

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Сәтбаев университеті

Ә.Бүркітбаев атындағы Өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

Жапар Арайлым Берікқызы

Фотовольтаикада қолданылатын перовскит қабыршақтарының қасиеттерін  
зерттеу

**ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС**

5B072300 - Техникалық физика мамандығы

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Сәтбаев Университеті

Ә.Бүркітбаев атындағы Өнеркәсіптік инженерия институты

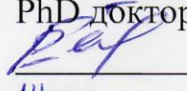
Инженерлік физика кафедрасы

**ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ**

«Инженерлік физика»

кафедра меңгерушісі,

PhD докторы

 Р.Е.Бейсенов

«14» мамыр 2019ж.

**ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС**

Тақырыбы: «Фотовольтаикада қолданылатын перовскит қабыршақтарының қасиеттерін зерттеу»

5B072300 - Техникалық физика мамандығы

Орындаған

А.Б.Жапар

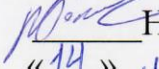
Рецензент

Ғылыми жетекші

PhD докторы

PhD докторы

 М.К.Ибраимов

 Н.С.Токмолдин

«14» мамыр 2019ж.

«14» мамыр 2019ж.

Алматы 2019



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Сәтбаев Университеті

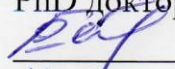
Ә.Бүркітбаев атындағы Өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

5B072300-Техникалық физика мамандығы

**БЕКІТЕМІН**

«Инженерлік физика»  
кафедра меңгерушісі,  
PhD докторы

 Р.Е.Бейсенов  
«14» мамыр 2019ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға  
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Жапар Арайлым Берікқызы

Тақырыбы: Фотовольтаикада қолданылатын перовскит қабыршақтарының қасиеттерін зерттеу

Университет ректорының №1252-б.-П 06.11.2018ж. бұйрығымен бекітілді  
Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі «15» Мамыр 2019 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Перовскитті күн батареяларына шолу.

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

а) Перовскит құрылымының типтері;

б) Перовскит қабыршақтарын дайындау әдістемесі;

в) Перовскит қабыршақтарының оптикалық қасиеттерін зерттеу;

г) Алынған нәтижені дипломдық жұмыс шартына сәйкес өрнектеу.

1 Сызбалық материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс)  
Перовскит қабыршақтарының өткізу спектрінің толқын ұзындығына тәуелділігі.

2 Перовскит қабыршақтарының оптикалық тығыздығының толқын ұзындығына тәуелділігі.

3 Перовскит қабыршақтарының оптикалық тығыздығының уақыт өзгерісіне тәуелділігі.

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер:

1 Gao P., Gratzel M., Nazeeruddin M.K. Organohalide Lead Perovskite for Photovoltaic Applications. //Energy & Environmental Science. 2014. V.7. P.2448

2 Sun Y., Wu Y., Fang X., Xu L., Ma Z., Lu Y., Zhang W., Yu Q., Yuan N., Ding J. Halogen versus Pseudo-Halogen Induced Perovskite for Planar Heterojunction Solar Cells: Some New Physical Insights. // J. Mater. Chem. A. 2016. V.5. P.1374-1379.

Алматы 2019

Дипломдық жұмысты дайындау

**КЕСТЕСІ**

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Перовскитті күн батареяларына жалпы шолу	22.01.2019 05.02.2019	
Перовскит қабыршақтарын алу	05.03.2019 06.03.2019 14.03.2019	
QEX10 құрылғысы	26.02.2019 01.03.2019	
Перовскит қабыршақтарының оптикалық сипаттамаларын өлшеу	06.03.2019 20.03.2019 09.04.2019	

Аяқталған дипломдық жұмыстың және оларға қатысты диплом жұмысының бөлімдерінің кеңесшілері мен нормалдық бақылаушының

**қолтаңбалары**

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолы Қойылған күн	Қолы
Перовскитті күн батареяларына жалпы шолу	PhD докторы Токмолдин Н.С.	14.05	
Перовскит қабыршақтарын алу	PhD докторы Токмолдин Н.С.	14.05	
QEX10 құрылғысы	PhD докторы Токмолдин Н.С.	14.05	
Нормалдық бақылаушы	Ассистент Сарсембаева Б.Д.	14.05	

Ғылыми жетекші   
Тапсырманы орындауға алған білім алушы   
Күні

Токмолдин Н.С.  
  
«14» 2019ж



## РЕЦЕНЗИЯ

Дипломдық жұмыс

Жапар Арайлым Берікқызы

5B072300-техникалық физика мамандығы

Тақырыбы: «Фотовольтаикада қолданылатын перовскит қабыршақтарының қасиеттерін зерттеу»

Орындалды:

а) графикалық бөлім 24 парақ

б) түсініктеме 15 бет

Жапар А.Б. дипломдық жұмысы қазіргі таңдағы күн энергетика көздерінің бірі перовскитті күн батареяларына арналған. Тақырыбының өзектілігі перовскит қабыршақтарының әртүрлі факторлар жағдайындағы қасиеттерін зерттеуді болып табылады. Жұмыстың практикалық мағынасы қабыршақтардың уақыт аралығындағы оптикалық қасиеттерін зерттеу болып табылады. Дипломдық жұмыстың құрылымы кіріспеден, төрт бөлімнен, қорытынды және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Дипломдық жұмысты бағалаудағы артықшылықтар мәтінді құрудағы жоғары логика, тематикалық шетел әдебиеттерінің қолданылуы, жасалынған қорытындының практикалық мағынасы болып табылады.

### ЖҰМЫСҚА ЕСКЕРТУ

Дипломдық жұмысқа ескертулер жоқ.

### Жұмыстың бағасы

Дипломдық жұмыс толығымен аяқталған құрылымды, стандартқа сай ғылыми еңбек болып табылады. Жұмыс толығымен қойылатын талаптарға сай және 95%(А) - «өте жақсы» бағасымен қорғауға жіберіледі.

### Рецензент

PhD докторы

Ибраимов М.К.

2019ж.





**ПІКІР  
ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІДЕН**

Дипломдық жұмыс  
(жұмыс түрінің атауы)

Жапар Арайлым Берікқызы  
(білім алушының аты-жөні)

5B072300 – Техникалық физика  
(мамандықтың шифры мен атауы)

Тақырыбы: «Фотовольтаикада қолданылатын перовскит қабыршақтарының қасиеттерін зерттеу»

Перспективті фотоэлектрикалық материалдармен құрылымдарды, олардың ішінде органометалдық перовскиттерді және олардан жасалған күн элементтерді алу және зерттеу күн фотоэнергетикасының технологияларымен танысуға бірегей мүмкіндік береді. Күн энергетиканың өзі болашақ таза энергетикасының маңызды бағыты болып саналады. Сонымен қатар, лабораторлық жұмыстарды атқару кезінде алынған эксперименталдық дағдылар жартылайөткізгіш электроника сияқты перспективті технологиялардың бөліктері болып табылатын жекелеген процесстерді меңгеруге жағдай туғызады.

Жапар Арайлымның дипломдық жұмысы оптикалық жарық жұтылуы спектроскопиясын  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X – Br, Cl, I) органометалдық перовскит материалдың қасиеттерінің тозуын зерттеуге пайдалануға бағытталған.

Дипломдық жұмыстың бірінші бөлімінде қарастырылған технологияның және пайдаланатын материалдардың дамуының негізгі кезеңдері, олардың артықшылықтарымен кемшіліктері көрсетілген. Сонымен бірге, бұрын өткізілген перовскит материалдардың тозуы зерттеулеріне ерекше көңіл аударылған. Екінші бөлімде дипломдық жұмысты атқару кезінде пайдаланған материалдармен методикалар көрсетіледі, ал үшінші бөлімде дипломдық жұмысты атқарған кезінде алынған нәтижелер ұсынылады.

Жапар Арайлымның эксперименталдық нәтижелері перовскит қабыршақтарын алу және сақтау процесстерін оңтайландыруға және олардың тозуына әсер ететін негізгі факторлары жайлы қорытындыларды жасауға мүмкіндік береді.

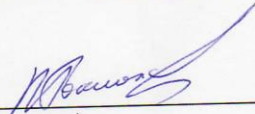
Дипломдық жұмысты жазу барысында Жапар Арайлым еңбексүйгіштігін, ғылыми әдебиеттермен, соның ішінде шет тілдегі әдебиеттермен жұмыс істей алатындығын, сонымен бірге икемділік пен қарастырылып отырған тақырыпты ашуда зейінділік көрсетті.

Жапар Арайлым Берікқызы дипломдық жұмысын қорғауға жіберуге болады деп есептеймін.

**Ғылыми жетекші**

PhD докторы

( лауазымы, ғыл.дәрежесі, атауы)

  
(қолы)

Токмолдин Н.С.

« 14 » мамыр 2019 ж.

## АНДАТПА

Дипломдық жұмыс фотовольтаикада қолданылатын перовскитті қабыршақтардың қасиеттерін зерттеуге арналады.

Жұмыста күн батареяларының даму тарихына, фотоэлектрлік түрлендіргіштердің жұмысына және түрлеріне, фотовольтаикада қолданылатын гибридті органикалық-бейорганикалық перовскитті қабыршақтарды алу әдістері жайлы толық әдеби шолу көрсетілген. Жұмыстың аясында перовскитті қабықшақтардың құрылысы, оларды заманауи әдістермен алу тәсілдері және қабықшақтардың тұрақтылығын зерттеу сараптамалары келтірілген. Алынған нәтижелер перовскитті қабықшалардың тұрақтылығын арттыруда үлкен рөл атқарады.

Перовскитті қабықшаларды алу үшін ең бірінші төсеніштерді дайындаудан тұрады. Ары қарай перовскит ерітіндісін дайындалады. Центрфугалау әдісімен төсеніштерге ерітіндіні қондырылады. Дайын болған қабықшаны зертханалық пеште күйдіріледі. Және де қабықшалардың қасиеттерін сипаттауда этилацеттаты және *spiro* ерітінділерін пайдаланып, перовскит қабықшаларына қондырамыз. Осы үш түрлі әдіспен алынған қабыршақтардың уақыт өте келе қаншалықты қасиеттерін сақтағанын немесе жоғалтқанын анықтаймыз.

Жұмыста қабықшалардың ылғалдылықта қалай өздерінің қасиеттерінің өзгертетінің оптикалық қасиеттерін өлшеу арқылы деградациясын анықтауда үлкен көңіл бөлінеді. Бұл мәселелерді шешу жолдары қарастырылады. Перовскитті қабықшалардың деградацияға тұрақтылығын зерделеу әдістеріне арналған эксперименттік бөлім қарастырылған.

Түйін сөздер: перовскит, фотовольтаика, перовскитті күн батареялары

## АННОТАЦИЯ

Дипломная работа посвящена для изучения свойств перовскитных пленок, применяемых в фотовольтаике.

В работе представлен подробный литературный обзор истории развития солнечных батарей, работы и типов фотоэлектрических преобразователей, методов получения гибридных органо-неорганических перовскитных пленок, применяемых в фотовольтаике. В рамках работы представлены исследования строения перовскитных пленок, способы их получения современными методами и устойчивости пленок. Полученные результаты играют большую роль в повышении устойчивости перовскитных пленок.

Для получения перовскитных пленок в первую очередь состоит из изготовления подложек. Далее готовится раствор перовскита. Методом центрифугирования на подложку наносится раствор. Готовую пленку отжигает в лабораторной печи. Также при описании свойств пленок используется раствор этилацетата и  $\text{spiro}$ , и наносится на перовскитную пленку. Определим, насколько они сохраняют или потеряют свойства пленок, полученных этими тремя различными способами, со временем.

В работе большое внимание уделяется определению деградации пленок путем измерения оптических свойств, как изменяют свои свойства при влажности. Рассматриваются пути решения этих проблем. Предусмотрена экспериментальная часть для методов изучения устойчивости перовскитных пленок к деградации.

Ключевые слова: перовскит, фотовольтаика, перовскитные солнечные батареи



## **ABSTRACT**

The thesis is devoted to studying the properties of perovskite films used in photovoltaics.

The paper presents a detailed literature review of the history of the development of solar cells, the work and types of photoelectric converters, methods for producing hybrid organic – inorganic perovskite films used in photovoltaics. In the framework of the work, studies of the structure of perovskite films, methods for their preparation by modern methods and the stability of films are presented. The results obtained play an important role in increasing the stability of perovskite films.

To obtain perovskite films primarily consists of the manufacture of substrates. Next, prepare the perovskite solution. By centrifuging we apply the solution on a substrate. We anneal the finished film in a laboratory oven. Also, when describing the properties of films using solutions of ethyl acetate and spiro, we apply to the perovskite film. Determine how much they retain or lose the properties of films produced by these three different methods over time.

In this paper, much attention is paid to the determination of the degradation of films by measuring the optical properties, how they change their properties at humidity. Examines solutions to these problems. An experimental part is provided for methods for studying the stability of perovskite films to degradation.

Keywords: perovskite, photovoltaic, perovskite solar panels

## МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	9
1	Әдеби шолу	10
1.1	Күн батареяларының даму тарихы	10
1.2	Фотоэлектрлік түрлендіргіштің класы	11
1.3	Перовскит құрылымының типтері	12
1.4	Перовскитті фотоэлектрлік түрлендіргіштің негізгі құрылысы	14
1.5	Жұқа гибриді органика-бейорганикалық перовскитті қабықшаларды тұндыру әдістері	15
1.6	Перовскитті күн батареяларының артықшылықтары мен кемшіліктері	20
1.6.1	Перовскит құрылымының деградация мәселелері және оны шешудің жолдары	20
2	Эксперименттік бөлім	25
2.1	Пайдаланылатын материалдар	25
2.2	Төсеніштерді дайындау	25
2.3	Ерітінді дайындау	26
2.4	Ерітіндіні қондыру	27
2.5	Үлгілерді күйдіру	28
2.6	Үлгілердің оптикалық сипаттамасын өлшеу	28
3	Нәтижелер	30
3.1	Перовскит қабыршақтарының оптикалық сипаттамасын алу	30
3.2	Перовскит қабыршақтарының бастапқы оптикалық сипаттамалары	30
3.3	Әртүрлі жағдайдағы перовскит қабыршақтарының деградациядан кейінгі оптикалық сипаттамалары	33
3.3.1	Атмосфераның перовскит қабыршағының оптикалық сипаттамаларына әсерін зерттеу	33
3.3.2	Жарықтың перовскит қабыршағының оптикалық сипаттамаларына әсерін зерттеу	34
3.3.3	Жарық және атмосфераның перовскит қабыршағының оптикалық сипаттамаларына әсерін зерттеу	35
3.3.4	Атмосфераның перовскит/этилацетат қабыршағының оптикалық сипаттамаларына әсерін зерттеу	36
3.3.5	Жарықтың перовскит/этилацетат қабыршағының оптикалық сипаттамаларына әсерін зерттеу	37
3.3.6	Жарықпен атмосфераның перовскит/этилацетат қабыршағының оптикалық сипаттамаларына әсерін зерттеу	38
4	Нәтижелерді талқылау	40
	ҚОРЫТЫНДЫ	42
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	43



## КІРІСПЕ

Күн энергетикасы – дәстүрлі емес энергия бағыттарының бірі. Күн энергетикасы энергия көзінің сарқылмайтын түрі болып табылады, әрі экологиялық жағынан да еш зияны жоқ.

