклдік (-40°C-тан 85°C-қа дейін) өзгеруінде перовскитті күн элементтерінің тұрақтылығына қол жеткізуге болады. Дегенмен, атмосфералық жағдайлар мен жарықтың әсері кезіндегі перовскиттердің тұрақтылығына температура диапазоңдарының әсері толық зерттелмеген. Төзімділік пен коммерцияландыру мүмкіндігін жақсарту үшін перовскитті күн элементтерінің деградация механизмдерін және тұрақтылығын зерттеу қажет [213].

4.6-суретте деградацияға дейінгі және деградациядан кейінгі ең оңтайлы қисық сызықтары бар күн элементінің қысқа тұйықталу ток тығыздығының бос жүріс кернеуіне тәуелділігі графиктері, өлшеу нәтижелері түрінде берілген. Күн элементтерінің әрқайсысының өз нөмірі бар, оның бетінде 4 контакт бар. Сигнал алынған контактілер элемент нөмірлеріне сәйкес нөмірленеді: бірінші цифр үлгі нөмірін көрсетеді, екінші цифр сигнал қабылданған контакт нөміріне (пиксель) сәйкес келеді. 4.1 және 4.2 кестелерінде олардың деградацияға дейінгі және одан кейінгі негізгі шығыс параметрлері көрсетілген [214].

4.1 кесте – Үлгінің деградацияға дейінгі негізгі сипаттамалары

№ үлгі	Үлгі бетіндегі контакт нөмірі (пиксель)	V_{oc} , В	J_{sc} , mA/cm^2	FF, %	PCE, %
1	1	1,02	18,83	68,25	13,11
2	2	1,02	18,74	63,08	12,05
3	3	1,02	27,05	55,38	15,27
4	4	1,02	24,73	57,95	14,40
5	5	1,03	20,40	71,63	15,07
6	6	1,03	18,68	72,36	13,93



а) №1 үлгі, ә) №2 үлгі, б) №3 2 үлгі, в) №4 үлгі, г) №5 үлгі, ғ) №6 үлгі

4.6 сурет – Деградацияға дейін және деградациядан кейін өлшенген үлгілердің вольт-амперлік сипаттамалары [215]

4.2 кесте – Үлгінің деградациядан кейінгі негізгі сипаттамалары

№ үлгі	Үлгі бетіндегі контакт нөмірі (пиксель)	V_{OC} , В	J_{SC} , mA/cm^2	FF, %	PCE, %
1	1	0,92	4,79	59,67	2,63
2	2	0,85	3,67	44,48	1,39
3	3	0,92	2,72	71,36	1,78
4	4	0,94	5,58	52,76	2,78
5	5	0,93	2,53	69,11	1,62
6	6	0,94	2,39	74,21	1,66

Жоғарыда келтірілген деректерден үлгілерді 5 күн бойы қалыпты жағдайда сақтау күн элементтерінің өнімділігіне әсер ететінін көруге болады: мысалы, 1-ші күні 4 нүктесіндегі №4 үлгі 14,40% тиімділік көрсетті ($V_{OC} = 1,02$ В, $J_{SC} = 24,73$ mA/cm^2 , FF = 57,95 %), 5-ші күні тиімділік 2,78%-ға дейін төмендеді ($V_{OC} = 0,94$ В, $J_{SC} = 5,58$ mA/cm^2 , FF = 52,76 %). Сол сияқты №1-3, №5-6 үлгілерінің өнімділігі төмендейді.

Күн элементінің тиімділігіне V_{OC} бос жүріс кернеуі, J_{SC} қысқа тұйықталу тоғының тығыздығы және FF толтыру коэффициенті ықпал етеді. Уақыт өте келе бұл параметрлер төмендей бастағаны байқалады, әсіресе, барлық үлгілерде V_{OC} және J_{SC} төмендейді. FF мәні, керісінше, кейбір жағдайларда өседі, мысалы, 4 және 2 нүктелерінде, сәйкесінше, №4 және №2 үлгілері үшін артады, бірақ әдетте үлгілердің басқа нүктелерінде төмендейді. Дегенмен, FF сәйкесінше V_{OC} және J_{SC} мәндеріне кері пропорционал екенін ескерген жөн, сәйкесінше күн элементінің негізгі тиімділік параметрлері V_{OC} және J_{SC} болып табылады. Бұл жағдайда V_{OC} жұту қабатының тыйым салынатын аймақ еніне, ал J_{SC} құрылымдағы белсенді жұту қабатының спектрінің диапазонына байланысты екенін атап өту керек. Осылайша, қоршаған орта факторларының әсерінен тыйым салынатын аймақ енінің өзгеруі орын алады және үлгілердегі белсенді қабаттардың жұтқыштық қасиеті нашарлайды деп қорытынды жасауға болады.

4.4 Функционалды қабаттың деградациясын тәжірибелік зерттеу

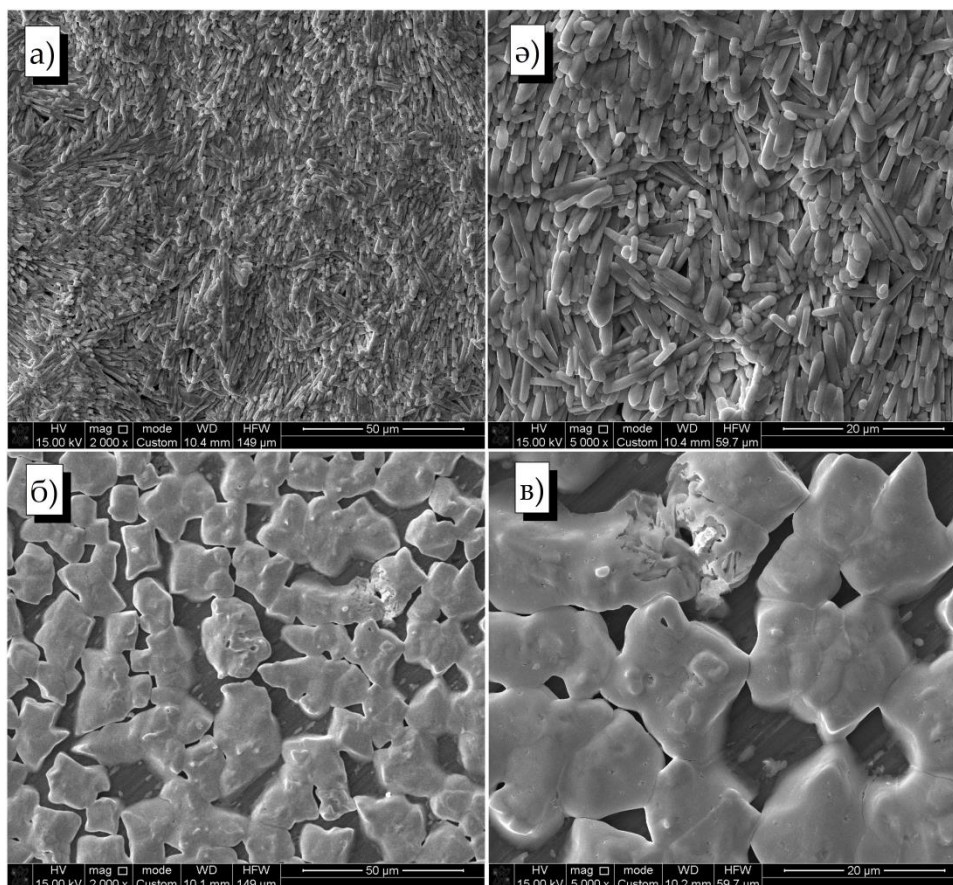
Бұл зерттеу негізінен белсенді функционалды қабаттағы ($CH_3NH_3PbI_xCl_x$) беттік молекулалық құрылымның деградациясымен қатар жүретін эволюциясын бақылау үшін FTIR спектроскопиясын қолдануға бағытталған. Жоғары сезгіштікке, инвазивті еместігіне және салыстырмалы қарапайымдылығына қарамастан, перовскитті күн элементтерінің деградациясын зерттеу үшін FTIR спектроскопиясын қолдану өте шектеулі. Бұл жұмыста 370–7800 $1/cm$ тербеліс сипаттамалары диапазонында қоршаған атмосфераның әсерінен жеке белсенді қабат бетінің химиялық құрылымының эволюциясы зерттелді. Белсенді функционалды қабаттың беткі құрылымының деградациясын қосымша растау сканерлеуші электрондық микроскоп пен

кванттық тиімділікті өлшеу жүйесі арқылы жүзеге асырылды. FTIR спектроскопиясының негізінде белсенді функционалды қабаттың жұқа үлдірінің бетінің деградациясының нақты жолдарын және жылдамдығын анықтау мақсат болды. Зерттеу нәтижелері бойынша бұл тәсілді басқа функционалды қабаттар мен фотоэлектрлік жүйелерге де қолдануға болады. Ұсынылған нәтижелер тұрақты және орнықты перовскитті фотоэлектрлік элементтерді дайындау бағытында атмосфералық жағдайларда материалдар мен құрылғылардың өнімділігі мен тұрақтылығын одан әрі жақсартуға көмектеседі деген тұжырым бар.

Перовскиттердің сыртқы ортаға сезімталдығы ылғал, оттегі және жарықтандыру сияқты факторлардың синергетикалық жұмысына әкеледі, бұл фотоэлектрлік сипаттамалардың әлсіреуіне және деградация процестерінің жеделдетілуіне әкеледі. Салыстырмалы атмосфералық ылғалдылығы 50%-дан жоғары қоршаған ортаның әсер етуі перовскиттің органикалық катиондарымен сутектік байланыстардың түзілуіне әкеледі, мұнда перовскит су молекулаларымен оңай әрекеттеседі, нәтижесінде гидратталған өнім $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ түзіледі. Бұл жағдайда перовскит құрылымының деградациясы және көрінетін аймақта спектрдің жұтылуының әлсіреуі байқалады, ал перовскиттің тезірек ыдырауы октаэдрлік каркас пен катион арасындағы әлсіз химиялық байланыстың арқасында жүреді. Перовскит сумен әрекеттесуіне байланысты сары түсті PbI_2 затының бөлінуімен тез ыдырайды, онда су йодидті протондайды, содан кейін сутегі йодиді (HI) түзіледі. Оттегі мен ылғалдың зиянды әсерін азайтудың ең оңтайлы жолы перовскиттегі йодид ақауларын бақылау болып табылады. Осылайша, диссертациялық жұмыста FTIR спектроскопиясы, СЭМ және кванттық тиімділік өлшемдері арқылы жеке функционалды перовскит қабатының химиялық құрылымының эволюциясы талқыланды [216].

4.7-суретте кристалды кремнийден жасалған төсеніште тұндырылған таза металламмоний йодидінің және қорғасын хлоридінің ыдыраған жұқа үлдірлерінің микросуреттері көрсетілген.

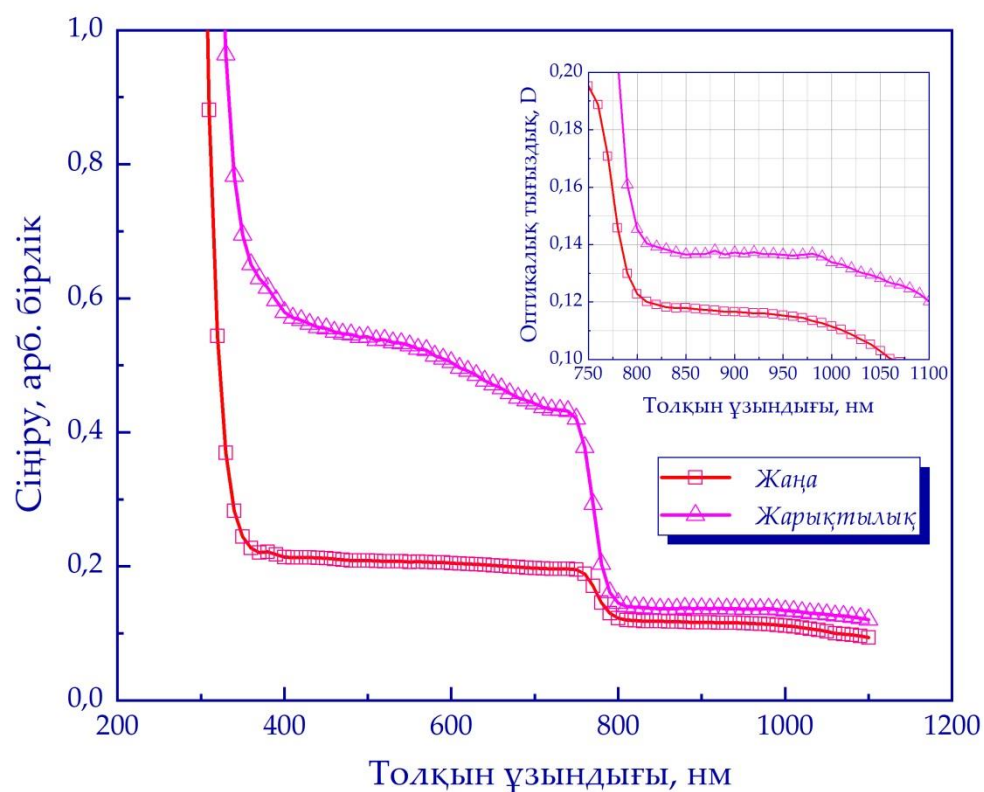
4.7-суретте деградацияға ұшыраған үлдір бетінің тармақталған құрылымы бар екендігі көрсетілген. Сондай-ақ оптикалық спектроскопия үшін маңызды болып табылатын кез келген кеуектер мен бос орындардың жоқтығы байқалады. 4.7 (а,ә)-суретте 1000 айн/мин айналу жылдамдығында 75 μl көлемде алынған жұқа перовскит үлдірінің СЭМ бейнелері көрсетілген. 4.7 (б,в)-суретте 750 айн/мин айналыру жылдамдығында 75 μl көлемде алынған жұқа перовскит үлдірінің СЭМ бейнелері көрсетілген. Тозуға ұшыраған үлдір бетінен елеулі өзгерістер байқалмады.



а) 1000 айн/мин айналу жылдамдығымен алынған перовскиттің (2000x) үлкейтілген кескіні, ә) 1000 айн/мин айналу жылдамдығымен спин арқылы алынған перовскиттің жұқа үлдірінің (5000x) үлкейтілген кескіні, б) 750 айн/мин айналу жылдамдығымен алынған перовскиттің жұқа үлдірінің (2000x) үлкейтілген кескіні, в) 750 айн/мин айналу жылдамдығымен алынған перовскиттің жұқа үлдірінің (5000 x) үлкейтілген кескіні

4.7 сурет – әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-нің «АТҰНЗ»-дағы сканерлеуші электронды микроскопияның көмегімен алынған перовскиттің бейнелері [213]

Перовскит үлдірінің тозған бетінің оптикалық сипаттамаларын бағалау үлгілер арқылы кең жолақты жарықты өткізу арқылы алынған мәліметтерді пайдалана отырып жүргізілді. Спектрлердің жұтылуының әлсіреу процесі үлгі бетінің ыдырауын тудыратын сыртқы факторлардың ұзақ уақыт әсер етуі кезінде байқалады, бұл сары түсті PbI_2 затының бөлінуіне және өткізгіштіктің төмендеуіне әкеледі. Үлгі үлдірлері арқылы жарықтың өтуі 300 нм-ден 1100 нм-ге дейінгі диапазонда өлшенді. Өртүрлі факторлардың әсерінен (жарық және ауа 336 сағат аралығында) тозған үлдірдің алынған нәтижелері 4.8 суретте көрсетілген.