Күн энергиясын электр энергиясы айналдыратын қондырғылардың бірі – күн батареялары. Күн батареялары немесе фотоэлектрлік генератор – Күн сәулесінің энергиясын электр энергиясына айналдыратын шала өткізгішті фотоэлектрлік түрлендіргіштен (ФЭТ) тұратын ток көзі. Жартылай өткізгішті фотоэлектрлік түрлендіргіштер (ФЭТ) күн радиациясының энергиясын электр энергиясына айналдыру үшін ең тиімді құрылғылар болып табылады. Көбінесе күн батареяларында фотогальваникалық материал ретінде кремний пайдаланылады, ол салыстырмалы арзан шикізаттан өндіріледі, бірақ кремнийден күн батареяларын дайындау арзан емес және экологияға зияны тиетін технологияны ұсынады.

Алғаш рет перовскитті күнэлементтері 2009 жылы көрсетілді және сол уақыттан бастап қарқынды зерттеу объектісі болып табылады. Перовскитте тікелей өтетін тыйым салынған энергетикалық аумақ бар болғандықтан, ол жарықты жұту тиімділігі кремнийге қарағанда жоғары және күн батареясын алу үшін ерітіндіден тұндыру арқылы алынатын жұқа қабат қажет, бұл перовскит күн батареялары өндірісін айтарлықтай арзандатады. Гибридті органикалық-бейорганикалық перовскиттер (ГОВП) негізіндегі күн элементтері қалыптасқан парадигманы бұзып, сайып келгенде төмен күн мен жоғары тиімділікті біріктіруге уәде береді.

Бүгінгі таңда  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X – Br, Cl, I) формуласына ие, бірінғай жүйеде бейорганикалық және органикалық бөліктердің қасиеттерін біріктіретін перовскитті материалдар өте жақсы зерттелді. Алайда соңғы уақыттарда органикалық бөлігі күрделі, органикалық құрылымы бар перовскит материалдарына қызығушылық артты.

Перовскит қабықшаны алу үшін центрфугалау әдісі қолданылады, яғни ол төсеніштерге ерітінділерді қондыру арқылы жүзеге асады. Бұл әдістің артықшылығы қалыңдығы бірнеше нанометрден бірнеше микрон болатын біртекті қабыршақты жылдам және оңай қондыра отырып алуға қабілеттілігі.

## 1 Әдеби шолу

### 1.1 Күн батареяларының даму тарихы

Күн батареяларының бастапқы даму нүктесі -1839 жылы Александр Эдмон Беккерельдің фотогальваникалық эффектті ашқан кезі болды [1]. Қырық төрт жылдан кейін Беккерельдің ашқан жаңалығынан соң, 1883 жылы Фриттс алғашқы фотоэлектрлік қабылдағышты құрастырды. Өнертабыстың негізі алтынның жұқа қабатымен жабылған селен болды. Зерттеуші бұл элементтердің үйлесімі ең төменгі деңгейде болса да (1%-дан артық емес) күн энергиясын электр энергиясына түрлендіруге мүмкіндік береді деген қорытындыға келді. Әрине, қазіргі Күн батареяларын құрылымынан алыс болды.

Келесі онжылдықтар ішінде ғылыми зерттеулердің осы бағыты тұрақсыз дамыды. Қарқынды қызмет кезеңдері күрт құлдырады. Көптеген адамдар күн батареяларының тарихы 1922 жылы атақты салыстырмалылық теориясы үшін емес, ішкі фотоэффект құбылысының ерекшелігін зерттегені үшін Нобель сыйлығын алған Альберт Эйнштейннің еңбектерінен бастау алады деп санауға бейім болды [1].

30-шы жылдары Кеңес физиктері фотоэффектіні пайдаланып электр тогын алды. Күкірт-таллий элементтері негізінде алынған күн элементі 1% ПӘК-не жетті, бұл бір маңызды ғылыми қадам болды.

1954 жылы Американдық ғалымдар тобы 6% ПӘК-не жетті. 1958 жылы күн батареясы кеңес және американдық ғарыштық аппараттарда электр энергиясын алудың негізгі көзі болды. Жетпісінші жылдары ПӘК 10% - ды құрады. Мұндай көрсеткіштер ғарыш аппараттарында баламалы құрылғыларды пайдалана отырып, энергия алу үшін өте қолайлы болды, бірақ Күн батареяларын жер бетінде пайдаланудың мағынасы болмады. Бұл күн батареяларының жоғары құнына байланысты болды. Бұл жартылай өткізгіш материалдардың қымбат болуымен түсіндірілді.

90-шы жылдары баламалы күн элементтерін дамытуда белгілі бір оң ілгерілер байқалды. Ғалымдар жаңа фотосенсибилизацияланған фотоэлектрлік қабылдағыш түрін - Гретцель ұяшығы жасай алды. Олардың негізінде-мезокеуекті оксидті жартылай өткізгіштерді фотосенсибилизацияланған бояғыштармен қолдану жатыр. Олар үнемді, өндіру оңай және арзан. Олардың жаппай таралуына тек бір фактор кедергі келтіреді: түрлендірудің эффективтілігінің төмен деңгейі.

Өнеркәсіптік ауқымда өндірілетін заманауи күн батареялары шамамен 20% ПӘК ие, ал жаңа үлгідегі көп өтпелі ФЭТ – 50% дейін . Құнының төмендеуі арқасында күн энергиясын қолдану аясы да кеңейде. Бұл тұста кенеттен пайда болған жаңа, қарқынды дамып келе жатқан бағыт – перовскитті құрылымға  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ие гибриді органика-бейорганикалық жартылай өткізгіш материалдар негізіндегі күн элементтері пайда болды [2]. Бұл жартылай өткізгіштердің класы өзінің жарықты жұту сипаттамаларымен



ерекше болды. Сонымен қатар, ГОБП қымбат емес және жеңіл қол жетімді материалдардан тұрады және күн элементтерін қалыптастыру кезінде төмен температуралы дымқыл технологияларды, оның ішінде баспа әдістерін пайдалануға мүмкіндік береді.

ГОБП негізіндегі ФЭТ үшінші буын технологияларын дамытуда айтарлықтай серпіліс ретінде қарастырылады. Үшінші буынды ФЭЖ дамуының қозғаушы күші - қымбат және уытты материалдардан бас тартуға ұмтылып, орнына арзан және экологиялық материалдарды пайдалану.

## **1.2 Фотозлектрлік түрлендіргіштің класы**

Материалға, конструкцияға және өндіріс тәсіліне байланысты ФЭТ үш топқа бөлінеді [3]:

- Бірінші топ - кристаллды кремний пластиналары негізіндегі ФЭТ;
- Екінші топ - жұқа қабықша негізіндегі ФЭТ;
- Үшінші топ - жаңа органикалық және бейорганикалық қабықшалы материалдар негізіндегі ФЭТ.

Күн энергиясын түрлендіру эффективтілігін арттыру үшін каскадты көп қабатты құрылымдар негізіндегі ФЭТ жасалады.

ФЭТ бірінші тобы кристаллды пластиналар бүгінгі күні кеңінен таралған. Соңғы жылдары өндірушілер мұндай ФЭТ өндірісінің өзіндік құнын бірнеше рет қысқартуға қол жеткізді, бұл олардың әлемдік нарықтағы ұстанымдарын нығайтуды қамтамасыз етті. Бірінші топтағы ФЭТ-тің түрлері:

- монокристаллды кремний (mc-Si);
- поликристаллды кремний (p-Si);
- GaAs негізіндегі;
- ribbon-технологиясы (EFG, S-web);
- жұқа қабатты кремний (Apex).

Бірінші топтағы ФЭТ-тің үлкен өндірушілері Қытай мемлекетінің компаниялары Suntech Power, JA Solar, Yingli Green Solar, Solarfun Power, Trina Solar [3].

Екінші топтағы жұқа қабықшалы ФЭТ шығару технологиясы вакуумдық әдістермен жүзеге асады. ФЭТ өндірісінің вакуумдық технологиясы аз энергия шығыны болып табылады, сондай-ақ капиталды салымдардың аз көлемімен сипатталады. Ол икемді, арзан үлкен көлемдегі ФЭТ шығаруға мүмкіндік береді, алайда мұндай элементтердің түрлендіру коэффициенті бірінші буындағы ФЭТ салыстырғанда төмен. Екінші топтағы ФЭТ-тің түрлері:

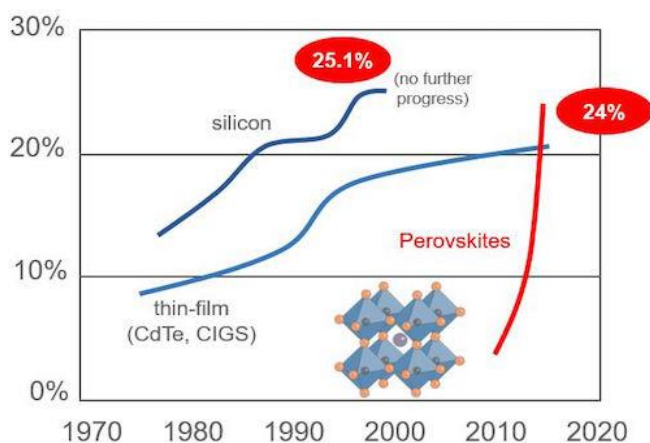
- аморфты кремний (a-Si);
- микро және нанокремний ( $\mu\text{c-Si}/\text{nc-Si}$ );
- әйнектегі кремний (CSG);
- теллурид кадмия (CdTe);
- (ди)селенид мыс-(индий-)галлий (CIGS).

Үшінші топ ФЭТ құру идеясы ФЭТ-тің өзіндік құнын одан әрі төмендету, арзан және қайта өңделетін полимерлер мен электролиттерді пайдаланып,

қымбат және уытты материалдарды пайдаланудан бас тарту болып табылады. Сонымен қатар, "орам-орамға" (R2R) технологиясы бойынша баспа әдістерімен қабаттарды жағу мүмкіндігі маңызды айырмашылық болып табылады. Қазіргі уақытта үшінші топ ФЭТ саласындағы жобалардың негізгі бөлігі зерттеу сатысында. Үшінші топтағы ФЭТ-тің түрлері:

- фотосенсибилизирленген бояғыштар (DSC);
- органикалық (OPV);
- бейорганикалық (CTZSS).

2012-2013 жылдары перовскит торы бар кристалл құрылымдар негізінде органика-бейорганикалық ФЭТ жасалды. Ол үлкен жаңалық болды. Осы ФЭТ-те Гретцельдің күшті ұяшығына тән құрылыс қолданылды. Бұдан басқа, гибриді органика-бейорганикалық перовскиттерде жарықты абсорбциялау кезінде айтарлықтай шығынсыз электродтарда жинауға болатын материал көлемінде электрондар мен тесіктер генерацияланады. Гибриді перовскиттердің электрлік қасиеттері мен абсорбциялық сипаттамаларының мұндай жиынтығы соңғы жылдар ішінде осы негізде жасалған күн элементтерінің энергиясын түрлендіру эффективтілігін 7,2% - дан 20%-ға дейін арттыруға мүмкіндік берді[3].

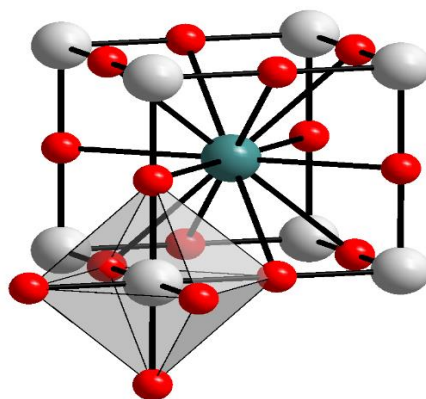


1-сурет. Әр түрлі буындағы күн батареяларының дамыту кезеңдері [3]

### 1.3 Перовскит құрылымының типтері

Перовскит - оксидтер класына жататын минерал. Эмпирикалық формула:  $\text{CaTiO}_3$ . Перовскит кристалды құрылымы арқасында өте танымал. Перовскитте титан атомдары әлсіз бұрмаланған текше тордың түйіндерінде орналасқан. Орталықтарда кальций атомдары орналасқан. Оттегі атомдары титан атомдарының айналасында дұрыс октаэдралар түзеді.

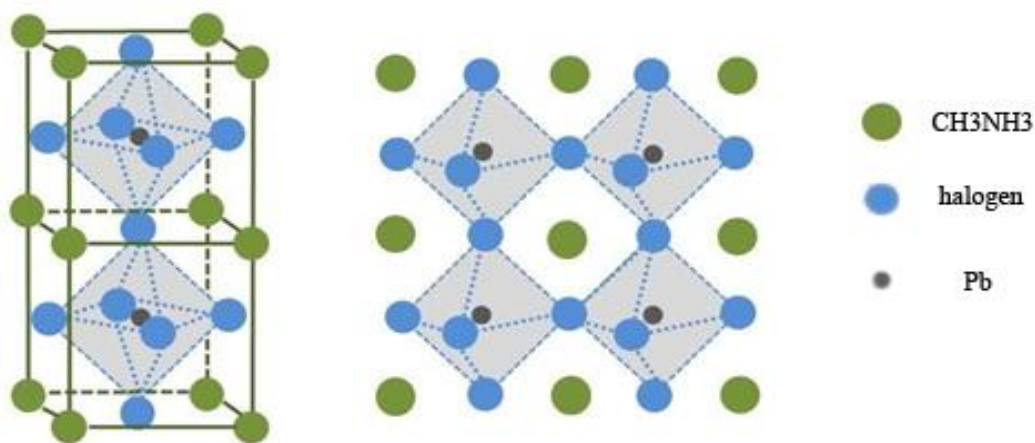




2-сурет.  $\text{CaTiO}_3$  перовскитінің құрылымы [4]

Алайда, перовскиттің кристалды құрылымы бар, бірақ мүлдем басқа атомдардан немесе тіпті атомдардың топтарынан тұратын қосылыстар өте көп. Бұлардың арасында перовскит құрылымына, оксидтерге, галогенидтерге, интерметаллидтерге ие қосылыстар бар.

Қазіргі уақытта фотовольтаикадағы перовскит тәрізді құрылымы бар қосылыстарыдың көптүрлілігінің ішінен көбінесе гибриді органика-бейорганикалық перовскитті материалдарды ең көп қолданады [3], олардың кристалдық торларында металл катионы органикалық аммоний негізінің катионына ауыстырылды. Бұл гибриді материалдардың формуласы  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X - Br немесе I). Олар жаңа материалдар емес және олардың іс жүзіндегі пайдалы физикалық қасиеттеріне кеңінен зерттелді.

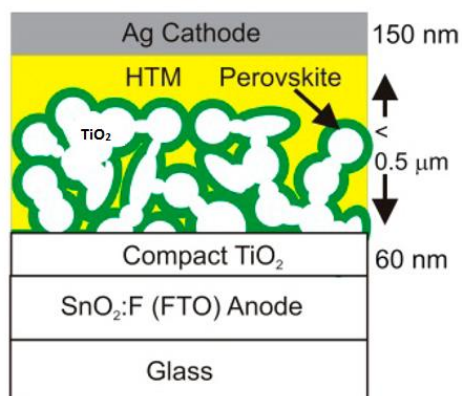


3-сурет.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  кристаллдық құрылымы [4]

Осылайша, органика-бейорганикалық гибриді перовскитті қосындылар органикалық емес қаңқаның артықшылықтары, сонымен қатар термиялық тұрақтылығы мен құрылымдық тәртіптің жоғары дәрежесін қоса алғанда, органикалық материалдардың функционалды әмбебаптығы, механикалық икемділігі және өндіріс құнының төмендігі сияқты қызықты сипаттамаларымен біріктірілуі мүмкін [5].

## 1.4 Перовскитті фотоэлектрлік түрлендіргіштің негізгі құрылымы

Көлемді гетерооткелді ФЭТ құрылымы



4-сурет. Көлемді гетерооткелді ФЭТ құрылымы [4]

4-суретте сенсбилизацияланған перовскитті күн элементінің сұлбасы келтірілген, онда белсенді қабат мезокеуекті  $\text{TiO}_2$  қабатынан тұрады және перовскитті абсорбермен қапталған. Белсенді қабат электрондарды шығару үшін n-типті материалмен және тесіктерді шығару үшін р-типті материалмен байланыста болады. Жарықты жұтқаннан кейін перовскитті абсорберде фотогенерацияланған электрондар олар алынатын мезокеуекті  $\text{TiO}_2$ -ге шығарылады. Бір мезгілде генерацияланатын тесіктер р-типті материалға ауыстырылады.

Планарлы құрылым



5-сурет. Планарлы құрылымды перовскит негізіндегі күн элементі [4]

Сенсбилизацияланған бояулы күн элементтері сияқты перовскитті материал зарядқа-өткізгіш мезокеуекті қаңқаға (көбінесе  $\text{TiO}_2$ ) жарық абсорбері ретінде жағылады [6]. Фотогенерацияланған электрондар перовскит қабатынан мезокеуекті сенсбилизацияланған қабатқа жіберіледі, ол арқылы олар электродқа тасымалданады және сыртқы тізбекке экстрагациялайды. Бұл ретте перовскитті материалдар жоғары эффективті зарядты өткізгіш ретінде шығуы мүмкін. Жарықты жұтқаннан кейін және зарядты генерациялағаннан кейін



зарядтың оң және теріс тасушылары перовскиттен сыртқы байланыстарға тасымалданады (5-сурет) [4].

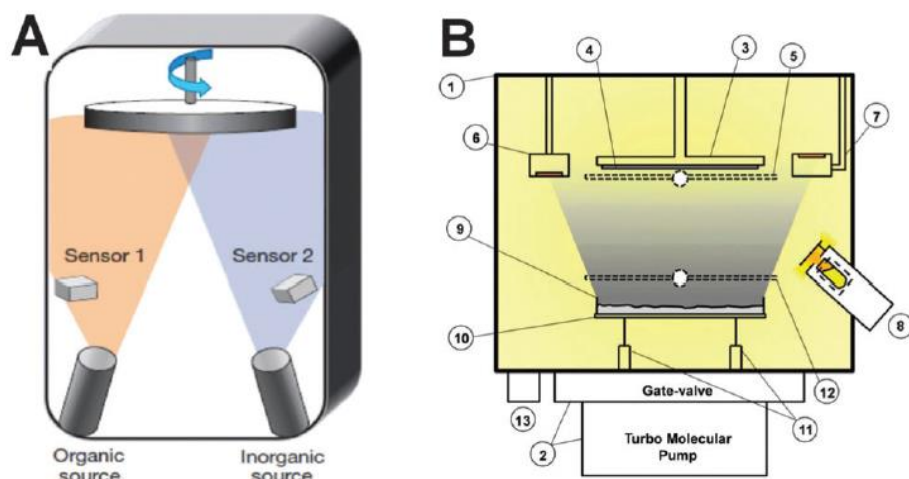
Перовскитті күн батареялары сенсублизацияланған күн элементтерінің облысынан шықты, сондықтан бастапқыда сенсублизацияланған құрылым қолданылды. Бірақ уақыт өте келе перовскиттердің зарядтарды жақсы өткізгіштігіне байланысты мезо-қаңқалы құрылымды талап етпейді және жұқа қабықшалы құрылымда жақсы жұмыс істейді [7]. Осылайша, кейінгі зерттеулер планарлы гетероөткелді органикалық-бейорганикалық перовскитті ФЭТ-ке бағытталатын болады.

### **1.5 Жұқа гибриді органика-бейорганикалық перовскитті қабықшаларды тұндыру әдістері**

Бүгінгі күні гибриді перовскиттерді қолданудың негізгі саласы оптикалық-электрондық құрылғылар болып табылады. Кез келген күн элементі немесе жарық шығаратын құрылғы үшін жоғары сапалы жұқа қабықша қажет болғандықтан, соңғы бірнеше жылда перовскитті жұқа қабықшаларды зерттеуде үлкен прогреске қол жеткізді.

#### *Бу-фазалы тұндыру*

Алғашқы біртекті жазықты қорғасынды галоидты органика-бейорганикалық перовскитті қабықшалар екі көзден тұратын бу-фазалы тұндыру әдісі жолымен дайындалған [8]. 6 (А) суретте көрсетілгендей  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$   $10^{-5}$  мбар кезінде екі жеке көздерден бір мезгілде буланған кезде, MAI және  $\text{PbCl}_2$  үшін 4:1 мольдік арақатынасымен мұқият сақтауға арналған. Кейінірек, өлшемі  $1 \text{ cm}^2$  мөлдір перовскитті қабықша осы тәсілмен алынған [9], бу фазасынан  $\text{PbCl}_2$  булану жылдамдығы және MAI бу қысымы 6 (В) суретте көрсетілгендей басқарылады.



(1) - негізгі вакуумдық камера; (2) - сорғы жүйесі; (3) -  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  дейін салқындатуға және  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  дейін қыздыруға мүмкіндік беретін төсеніш ұстаушысы; (4) - өлшемі  $5\times 5\text{ см}^2$  дейінгі төсеніш; (5) - төсеніш бекітпесі; (6) - төмен қаратылған кварцты резонатор; (7) - Жоғары қаратылған кварцты резонатор; (8) МАІ буының парциалды қысымын алу үшін Кнудсен буландырғышы; (9) - қорғасын галогенидінің қосылыстарын буландыруға арналған тигель; (10) - спирал тәрізді вольфрамды сым; (11) - электрлік контактілер; (12) - қорғасын галогенидті бекітпе; (13) - манометр/

6-сурет. (А) органикалық көз ретінде МАІ және органикалық емес көз ретінде  $\text{PbCl}_2$  пайдаланып, перовскиттің жұқа қабықшаларын тұндыру үшін термиялық буландыру жүйесі [8]. (В) вакуумдық камераның ішіндегі МАІ буын және парциалды қысымды реттейтін термиялық буландыру жүйесі: [9]

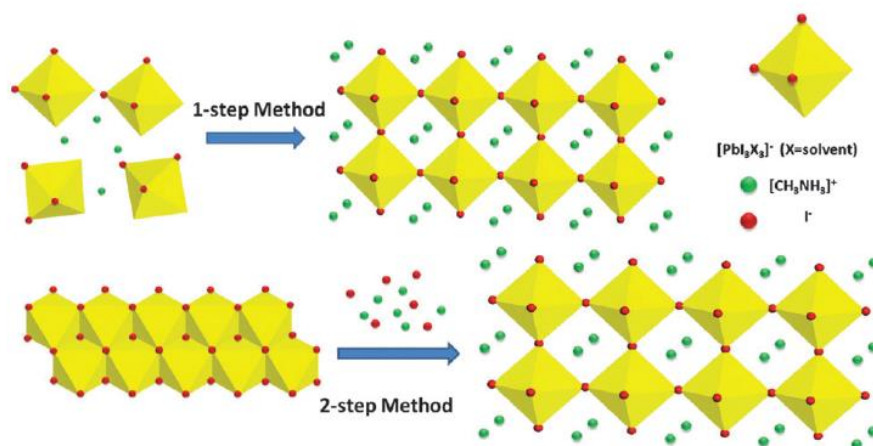
Бұл гибриді әдіс үлкен алаңның төсеніштеріне тұндыру үшін жоғары жаңғыртылады. Бу фазасынан тұндыру әдістеріндегі прекурсорлардың арақатынасын бақылау жоғары сапалы перовскитті пленканы сәтті қалыптастыру үшін маңызды мәнге ие.

Бу фазасын тұндыру кезінде прекурсорлардың арақатынасын басқарудағы қиындықтарды болдырмау үшін  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  біртекті және шағын көлемді перовскитті пленкасын дайындау үшін сатылы тәсіл әзірленген [9]. Алдымен булану әдісімен төсенішке  $\text{PbCl}_2$  қабаты жағылды, содан кейін оны МАІ ерітіндісіне батырды. Қабықтың қалыңдығы циклдармен бақыланды, қабаттың артында қабат. Осы әдіспен жасалған перовскитті күн батареялары (ПСБ) жақсы тұрақтылықпен  $15,12\%$  дейін тиімділікті көрсетті [10]. Бу фазасынан тұндыру озық технологияларды, сондай-ақ қымбат құрал-жабдықтарды талап етеді және зерттеу топтарының көпшілігі бу фазасынан тұндыру процесінде күрделі өсу механизмінің салдарынан оны тартымды таба алмайды.

#### *Ерітіндіден химиялық тұндыру әдісі*

ПКБ зерттеулердегі ең қызықты тақырыптардың бірі болғандықтан, зерттеушілердің орасан зор күш-жігері жоғары сапалы перовскитті қабықшаларды алу үшін синтезделген жартылай өткізгіштерді бақылауға бағытталады, бұл жоғары тиімділікті перовскитті күн батареяларын (ПКБ) табысты дайындау үшін ең маңызды факторлардың бірі болып табылады. Осы

тақырыпқа байланысты баяндамалардың көпшілігі перовскит қабыршақтарын ерітіндіден химиялық тұндыру әдісімен дайындауға негізделген, себебі оның құнының төмендігі, жоғары сапалы перовскитті жұқа қабыршақтарды өндіру процесін жеңілдетуге мүмкіндік береді [11]. Химиялық ерітіндіден перовскитті жұқа қабыршақтарды алудың әртүрлі әдістерін негізгі екі топқа топтастыруға болады: бір сатылы және екі сатылы әдістер. Бір сатылы әдісте перовскитті қабыршақтар прекурсорлар ерітіндісінен тікелей тұнады, ол қабыршақтарды тұндыру әдістерінің көпшілігіне ұқсас.  $\text{MAPbI}_3$  перовскиті  $\text{PbI}_2$ -де MAI интеркаляция жолымен синтезделуі мүмкін, екі сатылы әдіс  $\text{PbI}_2$  тұндырудың бірінші кезеңі қамтиды, содан кейін MAI интеркаляциясы арқылы екінші сатыда  $\text{MAPbI}_3$ -ке түрленеді. Бір сатылы және екі сатылы тәсілдердің өсу процестері 7-суретте көрсетілген. Бір сатылы әдіспен қондырылған перовскитті қабыршақтардың морфологиясы мен сапасы бірінші кезекте еріткішті алып тастағанда перовскитті кристалдау кезінде қабыршақтың шөгудімен анықталады. Екі сатылы әдістің негізгі міндеті  $\text{PbI}_2$  прекурсорының MAI интеркаляциясына байланысты қабыршақтың көлемін кеңейту болып табылады. Осылайша, перовскитті қабыршақтардың химиялық ерітіндісін тұндыру үшін негізгі фактор, ол бір сатылы әдісте қабыршақтың шөгуді бақылау және екі сатылы әдісте қабыршақтың кристалды құрылымын кеңейту болып табылады.



7-сурет. Бір сатылы және екі сатылы әдісте  $\text{MAPbI}_3$  перовскитінің өсу схемасы [11]

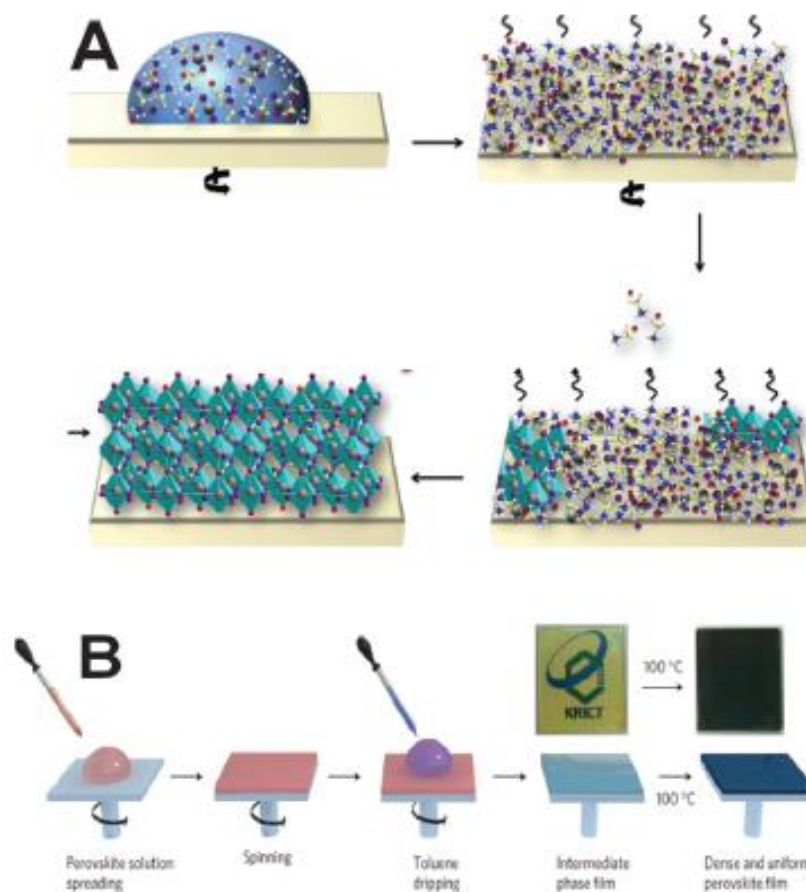
#### *Ерітіндіні тұндырудың бір сатылы әдісі*

Перовскитті қабыршақты қалыптастырудың бір сатылы әдісі екі негізгі кезеңде жүреді: қатты перовскитті қабыршақты буландыру және кристалдау жолымен еріткіштің артығын алып тастау. Классикалық бір сатылы әдісте, бұл екі қадам, әдетте, қондыру кезінде және/немесе одан кейінгі күйдіру процесінде бір мезгілде болады. Дегенмен, қабыршақтың шөгудінің әсерінен жоғары сапалы және біртектес планарлық перовскитті қабыршақты алу қиын. Бұл мәселе бір мезгілде еріткіштің булануы және перовскиттің кристалдануымен байланысты. Жоғары сапалы перовскитті қабыршақтарды сақтауға арналған ондаған бір

сатылы әдістер бар. Бұл ретте екі стратегияға көңіл бөдген жөн: (1) баяу кристалдау алдымен прекурсорлардың тегіс қабыршағы пайда болады, содан кейін баяу кристалдану процесінде перовскит пайда болады; (2) жылдам кристалдану кезінде жоғары сапалы перовскит қабықшаларды тікелей нуклеациясының үдеуі есебінен алынады, яғни кристалдану процесі еріткіштің булануы аяқталғанша жүреді.

### *Баяу кристалдану.*

Бір сатылы әдісте перовскиттің кристалдануының баяулауы еріткіштің құрамын реттеу және қосымшаларды енгізу жолымен іске асырылуы мүмкін [12, 13], бұл 8А-суретте көрсетілген. Перовскит прекурсорларының ерітіндісін әдетте  $\gamma$ -бутиролактоннен ( $\gamma$ -БЛ), диметилформаид (ДМФ) және диметилсульфоксидтен (ДМСО) алады. Бұл еріткіштер перовскиттің кристалды құрылымында  $Pb_{2+}$  дұрыс үйлестіруге ықпал етеді [14].