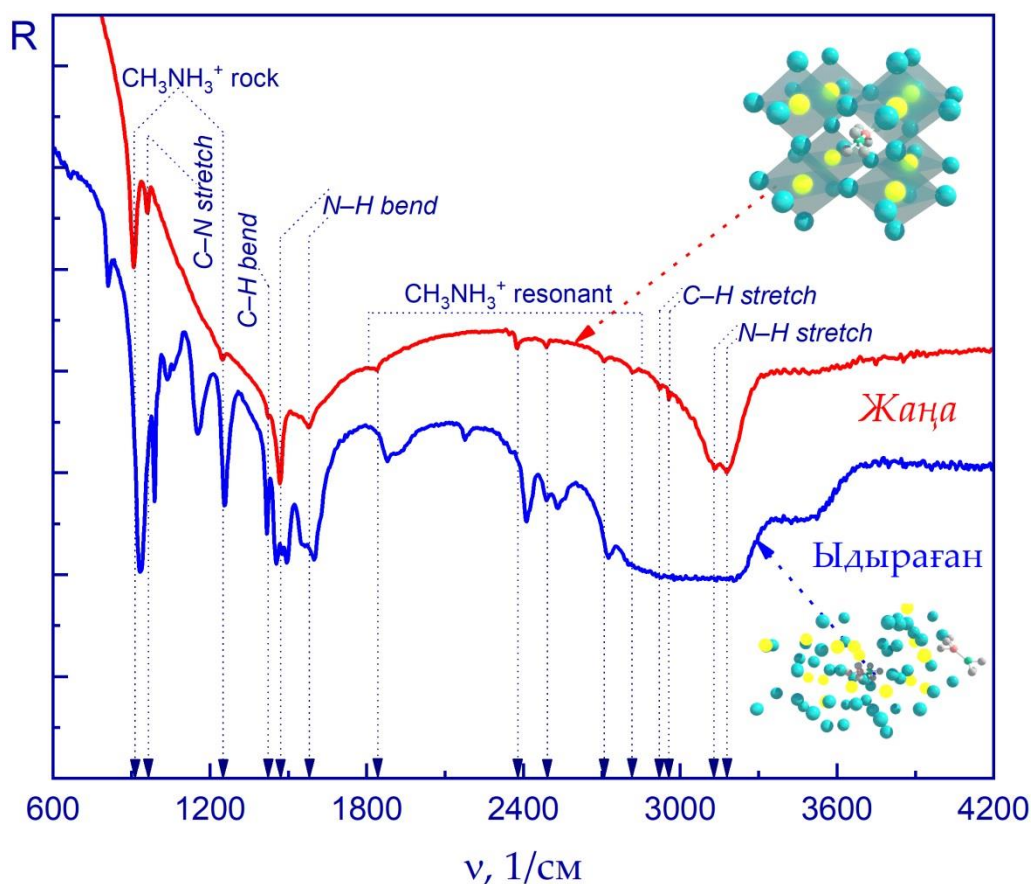


4.8 сурет - Перовскит үлдірлерінің жұтылуының өзгеруінің әртүрлі факторларға тәуелділігі [217]

Сыртқы факторлардың әсерінен 350–400 нм қысқа толқын диапазонында жұту төмендейді, содан кейін 400–750 нм диапазонында оптикалық жұтылудың аздап төмендеуі байқалды. Үшінші бөлігі 800 – 1100 нм диапазонында болды, ал 750 – 800 нм диапазонында қарқынды төмендеу байқалды, содан кейін жұтылу спектрі минимумға ұмтылды. Көрінетін диапазондағы тиімді жұтудың шекті толқын ұзындығы 850 нм-ге жететінін ескере отырып, жұту минимумға ұмтылатын 850–1100 нм диапазонын қарастырудың қажеті жоқ. Сонымен күн сәулесінің әсерінен туындаған деградация кезінде күн сәулесін есепке алмай, атмосфераның әсерінен ұшыраған деградациямен салыстырғанда 400 - 750 нм көрінетін аймақта фотондардың жұтылуының қарқынды төмендеуін байқауға болады. Осылайша, алынған тәжірибелік деректер деградацияның перовскит үлдірінің оптикалық тығыздығына әсерін көрсетеді.

Күн элементіндегі жеке перовскит қабатының ыдырауының нақты жолы мен жылдамдығын, сондай-ақ деградацияның негізінде жатқан процестердің белсенділену энергиясын анықтау үшін FTIR спектроскопиясының көмегімен спектрлік талдау жасалды. FTIR спектроскопиясы қоршаған орта атмосферасы мен температураның әсері кезінде жеке функционалды қабаттардың химиялық құрылымының эволюциясын және олардың үйлесімін зерттеуге мүмкіндік береді. Атмосфералық ылғалдың әсерінен болатын деградацияны инкапсуляция әдісімен болдырмауға болатынымен, қазіргі әдістер гидратация процесінен толық қорғауды қамтамасыз ете алмайды. Сондықтан гидратациядан туындаған деградация процесін инфрақызыл спектроскопиялық зерттеулер берік

кристалдық құрылымы бар тұрақты перовскит үлдірлерін алу үшін пайдалы болып саналады. Спектрлік талдау 400–4200 1/см тербеліс сипаттамаларының орташа диапазонымен шектелді. 4.9-суретте сигналдың шуға жоғары қатынасында және деградацияға дейінгі мен деградациядан кейінгі қалыңдығы ~200 нм болатын үлгінің $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ монокристалынан 400–4200 1/см толқын саны диапазонында алынған сипаттамалық өткізу жолағының көмегімен химиялық құрылымның эволюциясын анықтау үшін тербеліс спектрлері көрсетілген. [218, 219] жарияланған әдеби деректер негізінде жаңадан алынған (жаңа) үлгінің тәжірибелік жолмен алынған тербеліс спектрлерімен (қызыл сызықпен) салыстырғанда тербеліс спектрлерінің жақсы жинақталуы байқалады. Жаңадан алынған жұқа перовскит үлдірінде ең қарқынды тербеліс режимі 3132 1/см және 3179 1/см жиіліктерінде байқалады, бұл симметриялық және асимметриялық N-H созылу режимдеріне сәйкес келеді (NH_3^+ -мен байланысты). 3400–3700 1/см аймағында O-H созылу тербелістерінің спектрі жоқ, бұл зерттелген жаңадан алынған жұқа перовскит үлдіріндегі функционалды гидроксил тобын (гидраттар, гидроксид, су) көрсететінін ескерген жөн.



4.9 сурет. Монокристалды $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ үлгілерінің ИҚ-Фурье спектрлері, жаңадан дайындалған (қызыл) перовскит жұқа үлдірі және атмосфералық ылғалдың әсерінен кейінгі перовскит (көк)

Осылайша, жаңадан дайындалған перовскит жұқа үлдірі үшін келесі шыңдар тән: 910 1/см және 1248 1/см (CH_3NH_3^+ тербелу), 961 1/см (C–N созылу), 1421 1/см (C–H иілу), 1468 1/см (N–H иілу (симметриялық)), 1578 1/см (N–H иілу (ассиметриялық)), 2921 1/см (C–H созылу (симметриялық)), 2958 1/см (C–H созылу (ассиметриялық)).

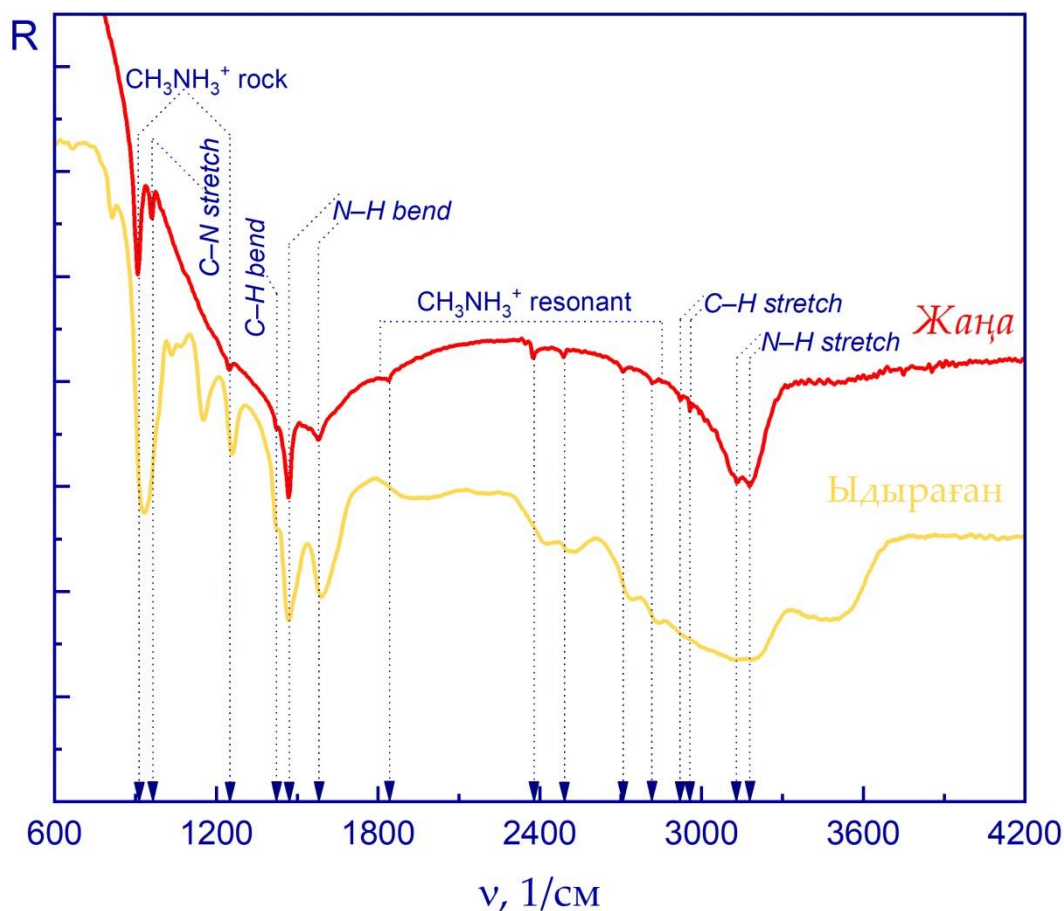
Перовскиттің жұқа үлдірі инкапсуляциясыз шамамен $50\% \pm 5\%$ салыстырмалы ылғалдылықта сақталады. Осылайша, атмосфералық ылғал әсерінен NH_3^+ жолағы кеңейеді, бұл N–H созылу модасының жоғары жиіліктерге (көк сызық) ығысуымен бірге жүреді. ~ 3200 1/см жиіліктегі N–H тербелісінің бір мезгілде кеңеюі мен ығысуын гидратация салдарынан болған перовскит бетінің деградациясымен түсіндіруге болады.

Гидратация кезіндегі келесі сезімтал сипаттамалық шыңы 1660 1/см жиілікте доминантты шыңның пайда болуы болып табылады, ол деградация дәрежесін бағалау үшін қолданылады. 1660 1/см-дегі басым шың N–H және O–H байланыстарының иілу (bending) модасына байланысты пайда болады, ал 1497 1/см шыңы O–H және C–H байланыстарының созылуына (stretching) байланысты пайда болады [220]. Кристаллдық құрылымның бұзылуына байланысты спектрлік ығысулары байқалады, 900 1/см – 1300 1/см аралығында, 910 1/см және 1248 1/см (CH_3NH_3^+ тербелу), 961 1/см (C–N созылуы) үш шыңы үшін жиілігінен сәйкесінше 935 1/см және 1255 1/см, 990 1/см жиіліктеріне дейін ығысады. Демек, гидратация CH_3NH_3^+ протонды бөліп шығару механизміне байланысты перовскит кристаллдық құрылымының ыдырауы кезінде жаңа химиялық байланыстардың түзілуіне әкеледі деген қорытынды шығады.

Әрі қарай жарық әсерін зерттеу үшін толқын ұзындығы 300-800 нм күн сәулесін келтіруші шам сияқты көзі бар жабық герметикалық қорап пайдаланылды. Жарық әсерін зерттеу үшін Фурье ИҚ-спектроскопиясы пайдаланылды, өйткені бұл үлгідегі гидроксил топтарын анықтау үшін жақсы құрал болып табылады. Гидроксил тобы инъекция мен зарядтың тасымалдануын тежеу арқылы фотогальваникалық процесте ең маңызды рөл атқарады, сонымен қатар кристаллдардан OH тербеліс күйлеріне энергияның берілуін тоқтатады [213]. 4.10-суретте жарық көзінің әсерінен жаңадан дайындалған (жаңа) үлгінің ыдыраған (ыдыраған) үлгінің инфрақызыл спектрлерінің салыстырылуы көрсетілген.

Жаңадан дайындалған және ыдыраған үлгілердің инфрақызыл спектрлерін салыстыру кезінде гидроксил топтарының созылу тербелістеріне жататын жолақ қарқындылығының төмендейтінін көруге болады. Бұл үлгідегі гидроксил топтарының десорбциясын немесе диссоциациясын көрсетуі мүмкін. Сәйкесінше, күн сәулесінің әсерінен H_2O молекулаларының диссоциациялануы ақаулардың пайда болуына байланысты жұту қабатының тиімділігі мен тұрақтылығына теріс әсер етуі мүмкін. Неғұрлым айқын шың 1578 1/см (N–H иілу (ассиметрия)) 1590 1/см-ге дейін ығысу кезінде байқалады. Сондай-ақ CH_3NH_3^+ тербелуге жататын 936 1/см және 1260 1/см ығысуы бар айқын шыңдарды көруге болады, бұл жұқа перовскит үлдір бетінің деградациясын

көрсетеді. 810 1/см және 1150 1/см жиіліктегі тербеліс шыңдары және жоғарыда аталған шыңдардың ығысуы жарық сәулесінің әсерінен перовскиттің кристалдық құрылымының байланыстары үзілгенін көрсетеді.



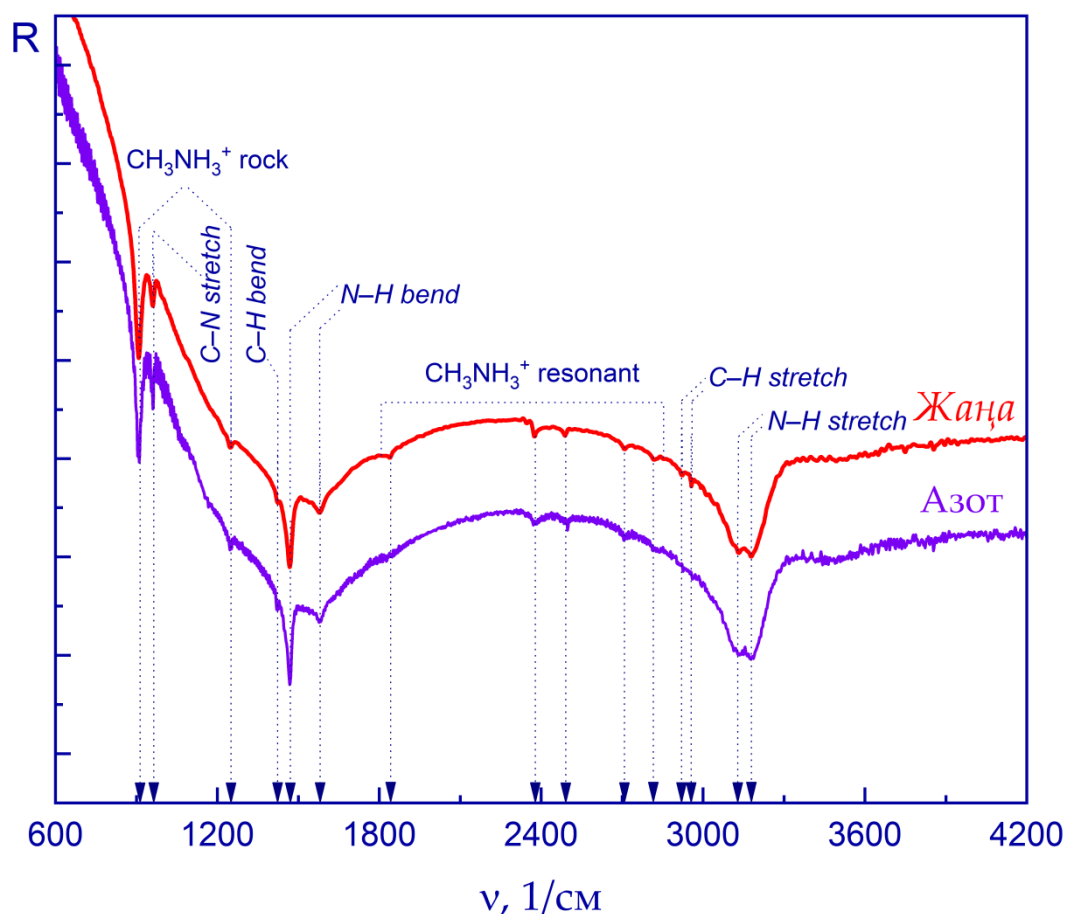
4.10 –сурет – Монокристалды $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ үлгілерінің ИҚ-Фурье спектрлері: жаңадан дайындалған перовскит жұқа үлдірі (қызыл) және жарық көзі әсеріндегі перовскит (сары)

Перовскитті күн элементінің тиімділігі мен тұрақтылығын сақтауға иондық ақауларды пассивациялау арқылы, яғни рекомбинацияның қызмет ету мерзімін арттыру және заряд ұстағыштарының тығыздығын азайту арқылы қол жеткізуге болады.