8-сурет. (А)-кристалдану процесін баяулау үшін артық органикалық компоненттен  $MAPbI_{3-x}Cl_x$  перовскитінің жұқа қабыршақтарының қалыптасу кезеңдерінің иллюстрациясы [12]. (В)-біртекті және тығыз перовскитті қабыршақ алу үшін антиерітінді қолдану иллюстрациясы [13]

Алғаш рет перовскитті сенсбилизацияланған күн ұяшықтары Миясак пен оның әріптестерінің жұмысында айтылады [15], онда  $MAPbI_3$  және  $MAPbBr_3$  прекурсорларының ерітінділері ДМФ-да  $MAPbI_3$  және  $MAPbBr_3$  еріту



арқылы алынған. Прак пен оның әріптестері [16] кейіннен  $\gamma$ -БЛ-да  $\text{MAPbI}_3$  ерітіндісін алды.  $\text{MAPbI}_3$  прекурсорларның ерітіндісін дайындау кезінде, әдетте,  $\text{MAI}$  және  $\text{PbI}_2$  қоспасы еріткіште оңай ериді, ол  $\text{MAI}$  немесе  $\text{PbI}_2$  жалғаз еруі баяу жүреді. Бұл бақылау  $\text{MAI}$  және  $\text{PbI}_2$  катиондар, иондар, еріткіш молекулалары бар кешендер құруы мүмкін деген болжау жасайды. ДМФА немесе  $\gamma$ -БЛ еріткіш ретінде пайдаланғанда, біртекті емес жабыны бар  $\text{MAPbI}_3$  перовскитті қабыршақтары күйдірудің бірнеше минутынан кейін бірден пайда болады [17]. ДМФА және  $\gamma$ -БЛ салыстырғанда ДМСО кристалдануының жылдам реакциясын баяулату үшін  $\text{PbI}_2$ -мен әрекеттесіп ДМСО- $\text{PbI}_2$  кешенің түзеді, ол Сеоктың топтарымен [18] және Ханьның [14] еңбектерінде көрсетіледі.

Бір сатылы әдісте бірінші сәтті жоғары сапалы  $\text{MAPbCl}_x$  қабыршақты қондыруда ДМФ-та  $\text{PbCl}_2$  және  $\text{MAI}$  прекурсорларының мольдік қатынасы 1:3 ерітіндісі қолданылады [19]. Күйдірудің температурасы  $\sim 100^\circ\text{C}$  кезіндегі мөлшері дән мөлшеріндей  $\sim 100\text{-}1100$  нм болатын поликристалды перовскитті қабыршақ алады. Снейт және оның қызметкерлері [20]  $\text{PbCl}_2$ -3 $\text{MAI}$  прекурсорларын пайдалану кезінде жабынды бетінің және құрылғының өзінің сипаттамаларына күйдіру температурасының әсерін жүйелі түрде зерттеді. Олар  $130^\circ\text{C}$ -та жылдам күйдіру микрон өлшемді перовскиттің біркелкі кристалдарының өсуіне ықпал етеді деген тұжырымға келді [21].  $\text{PbCl}_2$ -3 $\text{MAI}$  прекурсорларының ерітіндісінен алынған  $\text{MAIPbCl}_x$  қабықшалары күйдіру процесін талап етеді, ал соңғы  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  қабыршағында  $\text{Cl}$  хлордың мөлшері  $\text{PbCl}_2$ -3 $\text{MAI}$  прекурсорындағы стехиометриялық қатынасқа қарағанда айтарлықтай төмен, бұл хлордың кейбір қосылыстары сублимациялатынын көрсетеді [22, 23].  $\text{PbCl}_2$ -3 $\text{MAI}$  прекурсорларның ерітіндісінен  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  перовскит қабыршағын алу үшін күйдіру температурасы  $60^\circ\text{C}$ -тан төмен емес [22]. Күйдіру температурасынан басқа күйдіру атмосферасы  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  қабыршағының қасиеттері үшін өте маңызды, өйткені перовскиттің кристалдану процесі ылғалдылыққа өте сезімтал.

Әдетте, перовскит қоршаған орта жағдайында дайындағаннан гөрі ылғал болмаған жағдайда дайындаған кезде ең жақсы қабыршақ жабынын көрсетеді [20]. Алайда Ян мен оның әріптестері ылғалдылықтың белгілі бір деңгейлері перовскиттің жоғары сапалы қабыршақтарының қалыптасуына ықпал ететінің көрсетті [24,25].  $\text{PbCl}_2$ -3 $\text{MAI}$  прекурсорын алу жоғары сапалы ПҚБ немесе фотоэлектронды құралдардың қалыптасуында ең танымал болды. Дегенмен, тек  $\text{PbCl}_2$ -3 $\text{MAI}$  прекурсорын пайдалана отырып, ақаусыз перовскитті қабыршақты алу қиын. Джен мен оның әріптестері өңдеу процесін бақылауды одан әрі жүргізіп,  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  перовскит қабыршағының бетінің морфологиясын жақсарту үшін  $\text{PbCl}_2$ -3 $\text{MAI}$  прекурсорының стандартты ерітіндісіне тиімді қоспа ретінде 1,8-дийодоктанды (ДИО:  $\sim 1\%$ ) пайдалануға мүмкін болатынын көрсетті, бұл фотовольтаикалық ұяшықтың жақсы өнімділігіне әкелді [26,27].

ДМСО сияқты ДИО қоспасы  $\text{Pb}^{2+}$  күшті хелатты байланыстардың пайда болуы есебіне перовскиттің кристалдану жылдамдығын баяулатады [27]. Сондай-ақ  $\text{PbCl}_2$ -  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  және  $\text{PbCO}_3$  сияқты

қорғасынның басқа тұздарына ауыстыруға және тегіс біртекті перовскит қабатын синтездеуге талпаныстар болды [12,28].  $3\text{MAI}$  мен  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  қоспасы бар қорғасын тұздарына қарағанда перовскиттің тегіс және біртекті қабыршағын қамтамасыз етеді [12,29]. Кейбір іргеулі зерттеулер қорғасын тұздары перовскитте курсорларды түрлендіру кезінде энергияны активтендіру процесіне қатты әсер ететінін көрсетті.

## **1.6 Перовскитті күн батареяларының артықшылықтары мен кемшіліктері**

Перовскиттің басты артықшылығы олар кремний негізіндегі күн ұяшықтарының пайдаланатын қымбат металдардан емес, қарапайым металдар мен өнеркәсіптік химиялық заттардан дайындалуы мүмкін. Бұдан басқа, тікелей әйнекке (немесе басқа материалдар) перовскиттер негізіндегі фотоқабылдағыш элементтерін қондыру жұқа қабыршақты элементтерді алу тәсілдерінен әлдеқайда арзан. Бұл ресурстар өндірісте үлкен шығындарды талап етпейді. Сондай-ақ перовскиттер пластикалық және мата сияқты икемді құрылғыларға қондыруға болады, бұл оларды қолдану үшін үлкен мүмкіндіктерді ашады.

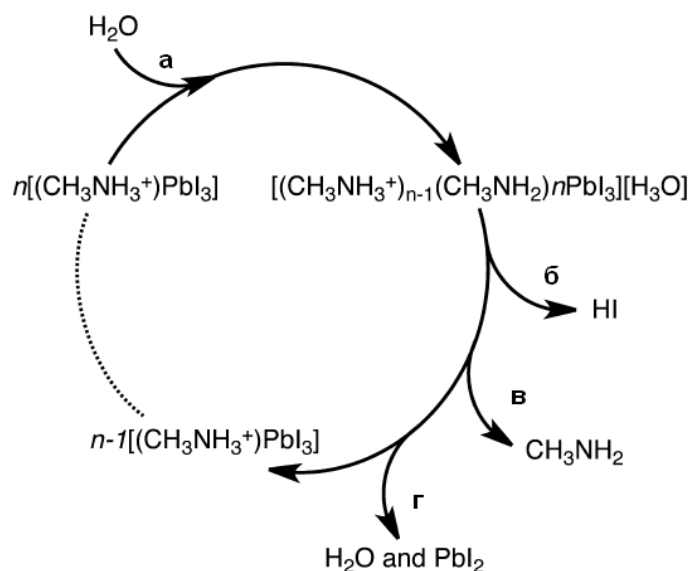
Перовскиттердің тағы бір маңызды артықшылығы олардың тұрақтылығы болып табылады. Тіпті үздіксіз жарықтандыру жағдайында токтың түрленуі бастапқыға қарағанда небәрі 10%-ға азаяды. Мамандар таяудағы он жылда перовскиттер негізіндегі күн батареяларының тиімділігі 50%-ға жетеді деп болжайды.

Перовскитті күн батареяларының қазіргі уақытта кемшіліктеріне алынған күн ұяшықтарының жарты жылға тең шектеулі өмір сүру мерзімін жатқызуға болады [30].

### **1.6.1 Перовскит құрылымының деградация мәселелері және оны шешудің жолдары**

Фотовольтаикадағы перовскитті материалдарды зерттеудің өзекті тақырыптарының бірі органикалық аммоний катионының құрылымының вариациясы болып табылады, себебі бұл қолайлы қасиеттері бар жартылай өткізгіштерді алуға мүмкіндік береді.

Белгілі болғандай, ГОБП-ның мәселелерінің бірі ауа ылғалының әсерінен материалдың деградацияға ұшырауы. Деградация – белгілі бір объектінің сипаттамасының өзгерісі немесе құбылыстың уақыт аумағында нашарлау процесі, құлдырауы, сапаның төмендеуі, табиғаттың және уақыттың заңдары бойынша сыртқы әсердің салдарынан материяның бұзылуы [31]. Жұмыс барысында су болған кезде қорғасынның метиламмоний трийодид перовскит құрылымының ыдырау процесінің ықтимал механизмі келтіріледі (9-сурет)[32].



9-сурет. Су болған кездегі гибриді галоидты перовскиттердің ыдырауының ықтимал жолы. Су молекуласы (а) шартты фазалық айналатын йодтық сутегінің (б), сондай-ақ метиламмонийдің (в) ыдырау процесін бастау қажет. Бұл жол  $PbI_2$  (г) эксперименталды бақылауына сәйкес келетін сары қатты заттың пайда болуына әкеледі [32]

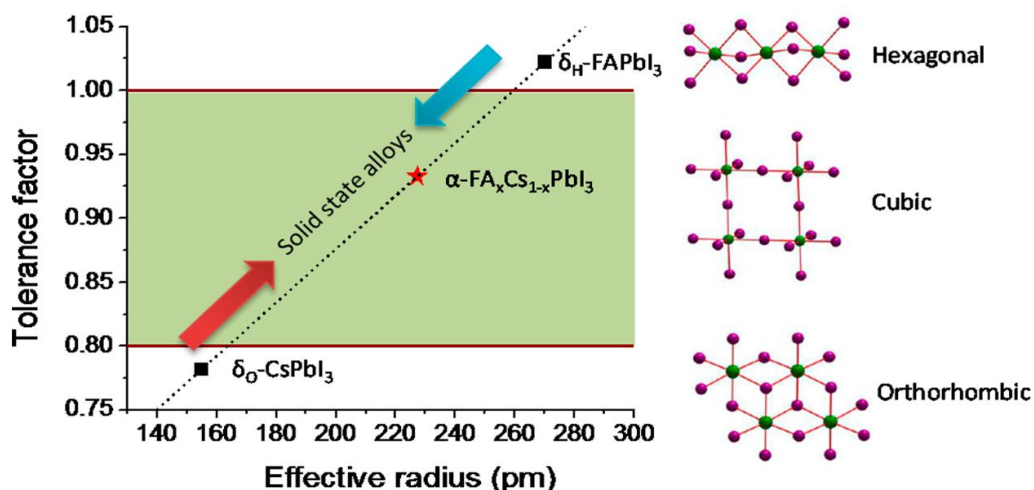
Бұл мәселені шешудің бір жолы апротонды органикалық катионды қолдану болып табылады, мысалы, тетраметиламмоний катион  $(CH_3)_4N^+$ . Мұндай материал 9-суретте көрсетілген реакция механизміне қабілетті болмас еді, сондықтан ол химиялық тұрақты болуы мүмкін.

Джафарзаде және т.б. осындай құрылымды синтездеуге және оның қасиеттерін зерттеді [32].  $ABX_3$  типті перовскит құрылымы қалай қалыптасатынын болжау үшін сенімді эмприкалық индекс болып Голдшмидттің толеранттық коэффициенті (t) қолданылады [33]. Голдшмидттің толеранттық коэффициенті атомдардың иондық радиусынан табылады, ол келесі өрнек арқылы бейнеленеді:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

мұндағы  $r_A$  – А катионының радиусы,  
 $r_B$  – В катионының радиусы,  
 $r_X$  – анионның радиусы.

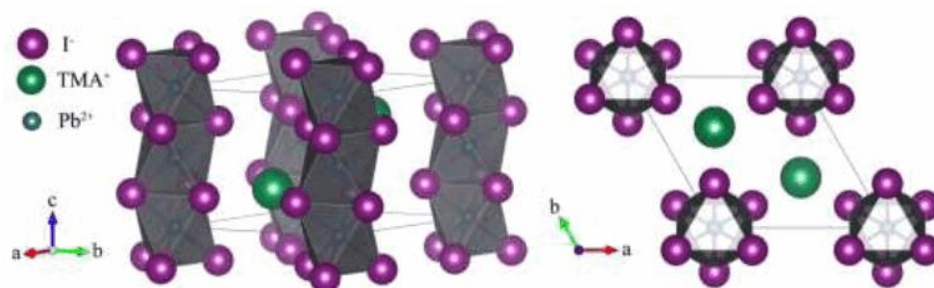
Перовскит құрылымы мен төзімділік коэффициенті арасындағы корреляция 10-суретте көрсетілген.



10-сурет. Перовскит құрылымы мен төзімділік коэффициенті арасындағы корреляция графигі [33]

Гибридті органикалық-бейорганикалық перовскит материалдары  $t < 0,8$  кезінде орторомбалық құрылым,  $0,8 < t < 1$  кезінде кубтық құрылым және  $T > 1$  кезінде гексагоналдық құрылымын көрсетеді. Осылайша күрделі емес есептеулерді қолдана отырып, әртүрлі құрылыммен перовскитті қосылыстардың потенциалды тұрақтылығын бақылауға болады.

$(\text{CH}_3)_4\text{NPbI}_3$  перовскит құрылымы үшін Голдшмидттің толеранттық коэффициенті 1,068-ге жуық болды, бұл кубтық перовскит құрылымы үшін рұқсат етілген мәндер шеңберінен шығатын болса да, өте қолайлы көрсеткіш болып табылады.



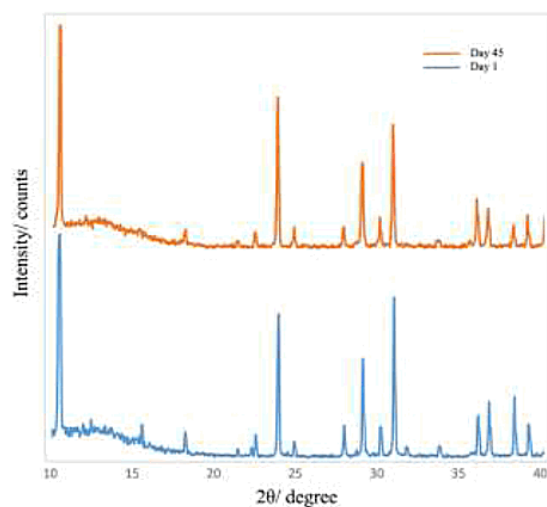
11-сурет.  $(\text{CH}_3)_4\text{NPbI}_3$  құрылымының кристалдық торының бейнесі [32]

$(\text{CH}_3)_4\text{NPbI}_3$  перовскитін синтездеу үшін диметилформамидке (ДМФА) тетраметиламмоний йодиді мен қорғасын (II) йодидінің эквимольярлы мөлшерін қосып,  $80^\circ\text{C}$ -та 6 сағат бойы араластырған. Еріткішті баяу булау арқылы аталған ерітіндіден лимон-сары ұнтақ алынды. Қабықша алу үшін кәдімгі шыны төсеніштер арнайы жуу құралымен жуылып, ацетонда, этанолда және изопропил спиртінде ультрадыбыс ваннасында өңделеді. Алынған ұнтақ диметилсульфоксидте (ДМСО) ерітеледі және ерітіндіні алдын-ала қыздырылған шыны төсенішке қондырылады.

Рентгенді-құрылымдық талдау 75% салыстырмалы ауа ылғалдылығы жағдайындағы қабыршақ құрылымының 45 күн өткеннен кейін ешқандай



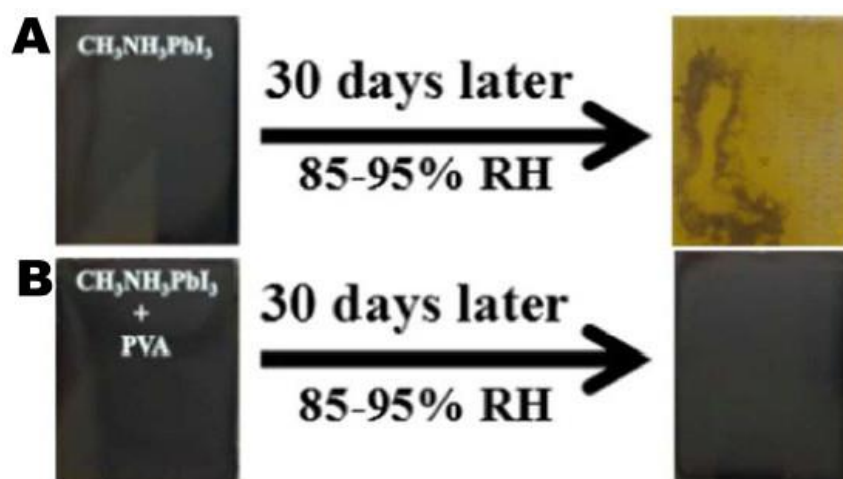
өзгермегенін көрсетті (12-сурет). Басқаша айтқанда, ауада деградацияға ұшырамайтын тұрақты перовскит құрылымы алынды.



12-сурет. Қондырған кездегі бірден алынған және 75% салыстырмалы ауа ылғалындағы 45 күннен кейінгі алынған  $(\text{CH}_3)_4\text{NPbI}_3$  қабыршағының рентгенномалары [32]

Алайда бұл құрылымның тыйым салынған аймақ ені 2,66 эВ, бұл жоғары көрсеткішті көрсетеді. Бұл оны фотовольтаикалық жүйелерде қолдану үшін қолайсыз [32]. Материалдың тыйым салынған аймақ ені шамамен 1,5 Эв құрауы тиіс немесе оны тандемді күн элементерінде пайдалану мүмкіндігі үшін кем дегенде 2 Эв төмен болуы тиіс.

Қытай зерттеушілері  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  қабыршағының сапасын жақсарту, тиімділікті және ылғалдылықта тұрақтылығын ұзақ мерзіміне арттыру үшін үнемді және қол жетімді суда еритін қоспа – поливинил спиритін (ПВС) ұсынды. ПВС бар құрылғы үшін тиімділік көрсеткіші 17,4%-ға жетті, бұл қоспасыз құрылғыларға қарағанда 11,6%-ға артық(13-сурет). Ең бастысы, инкапсуляцияланбаған құрылғылар жоғары ылғалдылық жағдайында (салыстырмалы ылғалдылық 90%) 30 күннен кейін де өзінің бастапқы тиімділігін 90%-дан астамын сақтайды [33].



13-сурет. Қоспаларды пайдаланбай (А) және поливинил спиртінің қоспасын (В) пайдалана отырып алынған перовскитті қабыршақтардың 85-90% салыстырмалы ылғалдылықта 30 күннен кейін салыстыру[33]

Ұзақ уақыт бойы сыртқы ортаның әсерінен деградацияға тұрақты фотоэлектрлік түрлендіргіштер үшін гибриді органикалық-бейорганикалық перовскиттердің жаңа құрылымдарын әзірлеу маңызды және өте перспективті бағыт болып табылады. Осыған байланысты көпетген ғылыми ұжымдардың зерттеу қызметі ГОБП құрамындағы органикалық аммониялық катион құрылымын вариациялаумен байланысты.

## 2 Эксперименттік бөлім

Эксперименттік жұмыс дипломдық жоба аясында және физика-техникалық институтының фотоэлектрлік құбылыстар мен аспаптар зертханасында PhD докторы Токмолдин Нұрлан Серікболұлының жетекшілігімен жүргізілді. Зерттеу объектісі перовскитті материалдар болып табылады. Эксперименттің тапсырмасы – әртүрлі факторлар жағдайындағы перовскитті қабыршақтардың оптикалық қасиеттерін және уақыт аралығындағы деградациясын бақылау болып табылады.

### 2.1 Пайдаланатын материалдар

Зерттеу жұмысында пайдаланылатын материалдар:

- Жууға арнаған сұйықтық Hellmanex III;
- Қорғасын (II) хлориді ( $PbCl_2$ )(99,9%);
- Метиламмоний йодиді ( $CH_3NH_3I$ ) (98%);
- N,N-Диметилформаид ( $C_3H_7NO$ ) (99,8% сусыз);
- Ацетон (99%);
- Изопропил спирті ( $C_3H_8O$ );
- Ацетонитрил ( $CH_3CN$ ) (99,8% сусыз);
- Хлорбензол ( $C_6H_5Cl$ ) (99,%);
- Li-TFSi;
- Spiro-MeOTAD (99%).

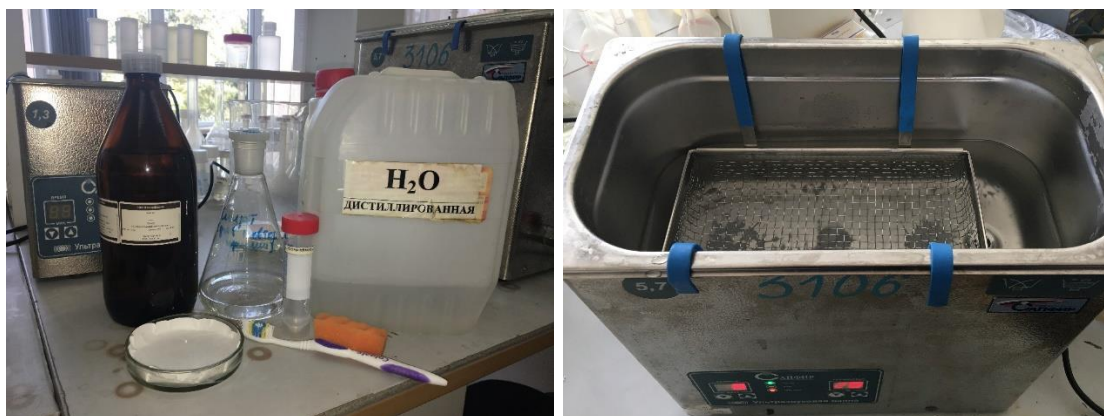
Зерттеу жұмысында қолданылатын қондырғылар:

- Ультрадыбыс ваннасы УЗВ 5,7 («Сапфир», Россия);
- Зертханалық таразы;
- Спин-коатер WS-650-MZ-8NPPB;
- Зертханалық қыздырғыш пеш IKA C-MAG HP7;
- Кептіру шкафы.

### 2.2 Төсеніштерді дайындау

Үлгілерді дайындау бөлме температурасында жүрді. Төсеніш ретінде өлшемі 2,5x2,5см болатын таза әйнектер қолданылды. Төсеніштерді ең алдымен әйнектерге арналған арнайы жуғыш сұйықтықпенбарлық қабырғаларын щеткалау арқылы мұқият тазалап сумен шаямыз (14 а-сурет). Арнайы жуғыш құрал хелмонексті (5%, 1:5 қатысынасы сумен) щеткаға тамызып, әйнектердің барлық қырын жақсылап жуып, сумен шаямыз. Ары қарай шыны ыдыс алып, дестилденген суға толтырамыз, тазартылған әйнектерді шынының ішіне салып, ультрадыбыс ваннасында (14 б-сурет) 30<sup>0</sup>С температурада 10 минут уақытқа қойып қоямыз. Уақыт өткеннен кейін әйнектерді ацетон және спиртпен шаямыз, Петри кеселеріне әйнектерді тұрғыза орналастырамыз, кептіру шкафында 50<sup>0</sup>С температурада әйнектерді кептіреміз. Кептірудің тағы бір тәсілі

сорғыш шкафында әйнектерді бір-біртіндеп екі жақ қабырғасын аргонмен кептіру.



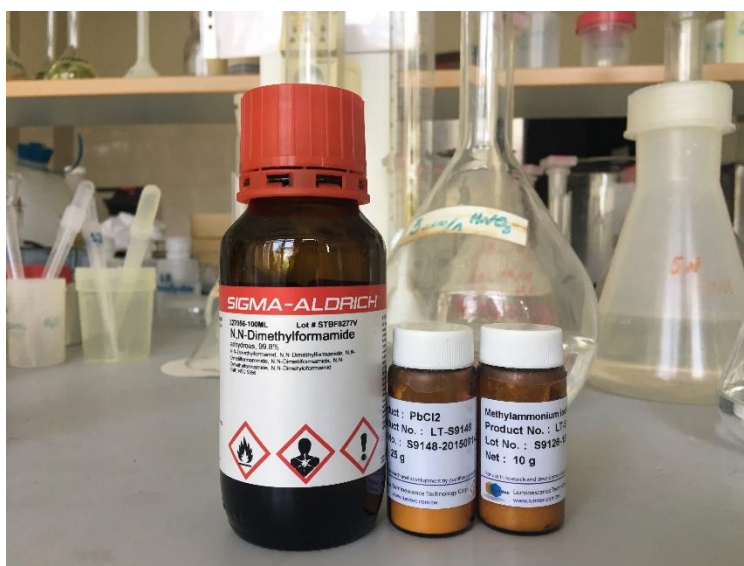
а)

б)

14-сурет. а-төсеніштерді дайындауға қажетті құралдар, б-ультрадыбыс ваннасы

### 2.3 Ерітінді дайындау

Перовскит ерітіндісін дауындау үшін бізге қажетті заттар: массасы 243 мгр  $PbCl_2$  және массасы 421 мгр MAI ұнтақтарын 1 мл DMF сұйықтығында ерітеміз (15-сурет).



15-сурет. DMF сұйықтығы,  $PbCl_2$  және MAI ұнтақтары

Ультрадыбыс ваннасына (14 б-сурет) 10 минутқа  $30^{\circ}C$ -қа қойып немесе зертханалық қыздырғыш пеште (16-сурет) 20 минутқа  $100^{\circ}C$ -қа құйып, ерітінді мөлдір болғанша күтеміз. Ерітіндіні алып фильтрден өткіземіз. Енді біздің төсенішке қондыратын ерітіндіміз дайын.





16-сурет. Зертханалық қыздырғыш пеш 17-сурет. Ацетонитрил, хлорбензол, Li-TFSI, spiro- MeOTAD

Тек перовскит қабықшасын емес, бұдан басқа перовскит қабықшасына этилацетат және Spiroерітінділерін қондырамыз және Spiro ерітіндісін дайындаймыз. Spiro ерітіндісін дайындау үшін (17-сурет) бізге қажетті заттар: массасы 89 мгр ұнтағы және массасы 172,39 мгр Li-TFSI ұнтағын 1 мл сұйықтығы мен 1 мл ацетонитрил сұйықтығында ерітеміз. Барлық химиялық қосылыстарды фильтрден өткіземіз. Дайын болған ерітіндіні ультрадыбыс ваннасына 10 минутқа 30<sup>0</sup>С-қа қойып, мөлдір болғанша күтеміз.

#### 2.4 Ерітіндіні қондыру

Дайын болған ерітіндіні төсенішке қондыру үшін азот атмосферасында жұмыс жасаймыз. Перовскит қабыршақталарын дайындау үшін центрифугалау әдісіне жүгінеміз (18-сурет). 2000 айн/мин жылдамдыққа ие және 45 секундта айналым жасайтын төсенішке 100 мл көлемінде перовскит ерітіндісі қондырылады. Бірнеше үлгілер осы жолмен жасалады. Бұл тек таза перовскит қабықшалары.



18-сурет. Центрифугалау қондырғысы

Енді дайын болған перовскит қабыршақтарына этилацетатын және Spiro қондырамыз. Бұл қабаттар бізге маңызды, себебі этилацетат және Spiro перовскиттің тұрақты болуынын уақытын ұзартады, яғни тұрақтылыққа ұмтылдырады. Бірнеше үлгілерге этилацетатын, бірнеше үлгіге Spiro ерітіндісін қондырамыз. Процесс центрифугалау әдісімен жүзеге асады. 2000 айн/мин жылдамдыққа ие 45 секундта айналым жасайтын перовскит қабықшасына 100мл, 200 мл, 300 мл, 400мл және 500 мл көлеміндегі этилацетатын қондырамыз. Кейбір үлгілерге дәл осы тәсілмен перовскит қабықшасына 100 мл көлеміндегі Spiro сұйықтығын қондырамыз. Осылай бізде таза перовскит қабықшасы, перовскит қабыршағы этилацетатпен және перовскит қабыршағы Spiro үлгілері бар.

## 2.5 Үлгілерді күйдіру

Дайын болған үлгілерді алып зертханалық қыздырғыш пеште 90 минут  $100^{\circ}\text{C}$ -та, кейіннен 10 минут  $120^{\circ}\text{C}$ -қа қойып, үлгілерді күйдіреміз. Уақыт өтуіне байланысты пештегі үлгілер өздерінің түстерін өзгерте бастайды (16-сурет). Күйдіру кезінде қабыршақтар түсін қара түске өзгертуін көруге болады.

## 2.6 Үлгілердің оптикалық сипаттамасын өлшеу

Жаңа үлгілердің оптикалық сипаттамасын өлшейміз. Оптикалық сипаттаманы өлшеу "PV Measurements, Inc." компаниясың кванттық эффективтілікті өлшеу QEX10 қондырғысында іске асады (19-сурет). Бұл құрылға 300 нм-ден 1100 нм диапазонында қабыршақ арқылы өткен жарықтың өткізуін өлшеуге мүмкіндік береді.



19-сурет. QEX10 қондырғысы

Жұқа қабыршақтардың оптикалық қасиеттерін өлшеудегі дайындық оптикалық қасиеттерін өлшеуге қабілетті құрылғыларды зерттеу және іріктеу

болып табылады. Осы қасиеттің тобына жататын әр түрлі параметрлер арасында өткізу коэффициентін және оның толқын ұзындығынан тәуелділігін білу маңызды болып табылады, ал бұл өткізу спектрі деп аталады. Өткізу коэффициентін орта арқылы өткен сәулелену ағынының үлгіге түсетін сәулелену ағынының қатынасы ретінде сипаттауға болады.