Жаңа дайындалған және деградацияланған үлгілердің ИҚ спектрлерін салыстыру кезінде гидроксильдік топтардың валенттік тербелістеріне жататын жолақтардың қарқындылығы төмендейтіні көрінеді.

Алынған нәтижелер қоршаған ортаның (атмосфералық ылғалдылық, жарық) әсерінен жұқа перовскит үлдірінің бетінің тез ыдырауын көрсетеді. Атмосфералық ылғал немесе жарық сияқты қоршаған орта әсерінің әртүрлі түрлері перовскиттің кристалдық құрылымының ыдырауының түрлі жолдарына әкелетінін, яғни функционалдық қабаттың деградациясына әкелетінін көруге болады. Тиімділікті сақтау және деградацияны болдырмау үшін жұқа перовскит үлдірінің бетіне азотты ортаның әсері зерттелді. Зерттеу нәтижелерінде

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ жолағының негізгі сипаттамалық тербелістері анықталған және олар 4.11-суретте көрсетілген.



4.11 сурет – Монокристалды $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ үлгілерінің ИҚ-Фурье спектрлері: жаңадан дайындалған (қызыл) перовскит жұқа үлдірі және азот әсер еткен перовскит (күлгін)

Жұқа перовскит үлдірін азотты ортада ұстаған кезде айтарлықтай өзгерістер болмайтынын байқауға болады. Осылайша, CH_3 функционалдық тобы үшін 1468 1/cm CH тербелістерін қайшылау сияқты, 910 1/cm жиіліктегі CH_3 тербеліс жолағы өзгерген жоқ. Жаңадан алынған жұқа перовскит үлдірін азоттық атмосферада ұсталған үлгімен салыстыру кезінде тербеліс 3132 1/cm және 3179 1/cm тең жиіліктерде байқалады. $3400\text{--}3700 \text{ 1/cm}$ аймағында функционалды гидроксил тобының жоқтығы байқалады, ол O-H созылу тербелістерінің спектрлеріне сәйкес келеді, бұл зерттелетін үлгінің кристалдық құрылымының сақталуын расталады. Осылайша, азот әсерінен жұқа перовскит үлдірінің тұрақтылығын сақтау үшін бастапқы қасиеттердің сақталуы расталады [221].

Бөлім бойынша қорытынды. Төртінші бөлімнің нәтижелері перовскит сипаттамаларына әсер ететін критикалық деградация факторларын зерттеу болып табылады. Бұл факторлар үлгілердің қоршаған атмосфераның су буымен біртіндеп ыдырауына, сондай-ақ олардың тотығуына ықпал етеді. Оң жағы -

бұл элемент 5 күннен кейін жұмыс істей алады, теріс жағы - тиімділіктің төмендеуі байқалады, ол нөлге ұмтылады [222-223].

Бұл бөлімде перовскит күн элементінің $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ толық құрылымы зерттелді және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ перовскит жұқа үлдірлерінің функционалдық қабаты бетінің морфологиясын, оптикалық тығыздығын және ИҚ Фурье спектрлерін зерттеуді біріктіру арқылы егжей-тегжейлі зерттелді. Әртүрлі факторлардың әсері ескерілген беттік морфология, оптикалық жұту және ИҚ- Фурье спектроскопия нәтижелері жарықтың, ылғалдылықтың және ауаның әсерлері үлдір қасиеттерінің айтарлықтай өзгеруін көрсетті. Перовскит қабатының сипаттамалық жұту жолақтарын ИҚ-спектроскопиялық зерттеулер атмосфералық факторларға байланысты оның ыдырауы әр түрлі жүретінін көрсетті. Перовскит кристалдық құрылымының гидратация ыдырауы кезінде протондарды бөліп шығару механизмі арқылы жаңа химиялық байланыстар түзілді. Екінші жағынан, таза азоттың ортасы перовскит кристалдық құрылымындағы химиялық байланыстардың бұзылуын тудырмайды және материалдың тұрақтылығына әсер етпейді. Күн сәулесін келтіруші жарық пен атмосфераның бір мезгілде әсер етуінен туындаған ыдырау йодидтік байланыстың үзілуіне байланысты болды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмыста фотовольтаика үшін $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ негізіндегі перовскитті күн элементтерін зерттеудің теориялық және тәжірибелік нәтижелері келтірілген. Келесі негізгі нәтижелерге қол жеткізілді:

– Қолданыстағы модельдерден ерекшеленетін, көлемдік және беттік ақауларының тығыздығының әсерін есепке алатын тиімді перовскитті күн элементінің жалпыланған моделі әзірленді.

– 10^{10} см^{-3} -ден 10^{17} см^{-3} -ге дейінгі ақау концентрациясының диапазонында әр түрлі кемтік тасымалдау қабаты бар $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ негізіндегі күн элементінің параметрлеріне көлемдік ақаулар тығыздығының әсері анықталды. Көлемдік ақаулар концентрациясы 10^{10} см^{-3} -тен 10^{17} см^{-3} -ке дейін артқанда тиімділік шамамен 29%-дан 6%, 7% және 8%-ға дейін төмендейді, яғни ол $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$, $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{PEDOT:PSS}$, $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ құрылымдарына сәйкес келеді.

– Негізгі фазааралық рекомбинация факторларының бірі болып табылатын $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (IL1) және $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{HTL}$ (IL2) перовскит қабатының шекараларындағы беттік ақаулардың сандық үлгінің жұмысына әсері зерттелді. Осылайша, ақау тығыздығының 10^{10} см^{-2} -ден 10^{17} см^{-2} -дейін ұлғаюымен Spiro-OMeTAD қабаты үшін PCE 27%-дан 18%-ға, PEDOT:PSS үшін 28%-дан 21%-ға дейін, Cu_2O үшін 28%-дан 23%-ға дейін төмендеді. Кемтік-тасымалдау материалының таңдауына қарамастан, белсенді перовскит қабатындағы ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$) көлемдік ақаулардың тығыздығының артуы беттік ақаулар санының артуына қарағанда құрылғының өнімділігіне қатты әсер етті. Тиісінше, белсенді қабаттың жалпы тиімділігінің артуы қабаттар арасындағы көлемдік және беттік ақауларға байланысты рекомбинация шығындарының төмендеуімен бірге жүретіні анықталды.

– $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ жұту қабатының тиімді қалыңдығы табылды, ол 700 нм-ге тең болды. Осылайша, қалыңдықтың 300–700 нм диапазонында ұлғаюымен, жоғары оптикалық жұтылу есебі бойынша J_{SC} 28,97 mA/cm^2 -ден 34,01 mA/cm^2 -ге дейін, ал қалыңдықтың одан әрі 700 нм-ден 1300 нм -ге дейін өсуі, одан әрі J_{SC} 1,14 mA/cm^2 ұлғаюы байқалды.

– Әсер ететін атмосфералық факторларға байланысты деградация алуан түрлі өтеді. Перовскиттің кристалдық құрылымының гидратация ыдырауы кезінде бөліп шығару механизмі арқылы жаңа химиялық байланыстар түзіледі. Жарық пен ауаның бір мезгілде әсер етуінен болатын ыдырау йодидтік байланыстың үзілуіне байланысты болады. NH және SN функционалдық топтарына сәйкес келетін сипаттамалық жиіліктердің жұтылу қарқындылығының айтарлықтай өзгерістері байқалды. Жаңадан дайындалған және деградацияға ұшыраған үлдірлер жолақтар енінде, яғни 3132 $1/\text{cm}$ және 3179 $1/\text{cm}$ жиіліктегі созылу тербелістерінің диапазонында ерекшеленді. Бұл айырмашылықтар перовскит құрылымының деградациясына байланысты болды. Бұл СЭМ және абсорбциялық спектроскопиялық зерттеулермен

расталады. Атмосфера мен жарықтың әсерінен үлгілер бетінің морфологиясы қатты өзгерді, бұл төсеніштегі перовскит қабатының толығымен ыдырауына алып келді. Екінші жағынан, таза азоттың ортасы перовскиттің кристалдық құрылымындағы химиялық байланыстардың бұзылуын тудырмайды, материалдың тұрақтылығына әсер етпейді.

Алға қойылған міндеттердің толықтай шешілуін бағалау

Диссертациялық жұмыста алға қойылған барлық мақсаттар мен міндеттер толығымен шешілді. Зерттеу барысында алынған нәтижелердің сәйкестігі дәлелденді, нәтижелер отандық және шетелдік ғылыми кеңесшілермен, сонымен қатар криофизика және фотоэлектрлік құбылыстар зертханасының қызметкерлерімен талқыланып, талданды.

Диссертациялық жұмысты орындау барысында алынған нәтижелерді қолдану бойынша ұсыныстар

Диссертациялық жұмыстың нәтижелерін перовскитті күн элементтерін дайындауда тиімділікті арттыру әдістерінің бірі ретінде пайдалануға болады. Алынған нәтижелер энергияны түрлендіру тиімділігі мен ұзақ мерзімді тұрақтылығы жақсартылған келесі буынның перовскитті күн элементтерін дайындауда пайдалы болуы мүмкін. Көлемдік және беттік ақаулардың тығыздығының әсерін ескере отырып, осы технологияның тиімділігі мен тұрақтылығы жоғары әртүрлі құрылымдарын зерттеу үшін күн элементінің дайындалған жалпыланған моделін пайдалану ұсынылды. Сондай-ақ, органогагендік перовскит үлдірлерінің тұрақтылығы бойынша ұсынылған зерттеулер осы құрылымды жұқа үлдірлі фотоэлектрлік өнеркәсіпте бәсекеге қабілетті ете алады.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми деңгейін бағалау

Диссертациялық жұмыс барысында жүргізілген зерттеу жұмыстары әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың физика-техникалық факультетінің жылу физика және техникалық физика кафедрасында жүргізіліп, алынған нәтижелердің дұрыстығы зерттеу жұмыстарының нәтижелері бойынша жарияланған ғылыми деректер негізінде расталды. Сонымен қатар Потсдам университетінің оптоэлектроника зертханасы және физика-техникалық институтымен бірлесе отырып, теориялық және тәжірибелік жұмыстардың нәтижелері талқыланды. Зерттеу жұмысының барысында алынған нәтижелер импакт-факторы жоғары шетелдік және отандық ғылыми басылымдарда жарияланып, халықаралық конференцияларда талқыланып, Қазақстан Республикасының пайдалы моделіне патент алынды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Jurasz J., Canales F.A., Kies A., Guezgouz M., Beluco A. A review on the complementarity of renewable energy sources: Concept, metrics, application and future research directions // *Sol. Energy.* – 2020. – Vol. 195. – P. 703–724.
- 2 Lowe R.J., Drummond P. Solar, wind and logistic substitution in global energy supply to 2050 – Barriers and implications // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2022. – Vol. 153. – P. 111720.
- 3 Gong O.Y., Seo M.K., Choi J.H., Kim S.-Y., Kim D.H., Cho I.S., Park N.-G., Han G.S., Jung H.S. High-performing laminated perovskite solar cells by surface engineering of perovskite films // *Appl. Surf. Sci.* – 2022. – Vol. 591. – P. 153148.
- 4 Maiti A., Pal A.J. Carrier recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: why is it a slow process? // *Reports Prog. Phys.* – 2022. – Vol. 85. – P. 024501.
- 5 Richter A., Müller R., Benick J., Feldmann F., Steinhauser B., Reichel C., Fell A., Bivour M., Hermle M., Glunz S.W. Design rules for high-efficiency both-sides-contacted silicon solar cells with balanced charge carrier transport and recombination losses // *Nat. Energy.* – 2021. – Vol. 6. – P. 429–438.
- 6 Alvarez H.S., Silva A.R., Espinola L.C.J., Vaz A.R., Diniz J.A. NH_4OH -B Silicon Texturing of Periodic V-Groove Channels, Upright, and Inverted Pyramids Structures // *IEEE J. Photovoltaics.* – 2021. – Vol. 11. – P. 570–574.
- 7 dos Santos Rosa E.H., Kowalski E.L., Ribeiro Barrozo Toledo L.F. Simulation of organic solar cells's power conversion efficiency // *Sol. Energy.* – 2021. – Vol. 221. – P. 483–487.
- 8 Meng X., Tian X., Zhang S., Zhou J., Zhang Y., Liu Z., Chen W. In Situ Characterization for Understanding the Degradation in Perovskite Solar Cells // *Sol. RRL.* – 2022. – P. 2200280.
- 9 Ma S., Yuan G., Zhang Y., Yang N., Li Y., Chen Q. Development of encapsulation strategies towards the commercialization of perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* – 2022. – Vol. 15. – P. 13–55.
- 10 Lund H. Renewable energy strategies for sustainable development // *Energy.* – 2007. – Vol. 32. – P. 912–919.
- 11 Verma M., Mishra G.P. Effect of 1-D silver grating electrode on wafer-based TOPCon c-Si solar cell // *Silicon.* – 2022. – Vol. 14. – P. 3439–3448.
- 12 García I., Rey-Stolle I., Galiana B., Algorta C. A 32.6% efficient lattice-matched dual-junction solar cell working at 1000 suns // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P. 053509.
- 13 Perlin J. Solar Energy, History of // *Encyclopedia of Energy.* – Elsevier, 2004. – P. 607–622.
- 14 Ikram M., Malik R., Raees R., Imran M., Wang F., Ali S., Khan M., Khan Q., Maqbool M. Recent advancements and future insight of lead-free non-toxic perovskite solar cells for sustainable and clean energy production: A review // *Sustain. Energy Technol. Assessments.* – 2022. – Vol. 53. – P. 102433.