Өткізу спектрі алу үшін таңдау QEX10 өлшеу жүйесін пайдалануға тоқтатылды. QEX10-да ксенонды доғалы шамның көзі, монохроматор, сүзгілер және тестіленетін үлгілерге тұрақты монохроматикалық жарықты қамтамасыз ететін шағылдырушы оптика қолданылады. Кең жолақты ығысу жарығы да соңғы пайдалану шарттарын имитациялау үшін тестіленетін құрылғыны жарықтандырады. Жүйеде күн элементтерін дайындау үшін өлшеудің жылдамдығы мен дәлдігін қамтамасыз етуге арналған анықтау схемасы қолданылады.

Жұмыстың бастамасы ол ең бірінші қондырғының мүмкіндіктері және оның бағдарламалық қамтамасыз ету жұмыстарын зерделеуден тұрады. APSE (түрлендірілген фотондарды жұту тиімділігі) немесе іде (ішкі кваттық тиімділік) дәл өлшеу үшін, өлшеу кезінде жартылай мөлдір үлгілердің өткізу спектрлері сипаттамасын қосу маңызды. Сонымен қатар, күн элементінің әр түрлі қабаттары үшін өткізу спектрінің нақты деректері күн элементінің моделін дәл жасауда маңызды құрал болып табылады. QEX10 жүйесі өткізу өлшеулерін жүргізу мүмкіндік береді, өлшеуге арналған шешімдерді ұсынады. QEX10 параметрлері үлгілерде жоғары дәлдіктегі өткізу өлшеулерін алуға мүмкіндік береді(20-сурет).



20-сурет. Қабықшалардың оптикалық қасиеттерін зерттейтін QEX10 өлшеу жүйесінің интерфейсі

QEX10 өлшеу жүйесін игеру және зерттеу қабыршақтардың қасиеттерін зерттеу үшін барлық қажетті жағдайларды қамтамасыз етуге мүмкіндік берді. Бұл жүйені өткізу спектрі алу үшін ғана емес, сонымен қатар ішкі және сыртқы кванттық тиімділікті, сыну және өткізу параметрлерін өлшеу үшін пайдалануға болады.

### 3 Нәтижелер

#### 3.1 Перовскит қабыршақтарының оптикалық сипаттамасын алу

Жұмыстың барысында қабыршақтардың оптикалық қасиеттері зерттелді. Атап айтқанда қабыршақтардың өткізу спектрі өлшенді. Өткізу спектрі QEX10 құрылғысында 300-1100 нм диапазон аралығында өлшенді. Өткізу спектрін өлшей отырып, қабыршақтың жұту спектрінде біле аламыз.

Фотовольтаикада қолданылатын қабыршақтардың оптикалық қасиеттерін зерттеуде соның ішінде оптикалық тығыздықты анықтауда үлкен рөл атқарады. Оптикалық тығыздықты анықтау үшін өткізу спектрін білу қажет. Оптикалық тығыздық келесі өрнекпен анықталады:

$$D = -\lg T, \quad (2)$$

мұндағы  $T$ -өткізу коэффициенті.

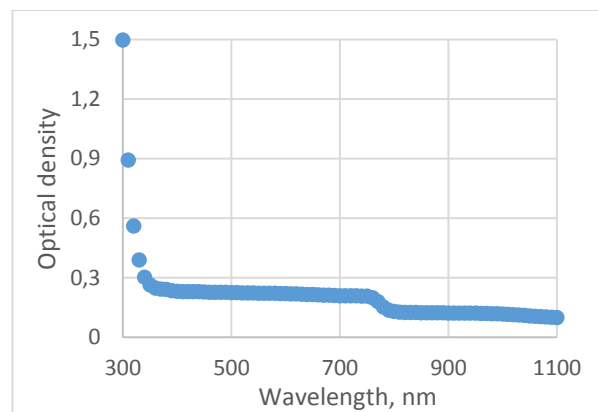
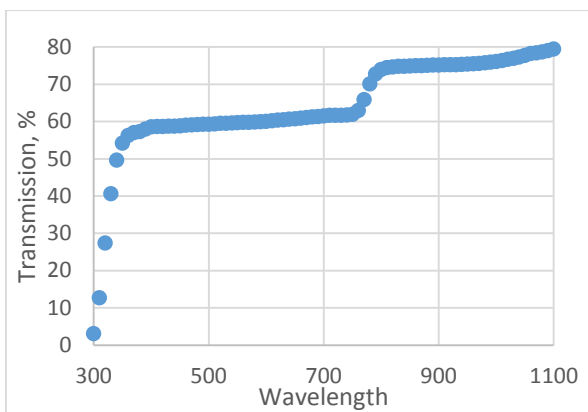
Оптикалық тығыздық – материалдың жұту қабілеттілігін сипаттайды. Оптикалық тығыздықтың мәні жоғары болса, сәйкесінше жұту қабілеті де жоғары болады. Бұл есептеуде өткізудің мәндері аралық болып қалады, сәйкесінше бұл жағдайда жарық жұтатын қабат үшін оптикалық тығыздықтың қисықтарын пайдаланған тиімдірек. Осыны ескере отырып, өткізу коэффициентінің мәндері бірден оптикалық тығыздықтың қисықтарына түрленеді. Есептеулердің нәтижесі 21-суретте бейнеленген.

Негізінен жұмыстың мақсаты бойынша перовскит қабыршақтарына әртүрлі факторлардың қалай әсер ететінін анықтау үшін, қабыршақтар әртүрлі факторлар әсер етілетіндей топқа бөлініп орналастырылды, ол факторлар жарықтың әсер ету факторы, жарық әсер етпейтін фактор және атмосфераның әсер ету факторы және де капсуленген және капсуланденбеген қабыршақтар. Капсуленбеген қабыршақтар үшін атмосфераның әсері есептелінеді. Бұл бізге уақыт өте келе қабыршақтардың қаншалықты деградацияға ұшырағанын көрсетеді. Және бақылау барысында қабыршақтар сақталатын бөлме температурасын да есепке аламыз.

#### 3.2 Перовскит қабыршақтарының бастапқы оптикалық қасиеттері

QEX10 құрылғысында 300 нм-ден 1100 нм диапазонында калибровка жасалынды. Перовскит қабыршақтарының QEX10 құрылғысында алғашқы өткізу спектрі диапазоны 300 нм-ден 1100 нм болатын аралықта өлшенді. Алынған өткізу спектрі арқылы (2)-ші формуланы қолдана отырып, қабыршақтардың оптикалық тығыздығы есептелінді. Айналым жылдамдығы мен айналу уақыты: 2000 айн/мин., айналу уақыты 45 сек., күйдіру температурасы 100°C.



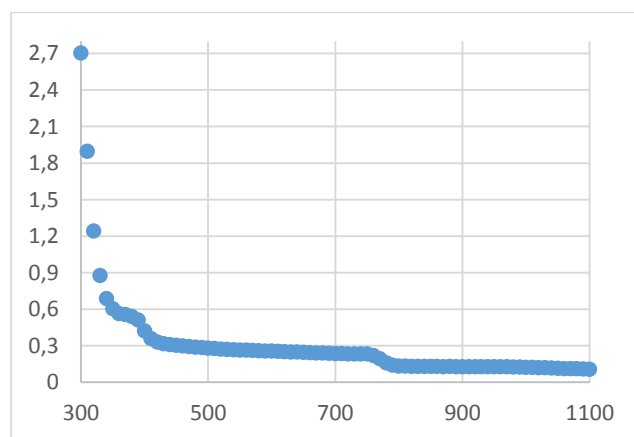
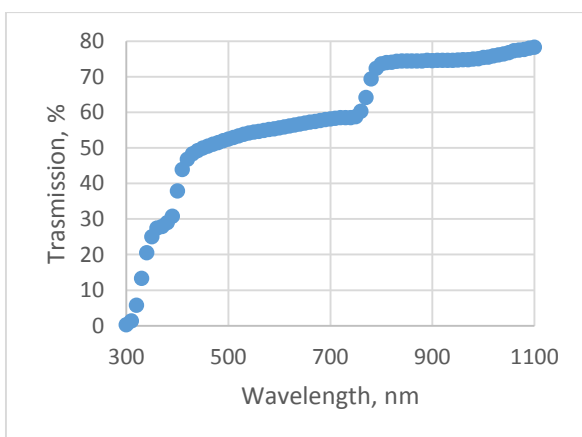


а)

б)

21-сурет. Капсулденбеген перовскит қабыршағының бастапқы (а)-өткізу спектрі, (б)-оптикалық тығыздығы(берілген қисық есептелінген)

21а-суретте өткізу спектрінің толқын ұзындығына тәуелділігі көрсетілген. Түскен сәуленің максималды өткізуі  $T=79,49\%$   $\lambda=1100$  нм толқын ұзындығына, минималды өткізуі  $T=3,17\%$   $\lambda=300$  нм толқын ұзындығына сәйкес келеді. 21б - суретте минималды оптикалық тығыздық  $D=0,099$   $\lambda=1100$  нм толқын ұзындығына, максималды оптикалық тығыздық  $D=1,498$   $\lambda=300$  нм толқын ұзындығына сәйкес келеді.

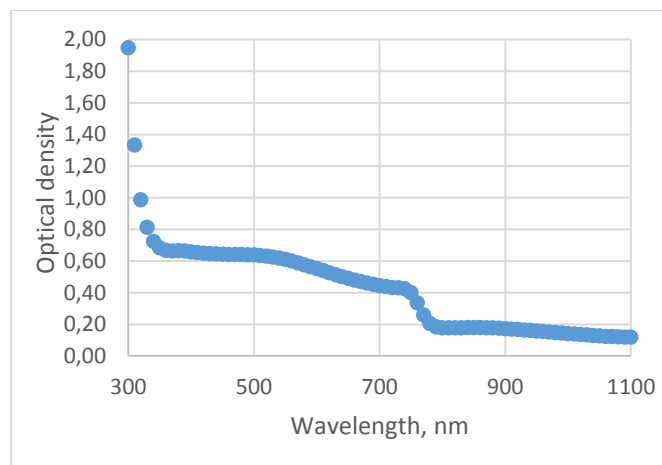
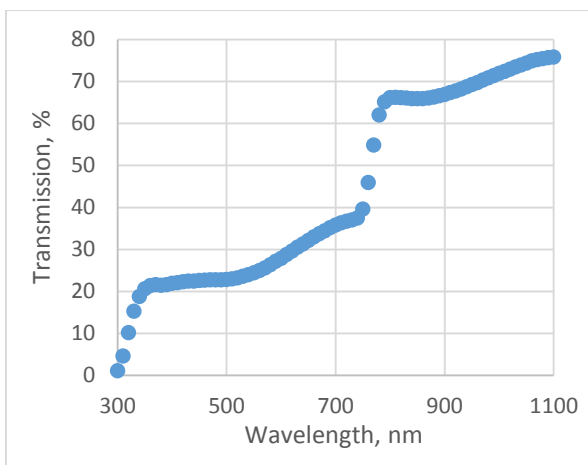


а)

б)

22-сурет. Капсулденген перовскит қабыршағының (а)-өткізу спектрі, (б)-оптикалық тығыздығы(берілген қисық есептелінген)

22а-суретте өткізу спектрінің толқын ұзындығына тәуелділігі көрсетілген. Түскен сәуленің максималды өткізуі  $T=78,31\%$   $\lambda=1100$  нм толқын ұзындығына, минималды өткізуі  $T=0,20\%$   $\lambda=300$  нм толқын ұзындығына сәйкес келеді. 22б- суретте минималды оптикалық тығыздық  $D=0,1061$   $\lambda=1100$  нм толқын ұзындығына, максималды оптикалық тығыздық  $D=2,704$   $\lambda=300$  нм толқын ұзындығына сәйкес келеді.

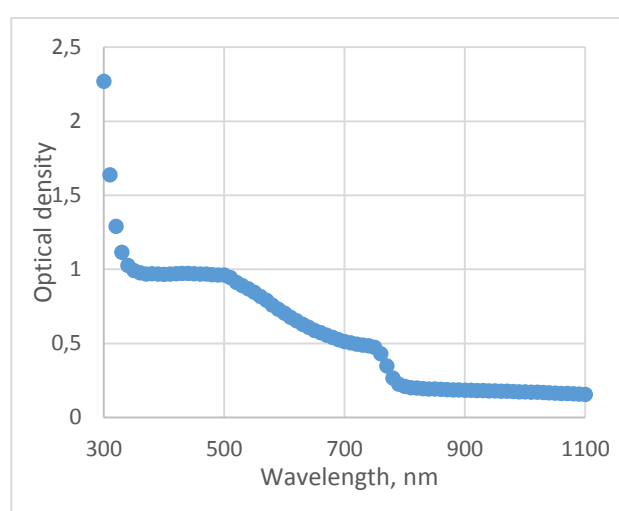
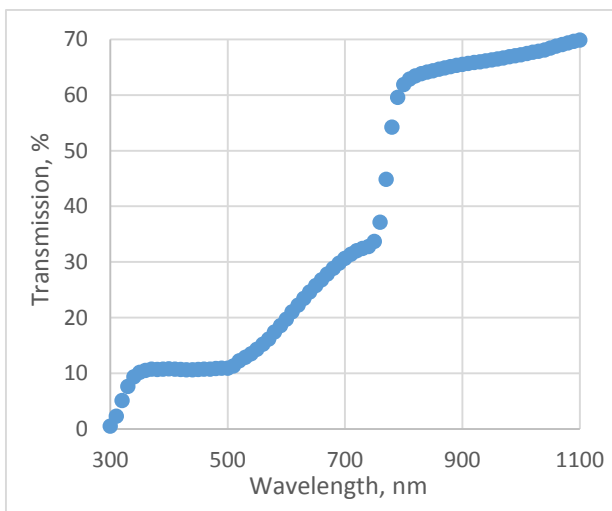


а)

б)

23-сурет. 100 мл этилцетаты қондырылған капсулденбеген перовскит қабыршағының (а)-өткізу спектрі, (б)-оптикалық тығыздығы(берілген қисық есептелінген)

23а-суретте өткізу спектрінің толқын ұзындығына тәуелділігі көрсетілген. Түскен сәуленің максималды өткізуі  $T=76\%$   $\lambda=1100$  нм толқын ұзындығына, минималды өткізуі  $T=1\%$   $\lambda=300$  нм толқын ұзындығына сәйкес келеді. 23б-суретте минималды оптикалық тығыздық  $D=0,12$   $\lambda=1100$  нм толқын ұзындығына, максималды оптикалық тығыздық  $D=1,95$   $\lambda=300$  нм толқын ұзындығына сәйкес келеді.



а)

б)

24-сурет. 400 мл этилацетаты қондырылған капсулденденген перовскит қабыршағының (а)-өткізу спектрі, (б)-оптикалық тығыздығы(берілген қисық есептелінген).

24а-суретте өткізу спектрінің толқын ұзындығына тәуелділігі көрсетілген. Түскен сәуленің максималды өткізуі  $T=70\%$   $\lambda=1100$  нм толқын ұзындығына, минималды өткізуі  $T=1\%$   $\lambda=300$  нм толқын ұзындығына сәйкес келеді. 23б-суретте минималды оптикалық тығыздық  $D=0,155$   $\lambda=1100$  нм толқын ұзындығына сәйкес келеді.