- 15 Green M.A., Hishikawa Y., Dunlop E.D., Levi D.H., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Ho-Baillie A.W.Y. Solar cell efficiency tables (Version 53) // *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* – 2019. – Vol. 27. – P. 3–12.
- 16 Rajkanan K., Singh R., Shewchun J. Absorption coefficient of silicon for solar cell calculations // *Solid. State. Electron.* – 1979. – Vol. 22. – P. 793–795.
- 17 Chirilă A., Buecheler S., Pianezzi F., Bloesch P., Gretener C., Uhl A.R., Fella C., Kranz L., Perrenoud J., Seyrling S., Verma R., Nishiwaki S., Romanyuk Y.E., Bilger G., Tiwari A.N. Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films // *Nat. Mater.* – 2011. – Vol. 10. – P. 857–861.
- 18 Shockley W., Queisser H.J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells // *J. Appl. Phys.* – 1961. – Vol. 32. – P. 510–519.
- 19 Boyd C.C., Cheacharoen R., Leijtens T., McGehee M.D. Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics // *Chem. Rev.* – 2019. – Vol. 119. – P. 3418–3451.
- 20 Hu Y., Niu T., Liu Y., Zhou Y., Xia Y., Ran C., Wu Z., Song L., Müller-Buschbaum P., Chen Y., Huang W. Flexible Perovskite Solar Cells with High Power-Per-Weight: Progress, Application, and Perspectives // *ACS Energy Lett.* – 2021. – Vol. 6. – P. 2917–2943.
- 21 Zhao X., Sun Y., Liu S., Chen G., Chen P., Wang J., Cao W., Wang C. Humidity Sensitivity Behavior of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite // *Nanomaterials.* – 2022. – Vol. 12. – P. 523.
- 22 Wang C., Zhao Y., Ma T., An Y., He R., Zhu J., Chen C., Ren S., Fu F., Zhao D., Li X. A universal close-space annealing strategy towards high-quality perovskite absorbers enabling efficient all-perovskite tandem solar cells // *Nat. Energy.* – 2022. – Vol. 7. – P. 744–753.
- 23 Yang G., Ni Z., Yu Z.J., Larson B.W., Yu Z., Chen B., Alasfour A., Xiao X., Luther J.M., Holman Z.C., Huang J. Defect engineering in wide-bandgap perovskites for efficient perovskite–silicon tandem solar cells // *Nat. Photonics.* – 2022. – Vol. 16. – P. 588–594.
- 24 Li L., Wang Y., Wang X., Lin R., Luo X., Liu Z., Zhou K., Xiong S., Bao Q., Chen G., Tian Y., Deng Y., Xiao K., Wu J., Saidaminov M.I., Lin H., Ma C.-Q., Zhao Z., Wu Y., Zhang L., Tan H. Flexible all-perovskite tandem solar cells approaching 25% efficiency with molecule-bridged hole-selective contact // *Nat. Energy.* – 2022. – Vol. 7. – P. 708–717.
- 25 Xiang L., Gao F., Cao Y., Li D., Liu Q., Liu H., Li S. Progress on the stability and encapsulation techniques of perovskite solar cells // *Org. Electron.* – 2022. – Vol. 106. – P. 106515.
- 26 Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 6050–6051.
- 27 Saliba M., Matsui T., Seo J.-Y., Domanski K., Correa-Baena J.-P., Nazeeruddin M.K., Zakeeruddin S.M., Tress W., Abate A., Hagfeldt A., Grätzel M. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability,

- reproducibility and high efficiency // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – Vol. 9. – P. 1989–1997.
- 28 Yoshikawa K., Kawasaki H., Yoshida W., Irie T., Konishi K., Nakano K., Uto T., Adachi D., Kanematsu M., Uzu H., Yamamoto K. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26% // *Nat. Energy.* – 2017. – Vol. 2. – P. 17032.
- 29 Jeon N.J., Noh J.H., Yang W.S., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S. Il. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells // *Nature.* – 2015. – Vol. 517. – P. 476–480.
- 30 Park N.-G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology // *Mater. Today.* – 2015. – Vol. 18. – P. 65–72.
- 31 Shin S.S., Yang W.S., Noh J.H., Suk J.H., Jeon N.J., Park J.H., Kim J.S., Seong W.M., Seok S. Il. High-performance flexible perovskite solar cells exploiting Zn_2SnO_4 prepared in solution below 100 °C // *Nat. Commun.* – 2015. – Vol. 6. – P. 7410.
- 32 Im J.-H., Lee C.-R., Lee J.-W., Park S.-W., Park N.-G. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell // *Nanoscale.* – 2011. – Vol. 3. – P. 4088.
- 33 Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites // *Science.* – 2012. – Vol. 338. – P. 643–647.
- 34 Wang J.T.-W., Ball J.M., Barea E.M., Abate A., Alexander-Webber J.A., Huang J., Saliba M., Mora-Sero I., Bisquert J., Snaith H.J., Nicholas R.J. Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells // *Nano Lett.* – 2014. – Vol. 14. – P. 724–730.
- 35 Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S. Il. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange // *Science.* – 2015. – Vol. 348. – P. 1234–1237.
- 36 Ramírez Quiroz C.O., Shen Y., Salvador M., Forberich K., Schrenker N., Spyropoulos G.D., Heumüller T., Wilkinson B., Kirchartz T., Spiecker E., Verlinden P.J., Zhang X., Green M.A., Ho-Baillie A., Brabec C.J. Balancing electrical and optical losses for efficient 4-terminal Si-perovskite solar cells with solution processed percolation electrodes // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – Vol. 6. – P. 3583–3592.
- 37 Leo K. Signs of stability // *Nat. Nanotechnol.* – 2015. – Vol. 10. – P. 574–575.
- 38 Grånäs O., Vinichenko D., Kaxiras E. Establishing the limits of efficiency of perovskite solar cells from first principles modeling // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 36108.
- 39 NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart [Electronic resource]. – URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- 40 Berhe T.A., Su W.-N., Chen C.-H., Pan C.-J., Cheng J.-H., Chen H.-M., Tsai M.-C., Chen L.-Y., Dubale A.A., Hwang B.-J. Organometal halide perovskite solar

- cells: degradation and stability // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – Vol. 9. – P. 323–356.
- 41 Unger E.L., Hoke E.T., Bailie C.D., Nguyen W.H., Bowring A.R., Heumüller T., Christoforo M.G., McGehee M.D. Hysteresis and transient behavior in current–voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – Vol. 7. – P. 3690–3698.
- 42 Osterwald C.R., McMahon T.J. History of accelerated and qualification testing of terrestrial photovoltaic modules: A literature review // *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* – 2009. – Vol. 17. – P. 11–33.
- 43 Eperon G.E., Burlakov V.M., Docampo P., Goriely A., Snaith H.J. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – Vol. 24. – P. 151–157.
- 44 Anaraki E.H., Kermanpur A., Steier L., Domanski K., Matsui T., Tress W., Saliba M., Abate A., Grätzel M., Hagfeldt A., Correa-Baena J.-P. Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – Vol. 9. – P. 3128–3134.
- 45 Correa-Baena J.-P., Saliba M., Buonassisi T., Grätzel M., Abate A., Tress W., Hagfeldt A. Promises and challenges of perovskite solar cells // *Science.* – 2017. – Vol. 358. – P. 739–744.
- 46 Cui J., Yuan H., Li J., Xu X., Shen Y., Lin H., Wang M. Recent progress in efficient hybrid lead halide perovskite solar cells // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2015. – Vol. 16. – P. 036004.
- 47 Zuo C., Ding L. Lead-free Perovskite Materials $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_x\text{Br}_{9-x}$ // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2017. – Vol. 56. – P. 6528–6532.
- 48 Conings B., Baeten L., De Dobbelaere C., D’Haen J., Manca J., Boyen H.-G. Perovskite-Based Hybrid Solar Cells Exceeding 10% Efficiency with High Reproducibility Using a Thin Film Sandwich Approach // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – P. 2041–2046.
- 49 Jain A., Castelli I.E., Hautier G., Bailey D.H., Jacobsen K.W. Performance of genetic algorithms in search for water splitting perovskites // *J. Mater. Sci.* – 2013. – Vol. 48. – P. 6519–6534.
- 50 Kawamura Y., Mashiyama H., Hasebe K. Structural Study on Cubic–Tetragonal Transition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *J. Phys. Soc. Japan.* – 2002. – Vol. 71. – P. 1694–1697.
- 51 Whitfield P.S., Herron N., Guise W.E., Page K., Cheng Y.Q., Milas I., Crawford M.K. Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 35685.
- 52 Korshunova K., Winterfeld L., Beenken W.J.D., Runge E. Thermodynamic stability of mixed Pb:Sn methyl-ammonium halide perovskites // *Phys. status solidi.* – 2016. – Vol. 253. – P. 1907–1915.
- 53 Zhou Y., Huang F., Cheng Y.-B., Gray-Weale A. Photovoltaic performance and the energy landscape of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 22604–22615.

- 54 Brenner T.M., Egger D.A., Kronik L., Hodes G., Cahen D. Hybrid organic—inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties // *Nat. Rev. Mater.* – 2016. – Vol. 1. – P. 15007.
- 55 Brandt R.E., Stevanović V., Ginley D.S., Buonassisi T. Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites // *MRS Commun.* – 2015. – Vol. 5. – P. 265–275.
- 56 Oga H., Saeki A., Ogomi Y., Hayase S., Seki S. Improved Understanding of the Electronic and Energetic Landscapes of Perovskite Solar Cells: High Local Charge Carrier Mobility, Reduced Recombination, and Extremely Shallow Traps // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – P. 13818–13825.
- 57 Savenije T.J., Ponseca C.S., Kunneman L., Abdellah M., Zheng K., Tian Y., Zhu Q., Canton S.E., Scheblykin I.G., Pullerits T., Yartsev A., Sundström V. Thermally Activated Exciton Dissociation and Recombination Control the Carrier Dynamics in Organometal Halide Perovskite // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – Vol. 5. – P. 2189–2194.
- 58 Dong Q., Fang Y., Shao Y., Mulligan P., Qiu J., Cao L., Huang J. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals // *Science.* – 2015. – Vol. 347. – P. 967–970.
- 59 Ciesielski R., Schäfer F., Hartmann N.F., Giesbrecht N., Bein T., Docampo P., Hartschuh A. Grain Boundaries Act as Solid Walls for Charge Carrier Diffusion in Large Crystal MAPI Thin Films // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – Vol. 10. – P. 7974–7981.
- 60 Saliba M., Correa-Baena J.-P., Grätzel M., Hagfeldt A., Abate A. Perovskite Solar Cells: From the Atomic Level to Film Quality and Device Performance // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2018. – Vol. 57. – P. 2554–2569.
- 61 Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Ryu S., Seok S. II. Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells // *Nat. Mater.* – 2014. – Vol. 13. – P. 897–903.
- 62 Rong Y., Venkatesan S., Guo R., Wang Y., Bao J., Li W., Fan Z., Yao Y. Critical kinetic control of non-stoichiometric intermediate phase transformation for efficient perovskite solar cells // *Nanoscale.* – 2016. – Vol. 8. – P. 12892–12899.
- 63 Guo X., McCleese C., Kolodziej C., Samia A.C.S., Zhao Y., Burda C. Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic–inorganic MAPbI_3 perovskite // *Dalt. Trans.* – 2016. – Vol. 45. – P. 3806–3813.
- 64 Liang P.-W., Liao C.-Y., Chueh C.-C., Zuo F., Williams S.T., Xin X.-K., Lin J., Jen A.K.-Y. Additive Enhanced Crystallization of Solution-Processed Perovskite for Highly Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – P. 3748–3754.
- 65 Zhao Y., Zhu K. Efficient Planar Perovskite Solar Cells Based on 1.8 eV Band Gap $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ Nanosheets via Thermal Decomposition // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – P. 12241–12244.
- 66 Ansari M.I.H., Qurashi A., Nazeeruddin M.K. Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* – 2018. – Vol. 35. – P. 1–24.

- 67 Park K.-H., Yang G.-D., Suhaimi M.A., Lee D.Y., Kim T.-G., Kim D.-W., Lee S.-W. The effect of cryogenic cooling and minimum quantity lubrication on end milling of titanium alloy Ti-6Al-4V // *J. Mech. Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 29. – P. 5121–5126.
- 68 Back H., Kim J., Kim G., Kyun Kim T., Kang H., Kong J., Ho Lee S., Lee K. Interfacial modification of hole transport layers for efficient large-area perovskite solar cells achieved via blade-coating // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2016. – Vol. 144. – P. 309–315.
- 69 Chen H., Wei Z., Zheng X., Yang S. A scalable electrodeposition route to the low-cost, versatile and controllable fabrication of perovskite solar cells // *Nano Energy.* – 2015. – Vol. 15. – P. 216–226.
- 70 Li S.-G., Jiang K.-J., Su M.-J., Cui X.-P., Huang J.-H., Zhang Q.-Q., Zhou X.-Q., Yang L.-M., Song Y.-L. Inkjet printing of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ on a mesoscopic TiO_2 film for highly efficient perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – Vol. 3. – P. 9092–9097.
- 71 Hwang K., Jung Y.-S., Heo Y.-J., Scholes F.H., Watkins S.E., Subbiah J., Jones D.J., Kim D.-Y., Vak D. Toward Large Scale Roll-to-Roll Production of Fully Printed Perovskite Solar Cells // *Adv. Mater.* – 2015. – Vol. 27. – P. 1241–1247.
- 72 Bi D., El-Zohry A.M., Hagfeldt A., Boschloo G. Improved Morphology Control Using a Modified Two-Step Method for Efficient Perovskite Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 6. – P. 18751–18757.
- 73 Xiao M., Huang F., Huang W., Dkhissi Y., Zhu Y., Etheridge J., Gray-Weale A., Bach U., Cheng Y.-B., Spiccia L. A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells // *Angew. Chemie.* – 2014. – Vol. 126. – P. 10056–10061.
- 74 Wu C.-G., Chiang C.-H., Tseng Z.-L., Nazeeruddin M.K., Hagfeldt A., Grätzel M. High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – Vol. 8. – P. 2725–2733.
- 75 Li W., Fan J., Li J., Mai Y., Wang L. Controllable Grain Morphology of Perovskite Absorber Film by Molecular Self-Assembly toward Efficient Solar Cell Exceeding 17% // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – P. 10399–10405.
- 76 Mitzi D.B., Prikas M.T., Chondroudis K. Thin Film Deposition of Organic–Inorganic Hybrid Materials Using a Single Source Thermal Ablation Technique // *Chem. Mater.* – 1999. – Vol. 11. – P. 542–544.
- 77 Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition // *Nature.* – 2013. – Vol. 501. – P. 395–398.
- 78 Gao C., Liu J., Liao C., Ye Q., Zhang Y., He X., Guo X., Mei J., Lau W. Formation of organic–inorganic mixed halide perovskite films by thermal evaporation of PbCl_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ compounds // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 26175–26180.
- 79 Ma Q., Huang S., Wen X., Green M.A., Ho-Baillie A.W.Y. Hole Transport Layer Free Inorganic CsPbIBr_2 Perovskite Solar Cell by Dual Source Thermal Evaporation // *Adv. Energy Mater.* – 2016. – Vol. 6. – P. 1502202.

- 80 Liang G.-X., Fan P., Luo J.-T., Gu D., Zheng Z.-H. A promising unisource thermal evaporation for in situ fabrication of organolead halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin film // *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* – 2015. – Vol. 23. – P. 1901–1907.
- 81 Chen C.-W., Kang H.-W., Hsiao S.-Y., Yang P.-F., Chiang K.-M., Lin H.-W. Efficient and Uniform Planar-Type Perovskite Solar Cells by Simple Sequential Vacuum Deposition // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – P. 6647–6652.
- 82 Ioakeimidis A., Christodoulou C., Lux-Steiner M., Fostiropoulos K. Effect of PbI_2 deposition rate on two-step PVD/CVD all-vacuum prepared perovskite // *J. Solid State Chem.* – 2016. – Vol. 244. – P. 20–24.
- 83 Tiwana P., Docampo P., Johnston M.B., Snaith H.J., Herz L.M. Electron Mobility and Injection Dynamics in Mesoporous ZnO , SnO_2 , and TiO_2 Films Used in Dye-Sensitized Solar Cells // *ACS Nano.* – 2011. – Vol. 5. – P. 5158–5166.
- 84 Wang F., Shimazaki A., Yang F., Kanahashi K., Matsuki K., Miyauchi Y., Takenobu T., Wakamiya A., Murata Y., Matsuda K. Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells by Interfacial Engineering Using Solution-Processed Polymer Layer // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – P. 1562–1568.
- 85 Madhavan V.E., Zimmermann I., Roldán-Carmona C., Grancini G., Buffiere M., Belaidi A., Nazeeruddin M.K. Copper Thiocyanate Inorganic Hole-Transporting Material for High-Efficiency Perovskite Solar Cells // *ACS Energy Lett.* – 2016. – Vol. 1. – P. 1112–1117.
- 86 Saliba M., Orlandi S., Matsui T., Aghazada S., Cavazzini M., Correa-Baena J.-P., Gao P., Scopelliti R., Mosconi E., Dahmen K.-H., De Angelis F., Abate A., Hagfeldt A., Pozzi G., Graetzel M., Nazeeruddin M.K. A molecularly engineered hole-transporting material for efficient perovskite solar cells // *Nat. Energy.* – 2016. – Vol. 1. – P. 15017.
- 87 Ryu S., Noh J.H., Jeon N.J., Chan Kim Y., Yang W.S., Seo J., Seok S. II. Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – Vol. 7. – P. 2614–2618.
- 88 Zhang H., Wang H., Chen W., Jen A.K.-Y. CuGaO_2 : A Promising Inorganic Hole-Transporting Material for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells // *Adv. Mater.* – 2017. – Vol. 29. – P. 1604984.
- 89 Heo J.H., Han H.J., Kim D., Ahn T.K., Im S.H. Hysteresis-less inverted $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – Vol. 8. – P. 1602–1608.
- 90 Guo Y., Liu C., Inoue K., Harano K., Tanaka H., Nakamura E. Enhancement in the efficiency of an organic–inorganic hybrid solar cell with a doped P3HT hole-transporting layer on a void-free perovskite active layer // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – Vol. 2. – P. 13827–13830.
- 91 Abrusci A., Stranks S.D., Docampo P., Yip H.-L., Jen A.K.-Y., Snaith H.J. High-Performance Perovskite-Polymer Hybrid Solar Cells via Electronic Coupling with Fullerene Monolayers // *Nano Lett.* – 2013. – Vol. 13. – P. 3124–3128.

- 92 Mahmood K., Swain B.S., Amassian A. 16.1% Efficient Hysteresis-Free Mesostructured Perovskite Solar Cells Based on Synergistically Improved ZnO Nanorod Arrays // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – Vol. 5. – P. 1500568.
- 93 Hu H., Dong B., Hu H., Chen F., Kong M., Zhang Q., Luo T., Zhao L., Guo Z., Li J., Xu Z., Wang S., Eder D., Wan L. Atomic Layer Deposition of TiO₂ for a High-Efficiency Hole-Blocking Layer in Hole-Conductor-Free Perovskite Solar Cells Processed in Ambient Air // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – Vol. 8. – P. 17999–18007.
- 94 Kim I.S., Cao D.H., Buchholz D.B., Emery J.D., Farha O.K., Hupp J.T., Kanatzidis M.G., Martinson A.B.F. Liquid Water- and Heat-Resistant Hybrid Perovskite Photovoltaics via an Inverted ALD Oxide Electron Extraction Layer Design // *Nano Lett.* – 2016. – Vol. 16. – P. 7786–7790.
- 95 Mali S.S., Hong C.K., Inamdar A.I., Im H., Shim S.E. Efficient planar n-i-p type heterojunction flexible perovskite solar cells with sputtered TiO₂ electron transporting layers // *Nanoscale.* – 2017. – Vol. 9. – P. 3095–3104.
- 96 Mejía Escobar M.A., Pathak S., Liu J., Snaith H.J., Jaramillo F. ZrO₂/TiO₂ Electron Collection Layer for Efficient Meso-Superstructured Hybrid Perovskite Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 9. – P. 2342–2349.
- 97 Okamoto Y., Suzuki Y. Mesoporous BaTiO₃/TiO₂ Double Layer for Electron Transport in Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120. – P. 13995–14000.
- 98 Liu D., Kelly T.L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques // *Nat. Photonics.* – 2014. – Vol. 8. – P. 133–138.
- 99 Mahmud M.A., Elumalai N.K., Upama M.B., Wang D., Chan K.H., Wright M., Xu C., Haque F., Uddin A. Low temperature processed ZnO thin film as electron transport layer for efficient perovskite solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2017. – Vol. 159. – P. 251–264.
- 100 Ren X., Yang D., Yang Z., Feng J., Zhu X., Niu J., Liu Y., Zhao W., Liu S.F. Solution-Processed Nb:SnO₂ Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 9. – P. 2421–2429.
- 101 Shin S.S., Yeom E.J., Yang W.S., Hur S., Kim M.G., Im J., Seo J., Noh J.H., Seok S. II. Colloidally prepared La-doped BaSnO₃ electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells // *Science.* – 2017. – Vol. 356. – P. 167–171.
- 102 Wang K.-C., Shen P.-S., Li M.-H., Chen S., Lin M.-W., Chen P., Guo T.-F. Low-Temperature Sputtered Nickel Oxide Compact Thin Film as Effective Electron Blocking Layer for Mesoscopic NiO/CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Heterojunction Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 6. – P. 11851–11858.
- 103 Yin X., Chen P., Que M., Xing Y., Que W., Niu C., Shao J. Highly Efficient Flexible Perovskite Solar Cells Using Solution-Derived NiO_x Hole Contacts // *ACS Nano.* – 2016. – Vol. 10. – P. 3630–3636.
- 104 Islam M.B., Yanagida M., Shirai Y., Nabetani Y., Miyano K. NiO_x Hole Transport Layer for Perovskite Solar Cells with Improved Stability and Reproducibility // *ACS Omega.* – 2017. – Vol. 2. – P. 2291–2299.

- 105 Hendriks K.H., van Franeker J.J., Bruijnaers B.J., Anta J.A., Wienk M.M., Janssen R.A.J. 2-Methoxyethanol as a new solvent for processing methylammonium lead halide perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A*. – 2017. – Vol. 5. – P. 2346–2354.
- 106 Lin Y., Shen L., Dai J., Deng Y., Wu Y., Bai Y., Zheng X., Wang J., Fang Y., Wei H., Ma W., Zeng X.C., Zhan X., Huang J. π -Conjugated Lewis Base: Efficient Trap-Passivation and Charge-Extraction for Hybrid Perovskite Solar Cells // *Adv. Mater.* – 2017. – Vol. 29. – P. 1604545.
- 107 Shi Z., Jayatissa A. The Impact of Graphene on the Fabrication of Thin Film Solar Cells: Current Status and Future Prospects // *Materials*. – 2017. – Vol. 11. – P. 36.
- 108 Leijtens T., Eperon G.E., Pathak S., Abate A., Lee M.M., Snaith H.J. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells // *Nat. Commun.* – 2013. – Vol. 4. – P. 2885.
- 109 Cojocaru L., Uchida S., Sanehira Y., Nakazaki J., Kubo T., Segawa H. Surface Treatment of the Compact TiO₂ Layer for Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells // *Chem. Lett.* – 2015. – Vol. 44. – P. 674–676.
- 110 Park N.-G., Zhu K. Scalable fabrication and coating methods for perovskite solar cells and solar modules // *Nat. Rev. Mater.* – 2020. – Vol. 5. – P. 333–350.
- 111 Husainat A., Ali W., Cofie P., Attia J., Fuller J. Simulation and Analysis of Methylammonium Lead Iodide (CH₃NH₃PbI₃) Perovskite Solar Cell with Au Contact Using SCAPS 1D Simulator // *Am. J. Opt. Photonics*. – 2019. – Vol. 7. – P. 33.
- 112 Jamadi M., Merrikh-Bayat F., Bigdeli M. Very accurate parameter estimation of single- and double-diode solar cell models using a modified artificial bee colony algorithm // *Int. J. Energy Environ. Eng.* – 2016. – Vol. 7. – P. 13–25.
- 113 Gagandeep, Singh M., Kumar R., Singh V., Chand F. A theoretical study of perovskite material for solar cell application // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – P. 030018.
- 114 Liu F., Zhu J., Wei J., Li Y., Lv M., Yang S., Zhang B., Yao J., Dai S. Numerical simulation: Toward the design of high-efficiency planar perovskite solar cells // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 104. – P. 253508.
- 115 Yan Wang, Zhonggao Xia, Yiming Liu, Hang Zhou. Simulation of perovskite solar cells with inorganic hole transporting materials // 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC). – IEEE, 2015. – P. 1–4.
- 116 Hossain M.I., Alharbi F.H., Tabet N. Copper oxide as inorganic hole transport material for lead halide perovskite based solar cells // *Sol. Energy*. – 2015. – Vol. 120. – P. 370–380.
- 117 Wang T., Chen J., Wu G., Li M. Optimal design of efficient hole transporting layer free planar perovskite solar cell // *Sci. China Mater.* – 2016. – Vol. 59. – P. 703–709.
- 118 Coulibaly A.B., Oyedele S.O., Kre N.R., Aka B. Comparative Study of Lead-Free Perovskite Solar Cells Using Different Hole Transporter Materials // *Model. Numer. Simul. Mater. Sci.* – 2019. – Vol. 09. – P. 97–107.

- 119 Du H.-J., Wang W.-C., Gu Y.-F. Simulation design of P–I–N-type all-perovskite solar cells with high efficiency // *Chinese Phys. B.* – 2017. – Vol. 26. – P. 028803.
- 120 Haider S.Z., Anwar H., Wang M. A comprehensive device modelling of perovskite solar cell with inorganic copper iodide as hole transport material // *Semicond. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 33. – P. 035001.
- 121 Lakhdar N., Hima A. Electron transport material effect on performance of perovskite solar cells based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ // *Opt. Mater.* – 2020. – Vol. 99. – P. 109517.
- 122 Smucker J., Gong J. A comparative study on the band diagrams and efficiencies of silicon and perovskite solar cells using wxAMPS and AMPS-1D // *Sol. Energy.* – 2021. – Vol. 228. – P. 187–199.
- 123 Wang D., Wright M., Elumalai N.K., Uddin A. Stability of perovskite solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2016. – Vol. 147. – P. 255–275.
- 124 Niu G., Guo X., Wang L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – Vol. 3. – P. 8970–8980.
- 125 Bella F., Griffini G., Correa-Baena J.-P., Saracco G., Grätzel M., Hagfeldt A., Turri S., Gerbaldi C. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers // *Science.* – 2016. – Vol. 354. – P. 203–206.
- 126 Dualeh A., Moehl T., Tétreault N., Teuscher J., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Impedance Spectroscopic Analysis of Lead Iodide Perovskite-Sensitized Solid-State Solar Cells // *ACS Nano.* – 2014. – Vol. 8. – P. 362–373.
- 127 Sunarso J., Hashim S.S., Zhu N., Zhou W. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2017. – Vol. 61. – P. 57–77.
- 128 Green M.A., Ho-Baillie A., Snaith H.J. The emergence of perovskite solar cells // *Nat. Photonics.* – 2014. – Vol. 8. – P. 506–514.
- 129 Li W., Wang Z., Deschler F., Gao S., Friend R.H., Cheetham A.K. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites // *Nat. Rev. Mater.* – 2017. – Vol. 2. – P. 16099.
- 130 Li Z., Yang M., Park J.-S., Wei S.-H., Berry J.J., Zhu K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol. 28. – P. 284–292.
- 131 Poglitsch A., Weber D. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy // *J. Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 87. – P. 6373–6378.
- 132 Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 9019–9038.
- 133 Jiang S., Fang Y., Li R., Xiao H., Crowley J., Wang C., White T.J., Goddard W.A., Wang Z., Baikie T., Fang J. Pressure-Dependent Polymorphism and Band-Gap Tuning of Methylammonium Lead Iodide Perovskite // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2016. – Vol. 55. – P. 6540–6544.

- 134 Onoda-Yamamuro N., Yamamuro O., Matsuo T., Suga H. p-T phase relations of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1992. – Vol. 53. – P. 277–281.
- 135 Pisoni A., Jaćimović J., Barišić O.S., Spina M., Gaál R., Forró L., Horváth E. Ultra-Low Thermal Conductivity in Organic–Inorganic Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – Vol. 5. – P. 2488–2492.
- 136 Brunetti B., Cavallo C., Ciccioli A., Gigli G., Latini A. On the Thermal and Thermodynamic (In)Stability of Methylammonium Lead Halide Perovskites // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 31896.
- 137 Yang J., Siempelkamp B.D., Liu D., Kelly T.L. Investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques // *ACS Nano.* – 2015. – Vol. 9. – P. 1955–1963.
- 138 Han Y., Meyer S., Dkhissi Y., Weber K., Pringle J.M., Bach U., Spiccia L., Cheng Y.-B. Degradation observations of encapsulated planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells at high temperatures and humidity // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – Vol. 3. – P. 8139–8147.
- 139 Gangishetty M.K., Scott R.W.J., Kelly T.L. Effect of relative humidity on crystal growth, device performance and hysteresis in planar heterojunction perovskite solar cells // *Nanoscale.* – 2016. – Vol. 8. – P. 6300–6307.
- 140 Cronin H.M., Jayawardena K.D.G.I., Stoeva Z., Shkunov M., Silva S.R.P. Effects of ambient humidity on the optimum annealing time of mixed-halide Perovskite solar cells // *Nanotechnology.* – 2017. – Vol. 28. – P. 114004.
- 141 Zhou H., Chen Q., Li G., Luo S., Song T., Duan H.-S., Hong Z., You J., Liu Y., Yang Y. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells // *Science.* – 2014. – Vol. 345. – P. 542–546.
- 142 Ito S., Tanaka S., Manabe K., Nishino H. Effects of Surface Blocking Layer of Sb_2S_3 on Nanocrystalline TiO_2 for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – P. 16995–17000.
- 143 Lee S.-W., Kim S., Bae S., Cho K., Chung T., Mundt L.E., Lee S., Park S., Park H., Schubert M.C., Glunz S.W., Ko Y., Jun Y., Kang Y., Lee H.-S., Kim D. UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 38150.
- 144 Lim E.L., Yap C.C., Jumali M.H.H., Teridi M.A.M., Teh C.H. A Mini Review: Can Graphene Be a Novel Material for Perovskite Solar Cell Applications? // *Nano-Micro Lett.* – 2018. – Vol. 10. – P. 27.
- 145 Agresti A., Pescetelli S., Taheri B., Del Rio Castillo A.E., Cinà L., Bonaccorso F., Di Carlo A. Graphene-Perovskite Solar Cells Exceed 18 % Efficiency: A Stability Study // *ChemSusChem.* – 2016. – Vol. 9. – P. 2609–2619.
- 146 Fang Y., Wang X., Wang Q., Huang J., Wu T. Impact of annealing on spiro-OMeTAD and corresponding solid-state dye sensitized solar cells // *Phys. status solidi.* – 2014. – Vol. 211. – P. 2809–2816.
- 147 Li X., Cai M., Zhou Z., Yun K., Xie F., Lan Z., Hua J., Han L. A comparative study of o,p-dimethoxyphenyl-based hole transport materials by altering π -linker

- units for highly efficient and stable perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Vol. 5. – P. 10480–10485.
- 148 Aitola K., Domanski K., Correa-Baena J.-P., Sveinbjörnsson K., Saliba M., Abate A., Grätzel M., Kauppinen E., Johansson E.M.J., Tress W., Hagfeldt A., Boschloo G. High Temperature-Stable Perovskite Solar Cell Based on Low-Cost Carbon Nanotube Hole Contact // *Adv. Mater.* – 2017. – Vol. 29. – P. 1606398.
- 149 Zhang M., Lyu M., Yu H., Yun J.-H., Wang Q., Wang L. Stable and Low-Cost Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ Perovskite Solar Cells by using a Thin Poly(3-hexylthiophene) Layer as a Hole Transporter // *Chem. - A Eur. J.* – 2015. – Vol. 21. – P. 434–439.
- 150 Arora N., Dar M.I., Hinderhofer A., Pellet N., Schreiber F., Zakeeruddin S.M., Grätzel M. Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20% // *Science.* – 2017. – Vol. 358. – P. 768–771.
- 151 Tyagi S., Singh P.K., Tiwari A.K. Photovoltaic parameter extraction and optimisation of ZnO/GO based hybrid solar trigeneration system using SCAPS 1D // *Energy Sustain. Dev.* – 2022. – Vol. 70. – P. 205–224.
- 152 AbdelAziz H.H., Taha M., El Roubay W.M.A., Khedr M.H., Saad L. Evaluating the performance of $\text{Cs}_2\text{PtI}_{6-x}\text{Br}_x$ for photovoltaic and photocatalytic applications using first-principles study and SCAPS-1D simulation // *Heliyon.* – 2022. – Vol. 8. – P. e10808.
- 153 Kumari N., Ingole S. Enhancement of CZTS photovoltaic device performance with silicon at back-contact: A study using SCAPS-1D // *Sol. Energy.* – 2022. – Vol. 236. – P. 301–307.
- 154 Da Y., Xuan Y., Li Q. Quantifying energy losses in planar perovskite solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2018. – Vol. 174. – P. 206–213.
- 155 Husainat A., Ali W., Cofie P., Attia J., Fuller J. Simulation and Analysis of Methylammonium Lead Iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) Perovskite Solar Cell with Au Contact Using SCAPS 1D Simulator // *Am. J. Opt. Photonics.* – 2019. – Vol. 7. – P. 33–40.
- 156 You J., Hong Z., Yang Y. (Michael), Chen Q., Cai M., Song T.-B., Chen C.-C., Lu S., Liu Y., Zhou H., Yang Y. Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility // *ACS Nano.* – 2014. – Vol. 8. – P. 1674–1680.
- 157 Roldán-Carmona C., Gratia P., Zimmermann I., Grancini G., Gao P., Graetzel M., Nazeeruddin M.K. High efficiency methylammonium lead triiodide perovskite solar cells: the relevance of non-stoichiometric precursors // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – Vol. 8. – P. 3550–3556.
- 158 Darwish A.M., Sarkisov S.S., Patel D.N. Concurrent Multi-Target Laser Ablation for Making Nano-Composite Films // *Applications of Laser Ablation - Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification.* – InTech, 2016.
- 159 Golitko M., Dussubieux L. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) and Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) // *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis* / ed. Hunt A. – Oxford University Press, 2016. – P. 398–423.