ұзындығына, максималды оптикалық тығыздық  $D=2,269$   $\lambda=300$  нм толқын ұзындығына сәйкес келеді.

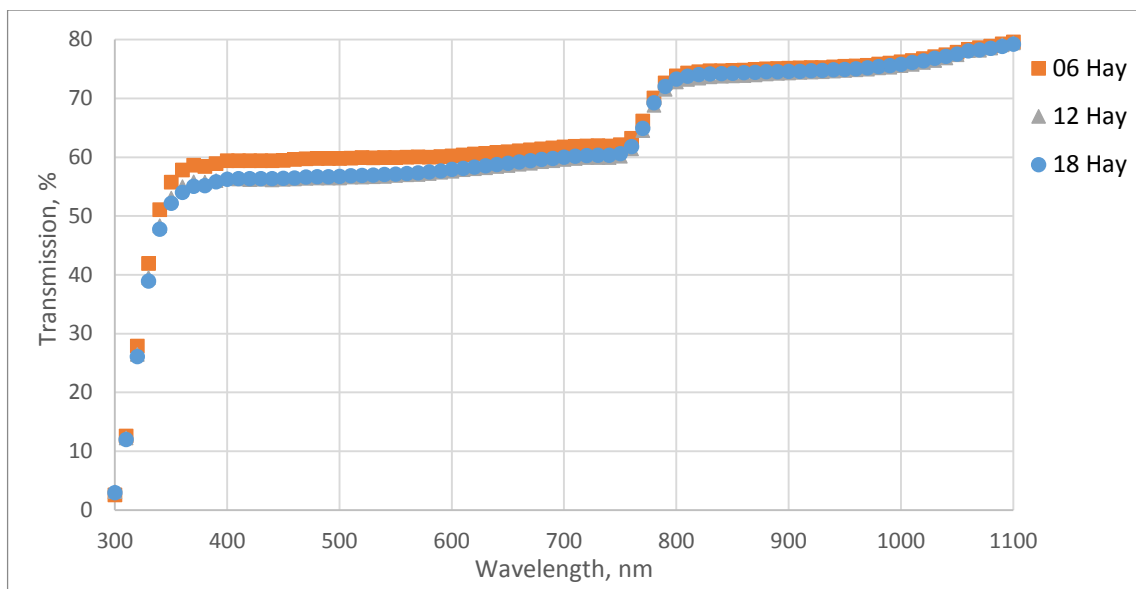
### **3.3 Әртүрлі жағдайдағы перовскит қабыршақтарының деградациядан кейінгі оптикалық қасиеттері**

Қазіргі уақытта перовскитті материалдарды өнеркәсіптік өндіріске енгізгенге бірнеше кедергілер тұр. Атап айтқанда, мұндай күн ұяшықтары нақты пайдалану жағдайларындағы кедергісі тұрақтылығының аз болуы. Ұяшықтардың ең осал компоненті-перовскит материалы, ол ылғалдылыққа, жоғары температураға және ультракүлгін сәулеленуге өте сезімтал. Осы жұмыстың басты мақсаты да осы перовскитті материалдың қандай факторлардың әсерінен деградацияға ұшырап, тұрақтылығы төмедеуін анықтау.

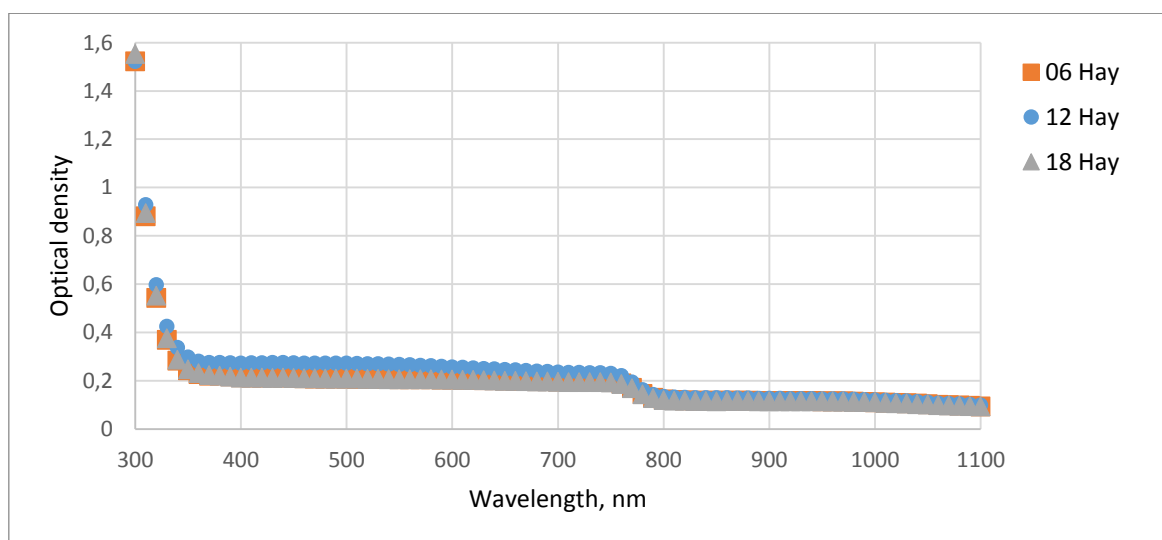
Перовскит қабыршақтарының деградациясын анықтау үшін үлгілер әртүрлі факторлар әсер ететін, яғни жарықтың, атмосфераның, жарық және атмосфераның, жарық та, атмосфера да әсер етпейтін факторлары қарастырылды және үлгілер сол факторлар әсер ететін орындарға орналастырылды. Уақыт аралалығында үлгілердің оптикалық қасиеттері бақыланды. Деградация процесіне қандай факторлардың әсері болғанын келесі қисықтардан байқауға болады.

#### **3.3.1 Атмосфераның перовскит қабыршағының оптикалық сипаттамаларына әсерін зерттеу**

25-суреттен байқап отырғанымыздай атмосфераның әсерінен уақыт аралығындағы (а)-өткізу спектрінің, (б)-оптикалық тығыздығының өзгеріс күйін көре аламыз. Бірден өлшенген және соңғы өлшенген өлшеу нәтижелерінде айтарлықтай өзгеріс жоқ. Демек атмосфераның перовскитті қабыршақтардың оптикалық қасиеттерін өзгеріске ұшыратпайды, бұл жағдай қабыршақ деградацияға ұшырамайды деп қорытындылай аламыз.



a)

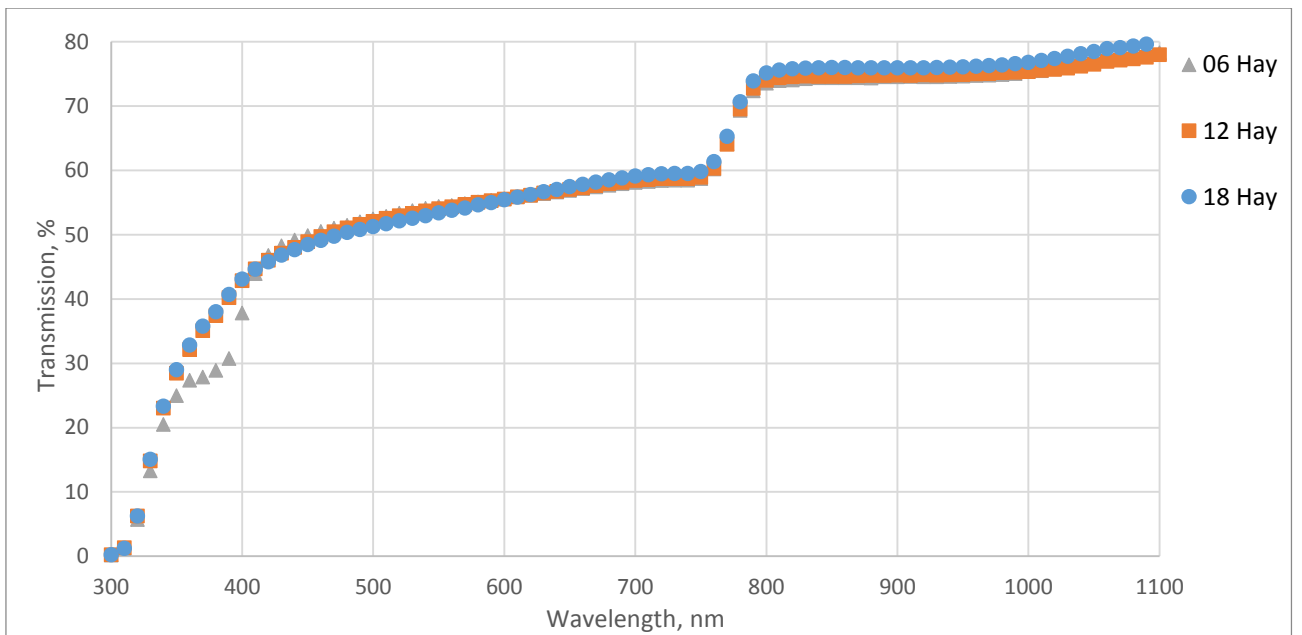


б)

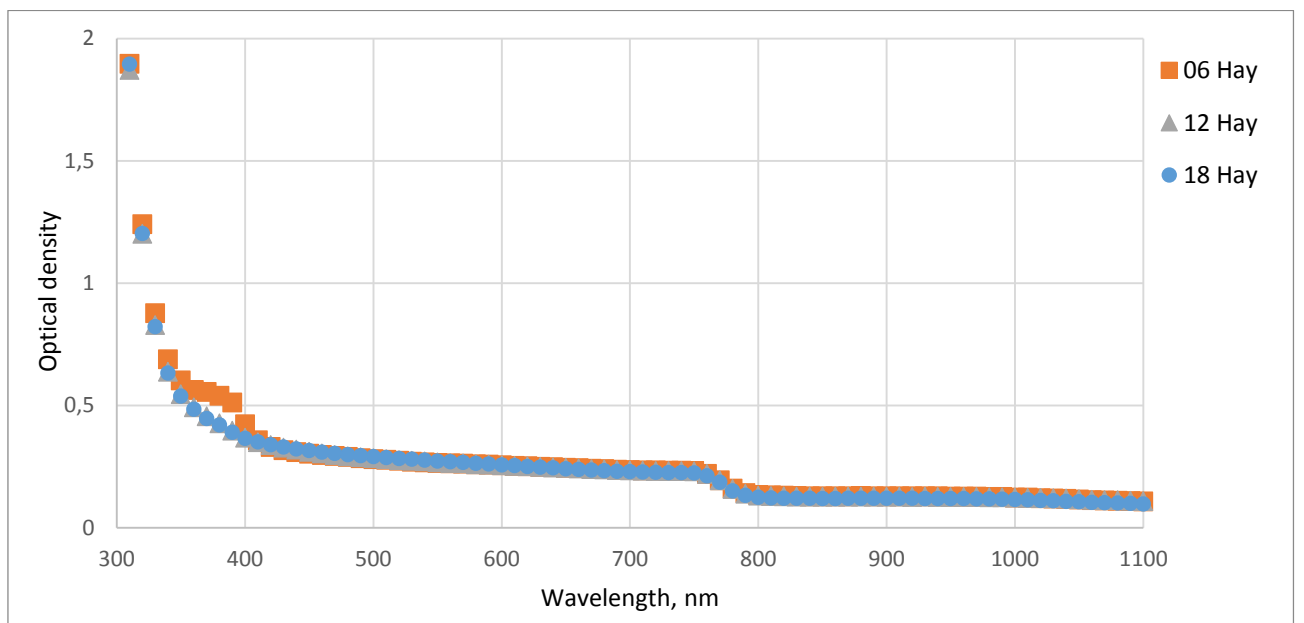
25-сурет. Атмосфераның перовскит қабыршығына уақыт аралығында әсер етуі, (а)-өткізу спектрі, (б)-оптикалық тығыздығы(берілген қисық есептелінген)

### 3.3.2 Жарықтың перовскит қабыршағының оптикалық сипаттамаларына әсерін зерттеу

26-суреттен байқап отырғанымыздай жарықтың әсерінен уақыт аралығындағы (а)-өткізу спектрінің , (б)-оптикалық тығыздығының өзгеріс күйін көре аламыз. Бірден өлшенген және соңғы өлшенген өлшеу нәтижелерінде айтарлықтай өзгеріс жоқ. Демек жарықтың перовскитті қабыршақтардың оптикалық қасиеттерін өзгеріске ұшыратпайды, бұл жағдай қабыршақ деградацияға ұшырамайды деп қорытындылай аламыз.



a)



б)

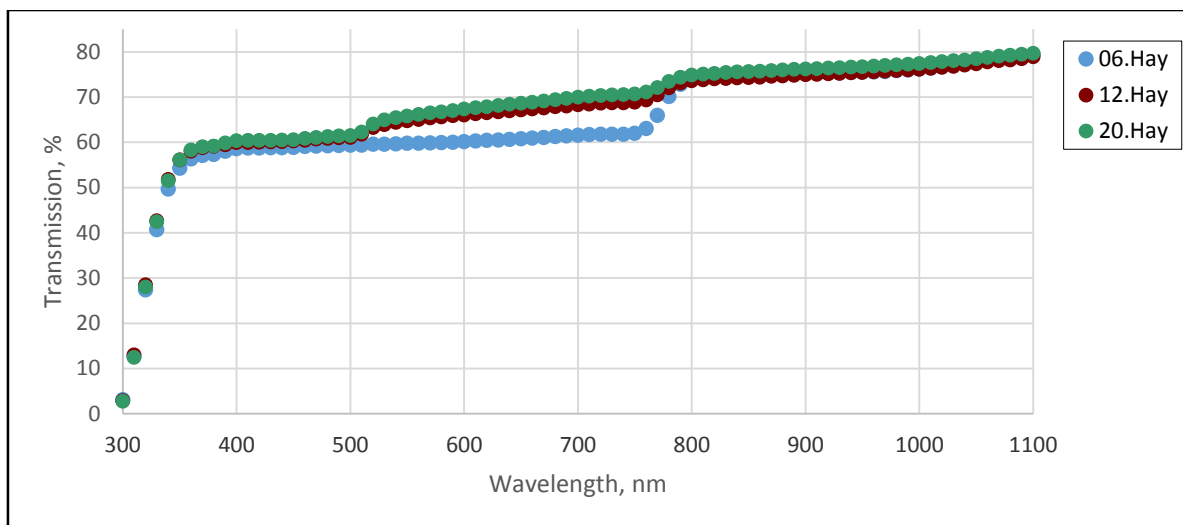
26-сурет. Жарықтың перовскит қабыршағына уақыт аралығындағы өзгерісі, (а)-өткізу спектрі, (б)-оптикалық тығыздығы(берілген қисық есептелінген)