- 160 Husainat A., Ali W., Cofie P., Attia J., Fuller J., Darwish A. Simulation and Analysis Method of Different Back Metals Contact of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cell Along with Electron Transport Layer Ti // *Am. J. Opt. Photonics*. – 2020. – Vol. 8. – P. 6.
- 161 Decock K., Khelifi S., Burgelman M. Modelling multivalent defects in thin film solar cells // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519. – P. 7481–7484.
- 162 Kumar M., Raj A., Kumar A., Anshul A. Theoretical evidence of high power conversion efficiency in double perovskite solar cell device // *Opt. Mater.* – 2021. – Vol. 111. – P. 110565.
- 163 Deepthi Jayan K. Design and Comparative Performance Analysis of High-Efficiency Lead-Based and Lead-Free Perovskite Solar Cells // *Phys. status solidi*. – 2022. – P. 2100606.
- 164 Malerba C., Biccari F., Leonor Azanza Ricardo C., D’Incau M., Scardi P., Mittiga A. Absorption coefficient of bulk and thin film Cu_2O // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2011. – Vol. 95. – P. 2848–2854.
- 165 Sahu A., Dixit A. Inverted structure perovskite solar cells: A theoretical study // *Curr. Appl. Phys.* – 2018. – Vol. 18. – P. 1583–1591.
- 166 Singh N., Agarwal A., Agarwal M. Performance evaluation of lead-free double-perovskite solar cell // *Opt. Mater.* – 2021. – Vol. 114. – P. 110964.
- 167 Hao L., Zhou M., Song Y., Ma X., Wu J., Zhu Q., Fu Z., Liu Y., Hou G., Li T. Tin-based perovskite solar cells: Further improve the performance of the electron transport layer-free structure by device simulation // *Sol. Energy*. – 2021. – Vol. 230. – P. 345–354.
- 168 Dai S., Wu Y., Sakai T., Du Z., Sakai H., Abe M. Preparation of Highly Crystalline TiO_2 Nanostructures by Acid-assisted Hydrothermal Treatment of Hexagonal-structured Nanocrystalline Titania/Cetyltrimethylammonium Bromide Nanoskeleton // *Nanoscale Res. Lett.* – 2010. – Vol. 5. – P. 1829–1835.
- 169 Deepthi Jayan K., Sebastian V. Comprehensive device modelling and performance analysis of MASnI_3 based perovskite solar cells with diverse ETM, HTM and back metal contacts // *Sol. Energy*. – 2021. – Vol. 217. – P. 40–48.
- 170 Stamate M.D. On the dielectric properties of dc magnetron TiO_2 thin films // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 218. – P. 318–323.
- 171 Hao F., Stoumpos C.C., Cao D.H., Chang R.P.H., Kanatzidis M.G. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells // *Nat. Photonics*. – 2014. – Vol. 8. – P. 489–494.
- 172 Kanoun A.-A., Kanoun M.B., Merad A.E., Goumri-Said S. Toward development of high-performance perovskite solar cells based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ using computational approach // *Sol. Energy*. – 2019. – Vol. 182. – P. 237–244.
- 173 Zhang F., Wang Z., Zhu H., Pellet N., Luo J., Yi C., Liu X., Liu H., Wang S., Li X., Xiao Y., Zakeeruddin S.M., Bi D., Grätzel M. Over 20% PCE perovskite solar cells with superior stability achieved by novel and low-cost hole-transporting materials // *Nano Energy*. – 2017. – Vol. 41. – P. 469–475.
- 174 Rakstys K., Saliba M., Gao P., Gratia P., Kamarauskas E., Paek S., Jankauskas V., Nazeeruddin M.K. Highly Efficient Perovskite Solar Cells Employing an Easily

- Attainable Bifluorenylidene-Based Hole-Transporting Material // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2016. – Vol. 55. – P. 7464–7468.
- 175 Ito N., Kamarudin M.A., Hirotani D., Zhang Y., Shen Q., Ogomi Y., Iikubo S., Minemoto T., Yoshino K., Hayase S. Mixed Sn–Ge Perovskite for Enhanced Perovskite Solar Cell Performance in Air // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. – Vol. 9. – P. 1682–1688.
- 176 Minemoto T., Kawano Y., Nishimura T., Shen Q., Yoshino K., Iikubo S., Hayase S., Chantana J. Theoretical analysis of band alignment at back junction in Sn–Ge perovskite solar cells with inverted p-i-n structure // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2020. – Vol. 206. – P. 110268.
- 177 Oku T., Yamada T., Fujimoto K., Akiyama T. Microstructures and Photovoltaic Properties of Zn(Al)O/Cu₂O-Based Solar Cells Prepared by Spin-Coating and Electrodeposition // *Coatings.* – 2014. – Vol. 4. – P. 203–213.
- 178 Forrester J.W. Industrial Dynamics // *J. Oper. Res. Soc.* – 1997. – Vol. 48. – P. 1037–1041.
- 179 Tedeschi L.O. Assessment of the adequacy of mathematical models // *Agric. Syst.* – 2006. – Vol. 89. – P. 225–247.
- 180 Liu Y., Sun Y., Rockett A. A new simulation software of solar cells—wxAMPS // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2012. – Vol. 98. – P. 124–128.
- 181 Hussain S.S., Riaz S., Nowsherwan G.A., Jahangir K., Raza A., Iqbal M.J., Sadiq I., Hussain S.M., Naseem S. Numerical Modeling and Optimization of Lead-Free Hybrid Double Perovskite Solar Cell by Using SCAPS-1D // *J. Renew. Energy.* – 2021. – Vol. 2021. – P. 1–12.
- 182 Mandadapu U., Vedanayakam S.V., Thyagarajan K., Babu B.J. Optimisation of high efficiency tin halide perovskite solar cells using SCAPS-1D // *Int. J. Simul. Process Model.* – 2018. – Vol. 13. – P. 221.
- 183 Mehrabian M., Afshar E.N., Akhavan O. TiO₂ and C₆₀ transport nanolayers in optimized Pb-free CH₃NH₃SnI₃-based perovskite solar cells // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2023. – Vol. 287. – P. 116146.
- 184 Tripathi M., Vaibhav Mishra V., Sengar B.S., Ullas A.V. Lead-free perovskite solar cell by Using SCAPS-1D: Design and simulation // *Mater. Today Proc.* – 2022. – Vol. 62. – P. 4327–4331.
- 185 Sharma D., Mehra R., Raj B. Optimization of tin based perovskite solar cell employing CuSbS₂ as HTL: A numerical simulation approach // *Opt. Mater.* – 2022. – Vol. 134. – P. 113060.
- 186 Омарова Ж., Нурбаев Б., Жантуаров С. SCAPS-1D бағдарламасының көмегімен CH₃NH₃SnI₃ негізіндегі экологиялық таза күн элементінің сипаттамаларын модельдеу // “Сәтпаев оқулары - 2021” Халықаралық ғылыми-практикалық конференция еңбектері. – Алматы. – 2021. – 1265–1269 б.
- 187 Омарова Ж., Ережеп Д. SCAPS-1D бағдарламасының көмегімен CH₃NH₃SnI₃ негізіндегі экологиялық таза күн элементінің сипаттамаларын модельдеу // «Сәтпаев оқулары-2022. Қазіргі ғылыми зерттеулердің трендтері» Халықаралық ғылыми-практикалық конференция еңбектері. – Алматы. – 2022. – 767-771 б.

- 188 Salem M.S., Shaker A., Zekry A., Abouelatta M., Alanazi A., Alshammari M.T., Gontand C. Analysis of Hybrid Hetero-Homo Junction Lead-Free Perovskite Solar Cells by SCAPS Simulator // *Energies*. – 2021. – Vol. 14. – P. 5741.
- 189 Abdelaziz S., Zekry A., Shaker A., Abouelatta M. Investigation of lead-free MASnI_3 - MASnIBr_2 tandem solar cell: Numerical simulation // *Opt. Mater.* – 2022. – Vol. 123. – P. 111893.
- 190 Kumar M., Raj A., Kumar A., Anshul A. An optimized lead-free formamidinium Sn-based perovskite solar cell design for high power conversion efficiency by SCAPS simulation // *Opt. Mater.* – 2020. – Vol. 108. – P. 110213.
- 191 Omarova Zh., Yerezhep D, Aldiyarov A., Golikov O., Tokmoldin N. Performance simulation of eco-friendly solar cells based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ // *Eurasian Phys. Tech. J.* – 2022. – Vol. 19. – P. 58–64.
- 192 Пат. 7458 РК. Перовскиттік құрылымы бар металорганикалық галогенді күн элементі/ Омарова Ж.Б., Ережеп Д., Алдияров А., Токмолдин Н.; 16.09.2022 жариял., – 4 б.
- 193 Омарова Ж.Б., Ережеп Д., Алдияров А., Токмолдин Н. НТЛ оңтайлы таңдауымен $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ негізіндегі экологиялық таза күн элементтерін сандық модельдеу // *АЭЖБУ Хабаршысы*. – 2022. – Т. 57. – 6–17 б.
- 194 Омарова Ж. Перовскит негізіндегі күн элементтерінің жұмыс параметрлеріне температураның әсері // «ФАРАБИ ӘЛЕМІ» атты студенттер мен жас ғалымдардың Халықаралық ғылыми конференциясы. – Алматы. – 2022. – 271 б.
- 195 Omarova Z., Yerezhep D., Aldiyarov A., Tokmoldin N. In Silico Investigation of the Impact of Hole-Transport Layers on the Performance of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Perovskite Photovoltaic Cells // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12. – P. 699.
- 196 Омарова Ж. Моделирования характеристик экологически чистого солнечного элемента на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ с помощью программы SCAPS-1D // *Материалы XI-Международной научной конференции «Проблемы эволюции открытых систем»*. – Алматы. – 2022.– 1 с.
- 197 А.с. 33477 РК. Численное исследование влияния дефектов на экологически чистый солнечный элемент на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ с оптимальным выбором НТЛ/ Омарова Ж.Б., Ережеп Д.; опубл. 13.03.2023, – 8 с.
- 198 Mohanty I., Mangal S., Singh U.P. Performance optimization of lead free- MASnI_3 /CIGS heterojunction solar cell with 28.7% efficiency: A numerical approach // *Opt. Mater.* – 2021. – Vol. 122. – P. 111812.
- 199 Sobayel K., Akhtaruzzaman M., Rahman K.S., Ferdaous M.T., Al-Mutairi Z.A., Alharbi H.F., Alharthi N.H., Karim M.R., Hasmady S., Amin N. A comprehensive defect study of tungsten disulfide (WS_2) as electron transport layer in perovskite solar cells by numerical simulation // *Results Phys.* – 2019. – Vol. 12. – P. 1097–1103.
- 200 Raoui Y., Ez-Zahraouy H., Tahiri N., El Bounagui O., Ahmad S., Kazim S. Performance analysis of MAPbI_3 based perovskite solar cells employing diverse charge selective contacts: Simulation study // *Sol. Energy*. – 2019. – Vol. 193. – P. 948–955.

- 201 Snaith H.J., Abate A., Ball J.M., Eperon G.E., Leijtens T., Noel N.K., Stranks S.D., Wang J.T.-W., Wojciechowski K., Zhang W. Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – Vol. 5. – P. 1511–1515.
- 202 Tress W., Marinova N., Moehl T., Zakeeruddin S.M., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – Vol. 8. – P. 995–1004.
- 203 Walsh A., Scanlon D.O., Chen S., Gong X.G., Wei S. Self-Regulation Mechanism for Charged Point Defects in Hybrid Halide Perovskites // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – P. 1791–1794.
- 204 Eames C., Frost J.M., Barnes P.R.F., O'Regan B.C., Walsh A., Islam M.S. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells // *Nat. Commun.* – 2015. – Vol. 6. – P. 7497.
- 205 deQuilettes D.W., Zhang W., Burlakov V.M., Graham D.J., Leijtens T., Osherov A., Bulović V., Snaith H.J., Ginger D.S., Stranks S.D. Photo-induced halide redistribution in organic–inorganic perovskite films // *Nat. Commun.* – 2016. – Vol. 7. – P. 11683.
- 206 Domanski K., Correa-Baena J.-P., Mine N., Nazeeruddin M.K., Abate A., Saliba M., Tress W., Hagfeldt A., Grätzel M. Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells // *ACS Nano.* – 2016. – Vol. 10. – P. 6306–6314.
- 207 Egger D.A., Kronik L., Rappe A.M. Theory of Hydrogen Migration in Organic-Inorganic Halide Perovskites // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – P. 12437–12441.
- 208 Hou Y., Chen W., Baran D., Stubhan T., Luechinger N.A., Hartmeier B., Richter M., Min J., Chen S., Quiroz C.O.R., Li N., Zhang H., Heumueller T., Matt G.J., Osvet A., Forberich K., Zhang Z.-G., Li Y., Winter B., Schweizer P., Spiecker E., Brabec C.J. Overcoming the Interface Losses in Planar Heterojunction Perovskite-Based Solar Cells // *Adv. Mater.* – 2016. – Vol. 28. – P. 5112–5120.
- 209 Shao Y., Xiao Z., Bi C., Yuan Y., Huang J. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells // *Nat. Commun.* – 2014. – Vol. 5. – P. 5784.
- 210 Yang D., Zhou X., Yang R., Yang Z., Yu W., Wang X., Li C., Liu S. (Frank), Chang R.P.H. Surface optimization to eliminate hysteresis for record efficiency planar perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – Vol. 9. – P. 3071–3078.
- 211 Kim H.-S., Jang I.-H., Ahn N., Choi M., Guerrero A., Bisquert J., Park N.-G. Control of I – V Hysteresis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cell // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – Vol. 6. – P. 4633–4639.
- 212 Омарова Ж. Применение тонких пленок на основе перовскитных материалов для фотовольтаики. // Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элеми». – Алматы. – 2020. – 249 с.

- 213 Омарова Ж.Б., Ережеп Д., Алдияров А., Токмолдин Н. Перовскит күн элементіндегі функционалды қабаттың тозу процесін зерттеу // АЭЖБУ Хабаршысы. – 2022. – Т. 58. – 41–49 б.
- 214 Омарова Ж.Б., Жантуаров С.Р., Жаппар А.Б., Шонгалова А.К., Чучвага Н.А., Жолдыбаев К.С., Аймаганбетов К.П., Карни М. Дж., Токмолдин Н.С. Изготовление и анализ производительности при деградации перовскитных солнечных элементов // Вестник КазНУ. Серия физическая.– 2020.– Т. 75.– С. 38–45.
- 215 Омарова Ж., Жантуаров С. Анализ производительности перовскитных солнечных элементов при их деградации // Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби әлемі». – Алматы. – 2021.– 278 с.
- 216 Омарова Ж., Ережеп Д. Исследование деградации отдельного слоя перовскитного солнечного элемента // ҚР Ұлттық Ғылым Академиясының академигі Боос Эрнст Гербертовичті еске алуға арналған Халықаралық конференция еңбектері. – Алматы. – 2023. – 22 б.
- 217 Omarova Zh., Yerezhap D., Aldiyarov A. Tokmoldin N. IR-spectroscopic perspective on degradation of functional layers in perovskite solar cells // 5th International Conference on Applied Surface Science. – Palma, Mallorca, Spain. – 2022. – 1.39 p.
- 218 Kalthoum R., Ben Bechir M., Ben Rhaiem A., Dhaou M.H. Optical properties of new organic-inorganic hybrid perovskites $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CdCl}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CdCl}_3$ for solar cell applications // Opt. Mater. – 2022. – Vol. 125. – P. 112084.
- 219 Amrollahi Bioki H., Moshaii A., Borhani Zarandi M. Improved morphology, structure and optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film via HQ additive in PbI_2 precursor solution for efficient and stable mesoporous perovskite solar cells // Synth. Met. – 2022. – Vol. 283. – P. 116965.
- 220 Gan Z., Yu Z., Meng M., Xia W., Zhang X. Hydration of mixed halide perovskites investigated by Fourier transform infrared spectroscopy // APL Mater. – 2019. – Vol. 7. – P. 031107.
- 221 Yerezhap D., Omarova Z., Aldiyarov A., Shinbayeva A., Tokmoldin N. IR Spectroscopic Degradation Study of Thin Organometal Halide Perovskite Films // Molecules. – 2023. – Vol. 28. – P. 1288.
- 222 Омарова Ж. Перовскит күн элементінің жеке қабатының деградациясын зерттеу // «ФАРАБИ ӘЛЕМІ» атты студенттер мен жас ғалымдардың Халықаралық ғылыми конференциясы. – Алматы. – 2023. – 250 б.
- 223 Омарова Ж. Применение тонких пленок на основе перовскитных материалов для фотовольтаики // «Фараби әлемі– 2020» атты студенттер мен жас ғалымдардың Халықаралық ғылыми конференциясы. – Алматы. – 2020. – 249 б.

А ҚОСЫМШАСЫ - ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ ПАТЕНТ



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 7458

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2022/0601.2

(22) 08.07.2022

(45) 16.09.2022

(54) Перовскиттік құрылымы бар металдыорганикалық галогенді күн элементі
Металлоорганический галогенидный солнечный элемент с перовскитной структурой
Organometal halide solar cell with perovskite structure

(73) Омарова Жансая Бағдатқызы (KZ)
Omarova Zhansaya Bagdatkyzy (KZ)

(72) Омарова Жансая Бағдатқызы (KZ) Omarova Zhansaya Bagdatkyzy (KZ)
Ережеп Дархан Есейұлы (KZ) Yerezhep Darkhan Yeseiuly (KZ)
Алдияров Абдурахман Уалиевич (KZ) Aldiyarov Abdurakhman Ualiyevich (KZ)
Токмолдин Нурлан Серекболович (KZ) Tokmoldin Nurlan Serekbolovich (KZ)



ЭЦҚ кол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

Е. Оспанов
E. Оспанов
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

Ә ҚОСЫМШАСЫ - АВТОРЛЫҚ КУӘЛІК

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН



СВИДЕТЕЛЬСТВО
О ВНЕСЕНИИ СВЕДЕНИЙ В ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР
ПРАВ НА ОБЪЕКТЫ, ОХРАНЯЕМЫЕ АВТОРСКИМ ПРАВОМ

№ 33477 от «13» марта 2023 года

Фамилия, имя, отчество, (если оно указано в документе, удостоверяющем личность) автора (ов):
ОМАРОВА ЖАНСАЯ БАҒДАТҚЫЗЫ, ЕРЕЖЕП ДАРХАН ЕСЕЙУЛЫ

Вид объекта авторского права: **произведение науки**

Название объекта: **ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФЕКТОВ НА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ СОЛНЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ СНЗННЗSNІЗ С ОПТИМАЛЬНЫМ ВЫБОРОМ НТІ**

Дата создания объекта: **09.03.2023**



Құжат тұңғысқалығын <http://www.kazpatent.kz/ru> сайтының "Авторлық құқық" бөлімінде тексеруге болады. <https://copyright.kazpatent.kz>

Подлинность документа возможно проверить на сайте kazpatent.kz в разделе «Авторское право» <https://copyright.kazpatent.kz>

Подписано ЭЦП

Е. Оспанов

Б ҚОСЫМШАСЫ - ВОЛЬТ-АМПЕРЛІК СИПАТТАМАНЫ ӨЛШЕУГЕ АРНАЛҒАН ҚҰРЫЛҒЫНЫҢ ТЕКСЕРУ СЕРТИФИКАТЫ



TriSOL Solar Simulator
156mm x 156mm

Certificate of Performance

Date: 11/13/2022 Serial Number: SS1042

Intended Use of Solar Simulator: I-V Measurement

Classification of Spectral Match	A
Classification of Non-Uniformity of Irradiance	A
Classification of Short Term Instability (STI)	A

Methods:

Spectral Match: Spectroradiometer measurement at nominal exposure plane at center and four corners of beam and matched to wavelength regions of interest per ASTM E927-5.

Non-Uniformity of Irradiance: 36 calibrated reference cells covering 62% of the exposure plane placed at nominal exposure plane simultaneously per ASTM E927-5

Temporal Instability: Calibrated reference cell placed at nominal exposure plane with I_{sc} measurement taken every 100ms for 60 seconds and for 60 minutes.

Conditions:

Measurement Irradiance Level: $1000W/m^2 @25^{\circ}C$.

Assumed maximum time of data acquisition for I-V sweep: 60 seconds.

Power requirements: 100-140V, 50-60Hz

Test plane: 156mm X 156mm at 560mm working distance.

Lamp current: 43.1 A at $1000W/m^2$.

Warm-up time for stabilization of irradiance: 10 minutes

Lab Temperature: $21 \pm 3^{\circ}C$

Equipment Used:

Spectral Evolution SM-1900 SN 104E202:

PV Measurements m-Si, BK7 reference cell, SN 704:

Keithley 2420 Source Meter, SN 1338484:

PV Measurements Uniformity Mapper

calibration due: 3/5/2024

calibration due: 4/17/2024

calibration due: 11/12/2024

calibration per use

Performance Data:

Spectral Irradiance Distribution E927-5:

Wavelength nm	Standard %	Energy Dist %	% Match	Class
400-500	18.4	18.6	101.1%	A
500-600	19.9	18.3	92.0%	A
600-700	18.4	16.9	91.8%	A
700-800	14.9	14.9	100.0 %	A
800-900	12.5	13.1	104.8 %	A
900-1100	15.9	18.2	114.5 %	A

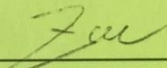
Table of Spatial Non-Uniformity of Irradiance (Suns):

1.04E+00	1.04E+00	1.02E+00	1.02E+00	1.01E+00	1.03E+00
1.01E+00	1.03E+00	1.02E+00	1.02E+00	1.01E+00	1.01E+00
1.01E+00	1.03E+00	1.03E+00	1.03E+00	1.01E+00	1.01E+00
1.01E+00	1.03E+00	1.03E+00	1.03E+00	1.02E+00	1.02E+00
1.02E+00	1.04E+00	1.03E+00	1.03E+00	1.02E+00	1.03E+00
1.02E+00	1.03E+00	1.02E+00	1.03E+00	1.02E+00	1.04E+00

Measured Spatial Uniformity: \pm 1.54 %

Measured Temporal Instability of Irradiance: \pm 0.70 %

Solar Simulator Collimation Half-Angle: 2.0 °



TEST TECHNICIAN DATE

OAI 685 RIVER OAKS PARKWAY, SAN JOSE, CA 95134

WWW.OAINET.COM SALES@OAINET.COM

**В ҚОСЫМШАСЫ – QEX10 ҚҰРЫЛҒЫСЫНЫҢ ТЕКСЕРУ
СЕРТИФИКАТЫ**



Photodiode Calibration Certificate

Calibration conducted by:

PV Measurements, Inc.
5757 Central Ave, Suite B
Boulder, CO 80301 USA

Calibrated Photodiode

Calibration photodiode serial #: 3E003
Photodiode active material: Silicon
Manufacturer: PV Measurements, Inc.

Measurement System

System model: QEX10
Manufacturer: PV Measurements, Inc.
Serial #: 95
Calibration date: 12/2/2022

Master Photodiode

Serial #: 1755
Calibration laboratory: National Institute of Standards and Technology
Calibration date: 10/5/2029

Performed by:

Date: 12/2/2022

Name: David Thibodeaux

Title: Calibration Specialist

Approved by:

Date: 12/3/2022

Name: Orri Jonsson

Title: Sale Engineer

DOMA-068 Rev. C, ECO 919, PD Cal. Cert. Si 1100

Environmental Conditions at the Time of Calibration

Temperature: 25 °C

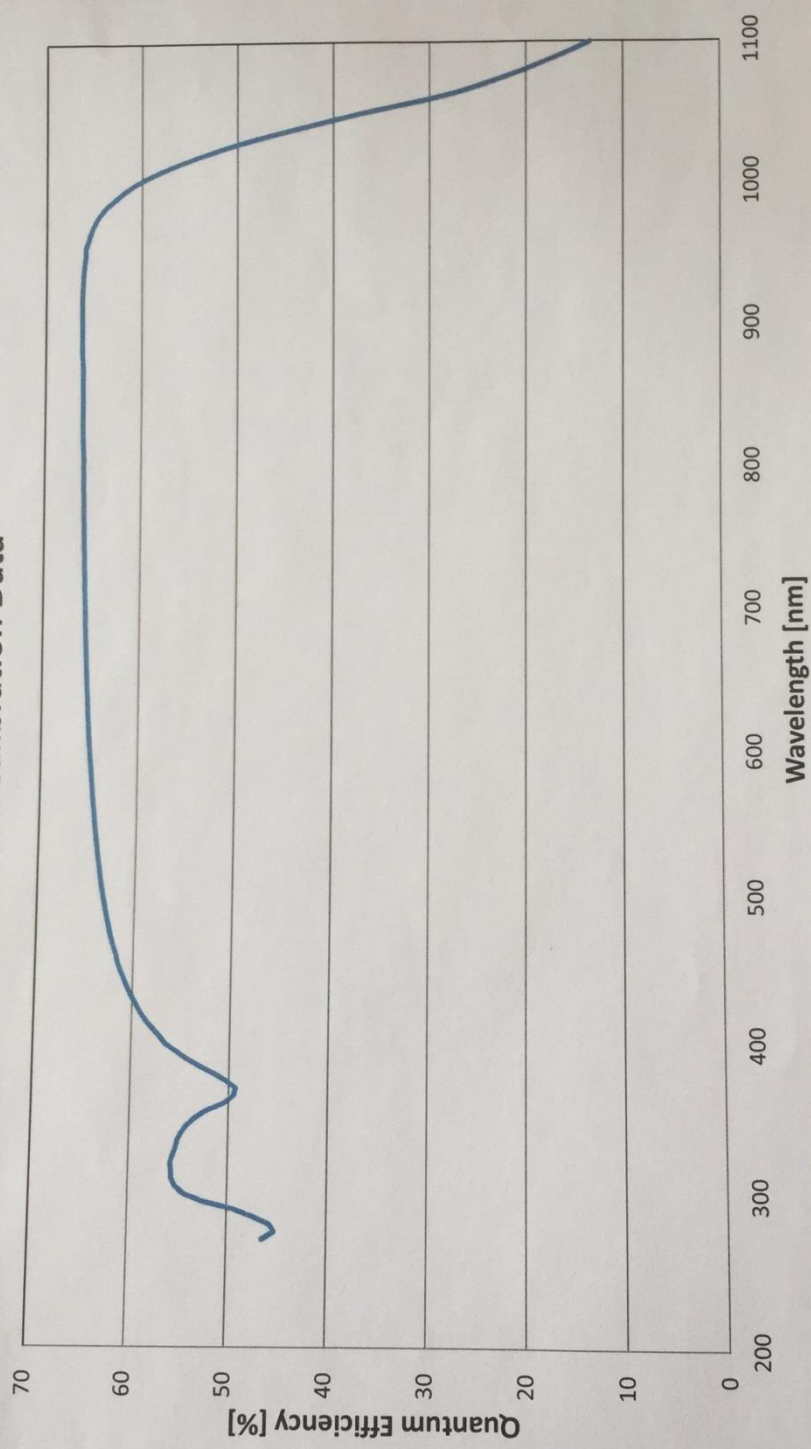
Relative humidity: 22 %

Calibration Data

λ [nm]	QE [%]	λ [nm]	QE [%]	λ [nm]	QE [%]	λ [nm]	QE [%]	λ [nm]	QE [%]
270	46.489	445	61.035	615	65.099	785	65.954	955	65.951
275	45.287	450	61.357	620	65.135	790	65.981	960	65.705
280	45.794	455	61.625	625	65.180	795	65.983	965	65.458
285	47.500	460	61.824	630	65.220	800	65.996	970	65.206
290	49.498	465	62.081	635	65.258	805	65.980	975	64.824
295	52.502	470	62.282	640	65.294	810	66.007	980	64.312
300	54.435	475	62.497	645	65.332	815	66.030	985	63.667
305	55.312	480	62.662	650	65.364	820	66.065	990	62.846
310	55.683	485	62.848	655	65.405	825	66.079	995	61.931
315	55.722	490	62.997	660	65.436	830	66.086	1000	60.862
320	55.804	495	63.134	665	65.454	835	66.101	1005	59.518
325	55.596	500	63.268	670	65.488	840	66.100	1010	57.920
330	55.351	505	63.392	675	65.511	845	66.094	1015	56.079
335	55.152	510	63.539	680	65.550	850	66.088	1020	54.115
340	54.795	515	63.652	685	65.569	855	66.116	1025	51.891
345	54.257	520	63.763	690	65.596	860	66.116	1030	49.309
350	53.427	525	63.883	695	65.620	865	66.114	1035	46.520
355	52.359	530	63.974	700	65.636	870	66.125	1040	43.518
360	50.536	535	64.067	705	65.668	875	66.156	1045	40.424
365	49.556	540	64.145	710	65.703	880	66.197	1050	37.163
370	49.345	545	64.246	715	65.719	885	66.193	1055	33.856
375	50.377	550	64.313	720	65.744	890	66.207	1060	30.300
380	51.675	555	64.392	725	65.751	895	66.213	1065	27.177
385	53.117	560	64.449	730	65.782	900	66.215	1070	24.746
390	54.485	565	64.532	735	65.793	905	66.223	1075	22.547
395	55.557	570	64.581	740	65.816	910	66.227	1080	20.417
400	56.644	575	64.663	745	65.839	915	66.232	1085	18.557
405	57.244	580	64.716	750	65.855	920	66.223	1090	16.747
410	57.943	585	64.771	755	65.876	925	66.203	1095	14.996
415	58.588	590	64.836	760	65.887	930	66.167	1100	13.384
420	59.128	595	64.879	765	65.905	935	66.141		
425	59.557	600	64.948	770	65.920	940	66.093		
430	59.991	605	65.019	775	65.917	945	66.026		
435	60.378	610	65.048	780	65.941	950	65.911		

This calibration was performed per PV Measurements, Inc. procedure DOMA-064 Rev _J_, Calibration Photodiodes: Testing, Creating Cal Cert, and Packaging. Values are expressed to the calibrated instrument accuracy.

3E003 Calibration Data



This certificate shall not be reproduced, except in full, without the written approval of PV Measurements, Inc.
3E003 Cal Cert # 1
PD Cal. Cert. DOMA-068 Rev. C

Г ҚОСЫМШАСЫ - ФСИ ИНФРАҚЫЗЫЛ ФУРЬЕ СПЕКТРОКОПИЯСЫНЫҢ ТЕКСЕРУ ӘДІСТЕМЕСІ

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ГЦИ СИ ФГУП
«ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»




Фурье-спектрометры инфракрасные ФСИ

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП-242-1460-2012

Руководитель отдела
ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»


Л.А. Конопелько

Старший научный сотрудник
ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»


М.А. Мешалкин

С.-Петербург
2012

Настоящая методика распространяется на фурье-спектрометры инфракрасные ФСМ модификации ФСМ 1201, ФСМ 2201, ФСМ 1202, ФСМ 2202, ФСМ 2203, ФСМ 2211, выпускаемые ООО «Инфраспек» по ТУ-4434-001-82256433-10 и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок. Интервал между поверками – 1 год.

1. Операции поверки.

При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1.

	Наименование операций	Номер пункта методики	Обязательность проведения операций поверки	
			первичная	периодическая
1	Внешний осмотр, проверка комплектности	6.1	да	да
2	Опробование фурье-спектрометра	6.2	да	да
3	Проверка соответствия ПО	6.3	да	да
4	Определение среднеквадратичного отклонения сигнала 100% пропускания	6.3	да	да
5	Проверка отклонения сигнала 100% пропускания от номинального значения	6.5	да	да
6	Проверка линейности шкалы системы регистрации	6.6	да	да
7	Проверка спектрального разрешения	6.7	да	да
8	Определение абсолютной погрешности шкалы волновых чисел	6.8	да	да

2. Средства поверки.

2.1. Образец пленки полистирола толщиной от 25 до 30 мкм ГОСТ 20282-86.

2.2. Образец пленки полистирола толщиной от 75 до 90 мкм ГОСТ 20282-86.

Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих определение указанных в таблице 1. характеристик поверяемого фурье-спектрометра.

3. Условия поверки.

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- относительная влажность при температуре 25°C (от 20 до 80)%;
- атмосферное давление от 84 до 107 кПа;
- напряжение питающей сети (220 ± 22) В;
- частота питающей сети (50 ± 1) Гц.

Установка и подготовка фурье-спектрометра к поверке, включение соединительных устройств, заземление, выполнение операций при проведении контрольных изме-

рений осуществляется в соответствии с правилами эксплуатации, изложенными в руководстве по эксплуатации.

4. Требования безопасности.

Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в руководстве по эксплуатации.

5. Требования к квалификации поверителей.

К проведению поверки допускаются лица:

- имеющие опыт работы со спектротрическими средствами измерений;
- прошедшие обучение и имеющие удостоверения поверителя;
- изучившие методику поверки средства измерения.

Для получения данных необходимых для проведения поверки допускается участие оператора, работающего на приборе (под контролем поверителя).

6. Проведение поверки.

6.1. Внешний осмотр. При проведении внешнего осмотра проверяют:

- отсутствие механических повреждений;
- соответствие комплектности фурье-спектрометра технической документации;
- надежность крепления соединительных элементов.

6.2. Опробование фурье-спектрометра.

6.2.1. Перед опробованием фурье-спектрометра необходимо проделать следующие операции:

- включить питание фурье-спектрометра;
- осуществить прогрев прибора в течение 60 минут;
- провести юстировку интерферометра.

6.2.2. Записывают спектр пропускания пленки полистирола толщиной от 25 до 30 мкм (ФСМ 1201, ФСМ 1202, ФСМ 2201, ФСМ 2202, ФСМ 2203) или толщиной от 75 до 90 (ФСМ 2211) мкм при следующих параметрах регистрации:

- число сканов – 20;
- спектральный диапазон – от 400 до 7800 см^{-1} (ФСМ 1201, ФСМ 1202) от 370 до 7800 см^{-1} (ФСМ 2201, ФСМ 2202, ФСМ 2203) и от 3700 до 12500 см^{-1} (ФСМ 2211);
- разрешение – 4,0 см^{-1} .

Прибор считается прошедшим поверку по п.6.2., если число и положение спектральных линий, записанных на регистрограмме, соответствуют контрольной записи, прилагаемой к фурье-спектрометру.

6.3. Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.3.1 Определение номера версии (идентификационного номера) программного обеспечения (ПО).

Для определение номера версии (идентификационного номера) выполняют последовательности команд меню программы FСpec «Справка», «О программе...». В открывшемся окне приведены наименование ПО, идентификационное наименование ПО, номер версии (идентификационный номер) ПО.

Прибор считается выдержавшим поверку по п.6.3., если номер версии (идентификационный номер) ПО 4.0 или выше.

6.4. Определение среднеквадратического отклонения сигнала 100% пропускания.

Установить следующие параметры регистрации спектров:

- число сканов – 20;
- спектральный диапазон – от 400 до 7800 см^{-1} (ФСМ 1201, ФСМ 1202) от 370 до 7800 см^{-1} (ФСМ 2201, ФСМ 2202, ФСМ 2203) и от 3700 до 12500 см^{-1} (ФСМ 2211);
- разрешение – 4,0 см^{-1} .

Проводят регистрацию сигнала 100% пропускания (образцы и приспособления в кюветное отделение не устанавливаются). С помощью операций меню программы *FSpec* определяют значение среднеквадратического отклонения сигнала 100% пропускания в интервале спектра от 2100 до 2200 см^{-1} для модификаций ФСМ 1201, ФСМ 2201, ФСМ 1202, ФСМ 2202, ФСМ 2203 и в интервале спектра от 4500 до 4600 см^{-1} для модификации ФСМ 2211, соответственно.

Прибор считается прошедшим поверку по п.6.3., если определенное значение среднеквадратичного отклонения сигнала 100% пропускания составляет не более 0,02% для ФСМ 1201, ФСМ 1202, ФСМ 2211 и 0,01% для ФСМ 2201, ФСМ 2202, ФСМ 2203 в единицах пропускания.

6.5. Проверка отклонения сигнала 100% пропускания от номинального значения.

Установить следующие параметры регистрации спектров:

- число сканов – 20;
- спектральный диапазон – от 400 до 7800 см^{-1} (ФСМ 1201, ФСМ 1202) от 370 до 7800 см^{-1} (ФСМ 2201, ФСМ 2202, ФСМ 2203) и от 3700 до 12500 см^{-1} (ФСМ 2211);
- разрешение – 4,0 см^{-1} .

Провести регистрацию сигнала 100% пропускания (образцы и приспособления в кюветное отделение не устанавливаются) с интервалом между измерениями спектра сравнения и пропускания в 5 минут. С помощью операций меню программы *FSpec* определяют средние значения пропускания для интервала спектра от 2100 до 2200 см^{-1} для модификаций ФСМ 1201, ФСМ 2201, ФСМ 1202, ФСМ 2202, ФСМ 2203 и для интервала спектра от 4500 до 4600 см^{-1} для модификации ФСМ 2211.

Прибор считается прошедшим поверку по п.6.5., если отклонение сигнала 100% пропускания от номинального значения не превышает $\pm 0,5\%$ в единицах пропускания.

6.6. Проверка линейности шкалы системы регистрации.

Установить следующие параметры регистрации спектров:

- число сканов – 20;
- спектральный диапазон – от 400 до 7800 см^{-1} (ФСМ 1201, ФСМ 1202) от 370 до 7800 см^{-1} (ФСМ 2201, ФСМ 2202, ФСМ 2203);
- разрешение – 4,0 см^{-1} .

Проводят регистрацию спектра пропускания пленки полистирола толщиной от 70 до 90 мкм. Измеряют значения пропускания для линии поглощения полистирола: 2922 см^{-1} .

Прибор считается прошедшим поверку по п.6.6., если величина пропускания (уровень псевдорассеянного света) не выходит за пределы $\pm 0,2\%$ в единицах пропускания. Для ФСМ 2211 параметр не нормируется.

6.7. Проверка спектрального разрешения фурье-спектрометра.

Установить следующие параметры регистрации спектров:

- число сканов – 20;

– спектральный диапазон – от 400 до 7800 см^{-1} (ФСМ 1201, ФСМ 1202) от 370 до 7800 см^{-1} (ФСМ 2201, ФСМ 2202, ФСМ 2203) и от 3700 до 12500 см^{-1} (ФСМ 2211);

– разрешение в зависимости от модификации: 1,0 см^{-1} для ФСМ 2201, 0,5 см^{-1} для ФСМ 2202, 0,1 см^{-1} для ФСМ 2203 и 2,0 см^{-1} для ФСМ 2211, соответственно.

Записывают спектр интенсивности без установки образца в кюветном отделении. С помощью операций меню программы *FSpec* определяют ширину на уровне 0,5 от максимальной интенсивности следующих спектральных линий паров воды в атмосфере:

1404,99 и 1889,57 см^{-1} – для модификаций ФСМ 1201, ФСМ 2201, ФСМ 1202, ФСМ 2202, ФСМ 2203;

3701,81 и 3886,08 см^{-1} – для модификации ФСМ 2211.

Прибор считается прошедшим поверку по п.6.7., если для указанных точек спектрального диапазона определенное значение ширины линии на уровне 0,5 от максимальной интенсивности не превышает 1,4 см^{-1} для модификаций ФСМ 1201, ФСМ 2201, 0,8 см^{-1} для модификации ФСМ 1202, ФСМ 2202, 0,14 см^{-1} для модификации ФСМ 2203, и 2,4 см^{-1} для модификации ФСМ 2211, соответственно.

6.8. Определение абсолютной погрешности шкалы волновых чисел.

Установить следующие параметры регистрации спектров:

– число сканов – 20;

– спектральный диапазон – от 400 до 7800 см^{-1} (ФСМ 1201, ФСМ 1202) от 370 до 7800 см^{-1} (ФСМ 2201, ФСМ 2202, ФСМ 2203) и от 3700 до 12500 см^{-1} (ФСМ 2211);

– разрешение в зависимости от модификации: 1,0 см^{-1} для ФСМ 2201, 0,5 см^{-1} для ФСМ 2202, 0,1 см^{-1} для ФСМ 2203 и 2,0 см^{-1} для ФСМ 2211, соответственно.

Записывают спектр интенсивности без установки образца в кюветном отделении.

Определяют положение следующих спектральных линий паров воды в атмосфере:

1404,99 и 1889,57 см^{-1} – для модификаций ФСМ 1201, ФСМ 2201, ФСМ 1202, ФСМ 2202, ФСМ 2203;

3701,81 и 3886,08 см^{-1} – для модификации ФСМ 2211.

Определяют по шкале волновых чисел положение максимумов, соответствующих указанным линиям поглощения паров воды в атмосфере, и для каждой линии находят разность:

$$\Delta\nu = \nu_i - \nu_{0i},$$

где ν_i – измеренное значение волнового числа, соответствующего максимуму спектральной линии;

ν_{0i} – действительное значение волнового числа.

За абсолютную погрешность градуировки волновых чисел принимают наибольшее значение $\Delta\nu$ для указанных точек спектрального диапазона соответствующих модификаций фурье-спектрометров ФСМ.

Прибор считается прошедшим поверку по п.6.8., если определенное значение абсолютной погрешности шкалы волновых чисел не превышает $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$ для ФСМ 1201, ФСМ 2201, ФСМ 1202, ФСМ 2202, $\pm 0,02 \text{ см}^{-1}$ для ФСМ 2203 и $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$ для ФСМ 2211, соответственно.

7. Оформление результатов поверки.

7.1. Результаты поверки оформляются протоколом (форма протокола приведена в Приложении).

7.2. В случае положительных результатов поверки выписывают свидетельство о поверке.

7.3. В случае отрицательных результатов выписывается извещение о непригодности фурье-спектрометра.

№ п/п	Наименование	Единица измерения	Значение	Граничные значения
1	Длина волны	нм		
2	Скорость света	км/с		
3	Скорость звука	м/с		
4	Скорость распространения электромагнитных волн	км/с		
5	Скорость распространения звуковых волн	м/с		
6	Скорость распространения механических волн	м/с		
7	Скорость распространения радиоволн	км/с		
8	Скорость распространения инфракрасных волн	км/с		
9	Скорость распространения ультрафиолетовых волн	км/с		
10	Скорость распространения рентгеновских волн	км/с		
11	Скорость распространения гамма-лучей	км/с		
12	Скорость распространения нейтронных волн	км/с		
13	Скорость распространения космических лучей	км/с		
14	Скорость распространения элементарных частиц	км/с		
15	Скорость распространения элементарных полей	км/с		
16	Скорость распространения элементарных взаимодействий	км/с		
17	Скорость распространения элементарных процессов	км/с		
18	Скорость распространения элементарных явлений	км/с		
19	Скорость распространения элементарных состояний	км/с		
20	Скорость распространения элементарных систем	км/с		
21	Скорость распространения элементарных структур	км/с		
22	Скорость распространения элементарных форм	км/с		
23	Скорость распространения элементарных функций	км/с		
24	Скорость распространения элементарных свойств	км/с		
25	Скорость распространения элементарных характеристик	км/с		
26	Скорость распространения элементарных параметров	км/с		
27	Скорость распространения элементарных величин	км/с		
28	Скорость распространения элементарных показателей	км/с		
29	Скорость распространения элементарных мер	км/с		
30	Скорость распространения элементарных единиц	км/с		

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

1. Поверяемый прибор: фурье-спектрометр инфракрасный ФСМ _____,
 заводской № _____, выпущенный (отремонтированный) _____
 (дата выпуска или ремонта)
 принадлежащий _____
 (предприятие-изготовитель или ремонтное предприятие)

2. Условия проведения поверки:

Температура окружающего воздуха, °C _____

Относительная влажность, % _____

Атмосферное давление, кПа _____

3. Средства поверки:

Образец пленки полистирола толщиной от 25 до 30 мкм ГОСТ 20282-86.

Образец пленки полистирола толщиной от 75 до 90 мкм ГОСТ 20282-86.

4. Методика поверки МП-242-1460-2012

5. Результаты поверки:

№	Наименование операции (параметра)	Номер пункта методики	Допускаемое значение параметра	Измеренное значение параметра
1	Внешний осмотр	6.1	соответствие требова- ниям методики	
2	Опробование прибора	6.2	соответствие требова- ниям методики	
3	Проверка соответствия ПО идентификационному номеру	6.3	версия 4.0 или выше	
4	Определение среднеквадра- тного отклонения сигнала 100% пропускания	6.4	в зависимости от мо- дификации по п.6.4	
5	Проверка отклонения сигнала 100% пропускания от номи- нального значения	6.5	±0,5%	
6	Проверка линейности шкалы системы регистрации	6.6	в зависимости от мо- дификации по п.6.6	
7	Проверка спектрального раз- решения	6.7	в зависимости от мо- дификации по п.6.7	
8	Определение абсолютной по- грешности шкалы волновых чисел	6.8	в зависимости от мо- дификации по п.6.8	

Поверитель:

Дата:

« И Н Ф Р А С П Е К »

ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТР

ФСМ 2203

П а с п о р т

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДЕЛИИ

Фурье-спектрометр инфракрасный ФСМ исполнение 2203 выпущен предприятием ООО «Инфраспек». Заводской номер 210794.

Фурье-спектрометр предназначен для регистрации и исследования оптических спектров в инфракрасной области, а также для количественного анализа и контроля качества продукции в химической, нефтехимической, фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности, осуществления экологического контроля, криминалистической и др. видов экспертиз.

Фурье-спектрометр должен эксплуатироваться в помещении, удовлетворяющем требованиям, предъявляемым к лабораторным помещениям:

температура окружающей среды: от 10 до 35°C;
атмосферное давление: от 84 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
относительная влажность (при T=25°C): от 20 до 80%;
электрическое питание: 220(-33/+22) В, (50±1) Гц.

Для обеспечения нормальной работы прибора стол с фурье-спектрометром должен устанавливаться на жестком полу в помещении с низким уровнем вибраций.

2. ОСНОВНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ

Характеристики спектрометра:

Рабочая область спектра, см ⁻¹ –	от 370 до 7800
Спектральное разрешение, см ⁻¹ –	0,125
Абсолютная погрешность градуировки шкалы волновых чисел, см ⁻¹ , не более –	±0,02
Отклонение линии 100% пропускания от номинального значения (от 2100 до 2200 см ⁻¹ , разрешение 4 см ⁻¹ , 20 сканов), %, не более –	±0,5
Среднее квадратическое отклонение линии 100% пропускания (от 2100 до 2200 см ⁻¹ , разрешение 4 см ⁻¹ , 20 сканов), %, не более –	±0,01
Уровень положительного и отрицательного псевдорассеянного света, %, не более –	±0,2
Габаритные размеры, мм –	540×490×250
Размеры кюветного отделения, мм –	200×190×170
Масса, кг –	36
Потребляемая мощность, В А –	60
Питание прибора –	220(-33/+22) В, 50±1 Гц

3. КОМПЛЕКТ ПОСТАВКИ

Поз.	Наименование и условное обозначение	Обозначение	Кол.
1	Фурье-спектрометр инфракрасный ФСМ 2203, включая:	ФСМ 2203	1
	- программное обеспечение FSpec;	FSpec	1
	- кабель для подключения к компьютеру;	-	1
	- кабель сетевого питания	-	1
2	- Комплект ЗИП:		1
	- ключ 4x350; ключ для окон; предохранитель 2А; излучатель для диапазона 400–7800 см ⁻¹ ; образец пленки полистирола 90 мкм; образец пленки полистирола 30 мкм		
3	- Комплект документации:		
	- Руководство по эксплуатации;		1
	- Методика поверки;		1
	- Паспорт		1

4. СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПРИЕМКЕ

Фурье-спектрометр инфракрасный ФСМ 2203 заводской номер 210794 соответствует ТУ-4434-001-82256433-10 и признан годным к эксплуатации.

Дата выпуска: 03.03.2021 г.

Представитель ОТК 



5. СВЕДЕНИЯ О ПЕРВИЧНОЙ ПОВЕРКЕ

Фурье-спектрометр инфракрасный ФСМ 2203 заводской номер 210794, в соответствии с проведенной первичной поверкой по действующей технической документации и методике поверки признан полностью соответствующим паспортным и контрольным техническим параметрам.

Свидетельство о поверке № _____

Дата поверки: _____

6. ГАРАНТИЙНЫЕ ОБЯЗАТЕЛЬСТВА

Гарантийный срок эксплуатации прибора – 24 (Двадцать четыре) месяца со дня ввода в эксплуатацию.

Неисправности прибора, обнаруженные в течение указанного срока, устраняются предприятием изготовителем безвозмездно при условии соблюдения потребителем правил транспортирования, хранения и эксплуатации.