### 3.3.3 Жарық және атмосфераның перовскит қабыршағының оптикалық сипаттамаларына әсерін зерттеу

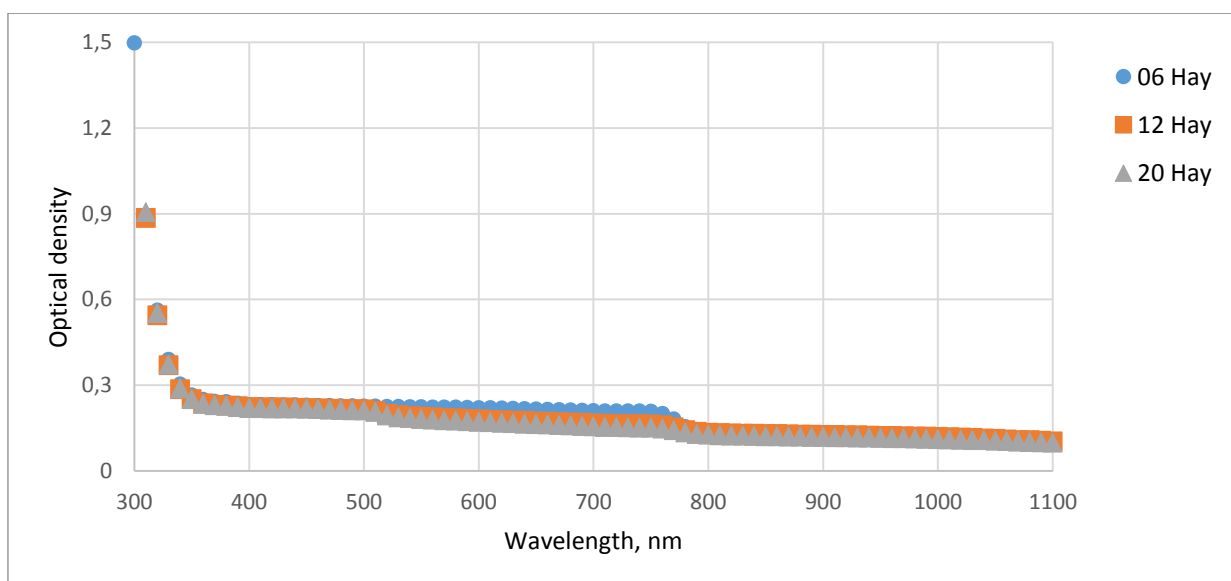
27-суреттен байқап отырғанымыздай бірден екі фактордың әсері: жарық және атмосфераның әсерінен уақыт аралығындағы (а)-өткізу спектрінің, (б)-оптикалық тығыздығының өзгеріс күйін көре аламыз. Бірден өлшенген және соңғы өлшенген өлшеу нәтижелерінде айтарлықтай өзгеріс бар. Демек бірден



екі фактордың әсер етуі перовскитті қабыршақтардың оптикалық қасиеттерін өзгеріске қшыратады, бұл жағдай қабыршақ деградацияға ұшырады деп қорытындылай аламыз.



a)



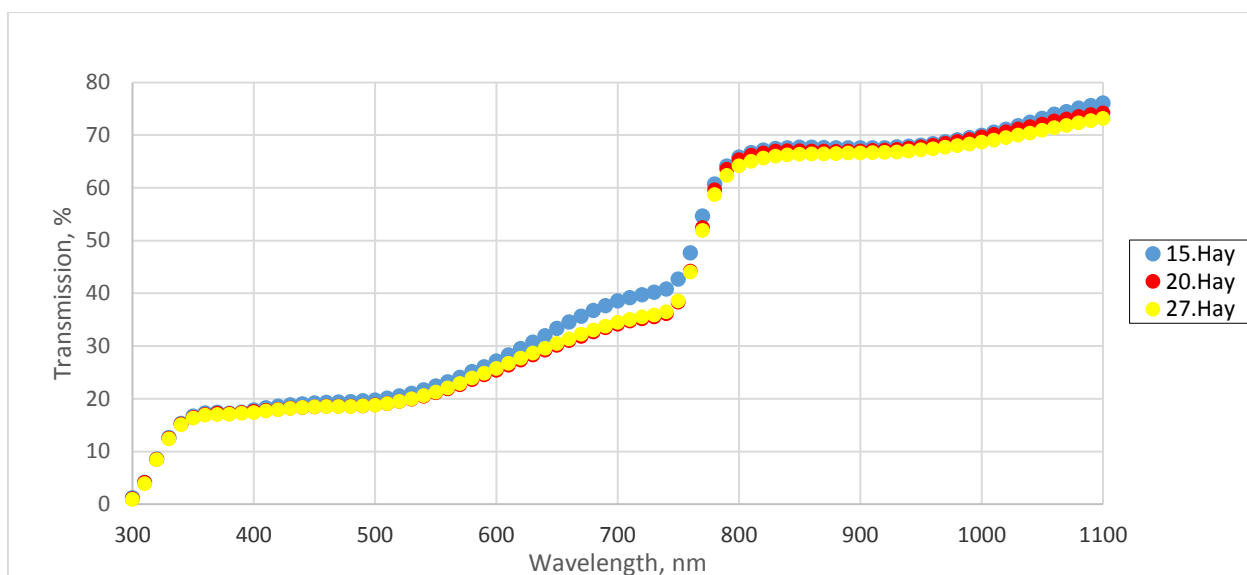
б)

27-сурет. Жарық пен атмосфераның перовскит қабыршағына әсер етуі, (а)-өткізу спектрі, (б)-оптикалық тығыздығы(берілген қисық есептелінген)

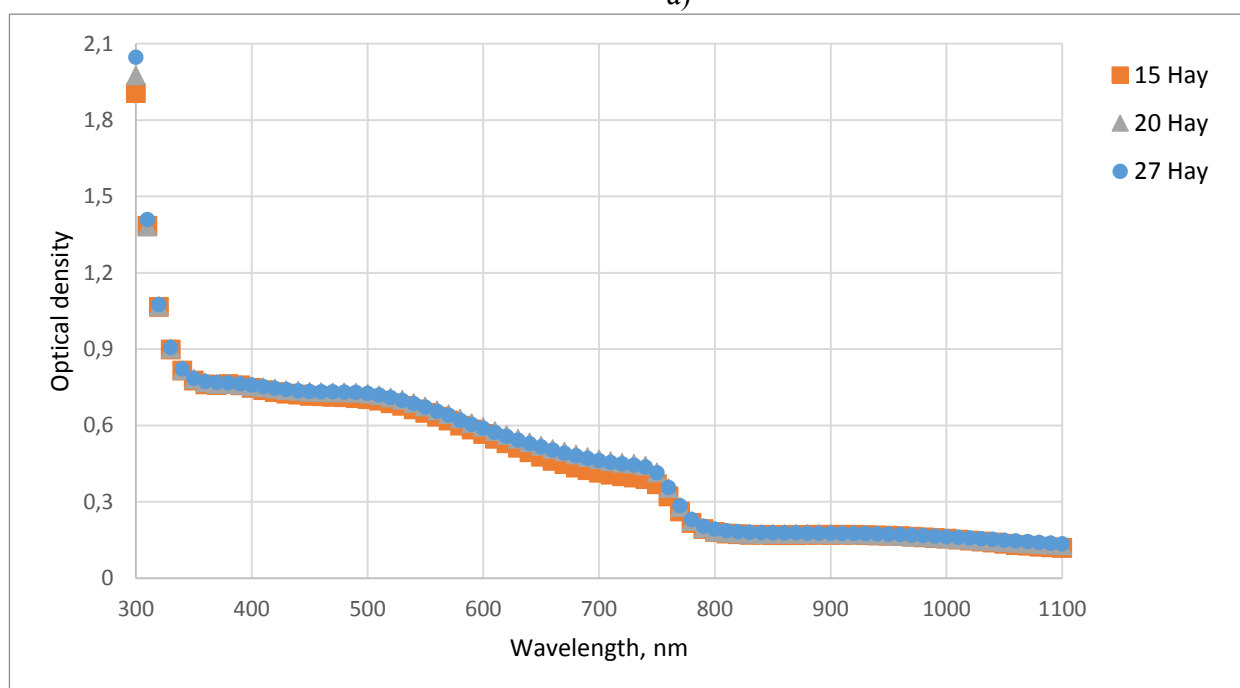
### 3.3.4 Атмосфераның перовскит/этилацетат қабыршағының оптикалық сипаттамаларына әсерін зерттеу

28-суреттен байқап отырғанымыздай атмосфераның әсерінен уақыт аралығындағы (а)-өткізу спектрінің , (б)-оптикалық тығыздығының өзгеріс күйін көре аламыз. Бірден өлшенген және соңғы өлшенген өлшеу нәтижелерінде айтарлықтай өзгеріс жоқ. Демек атмосфераның перовскит

қабыршақтарының оптикалық қасиеттерін өзгеріске ұшыратпайды, бұл жағдай қабыршақ деградацияға ұшырамайды деп қорытындылай аламыз.



a)



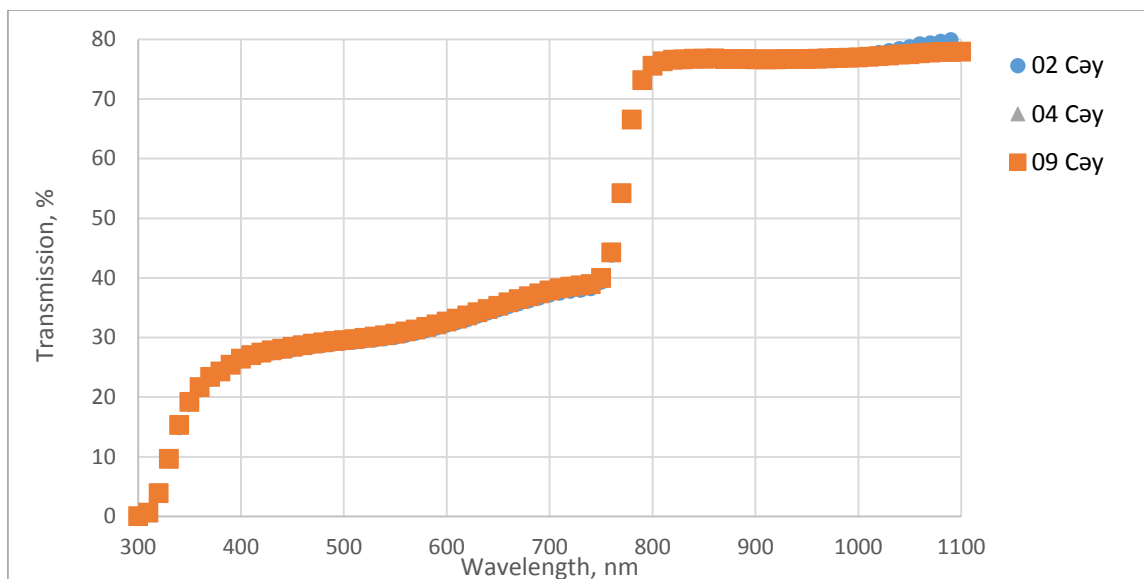
б)

28-сурет. Атмосфераның перовскит/этилацетат қабыршағына әсері, (а)-өткізу спектрі, (б)-оптикалық тығыздығы(берілген қисық есептелінген)

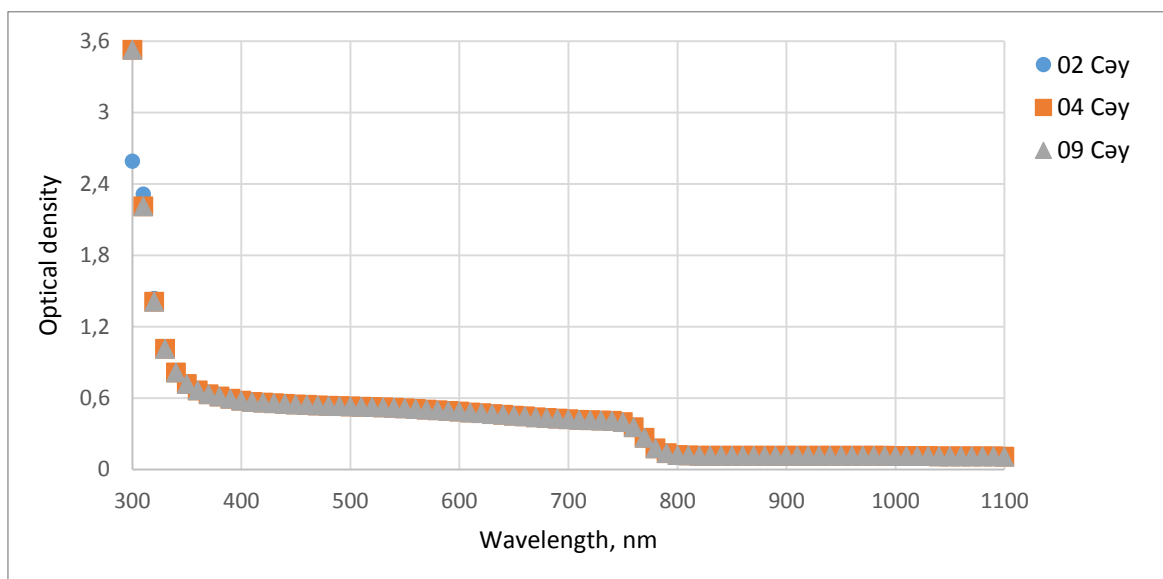
### 3.3.5 Жарықтың перовскит/этилацетат қабыршағының оптикалық сипаттамаларына әсерін зерттеу

29-суреттен байқап отырғанымыздай жарықтың әсерінен уақыт аралығындағы (а)-өткізу спектрінің , (б)-оптикалық тығыздығының өзгеріс күйін көре аламыз. Бірден өлшенген және соңғы өлшенген өлшеу

нәтижелерінде айтарлықтай өзгеріс жоқ. Демек жарықтың перовскитті қабыршақтардың оптикалық қасиеттерін өзгеріске ұшыратпайды, бұл жағдай қабыршақ деградацияға ұшырамайды деп қорытындылай аламыз.



а)



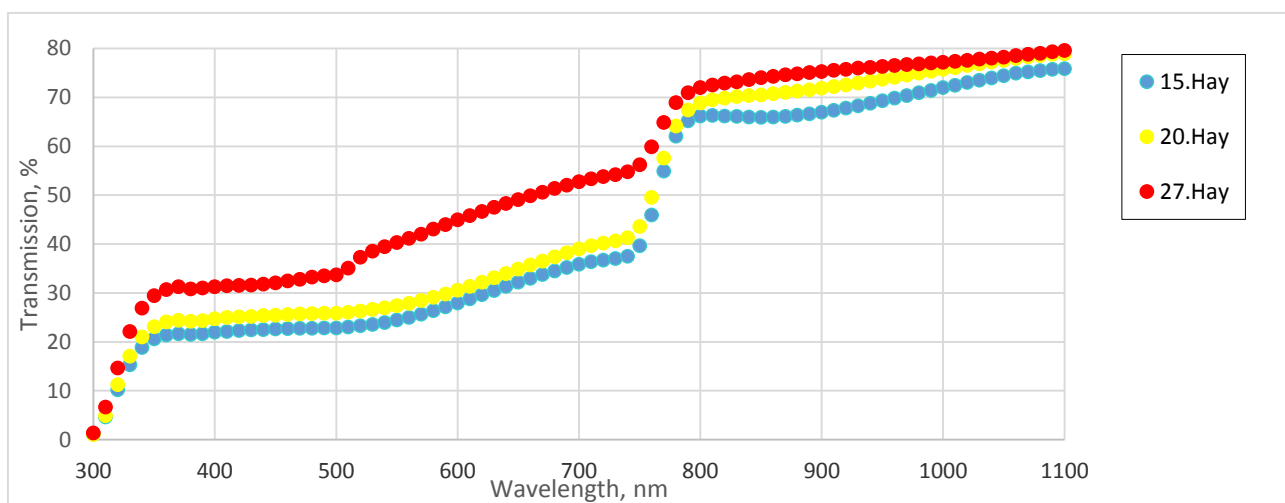
б)

29-сурет. Жарықтың перовскит/этилацетат қабыршағына әсері, (а)-өткізу спектрі, (б)-оптикалық тығыздығы(берілген қисық есептелінген)

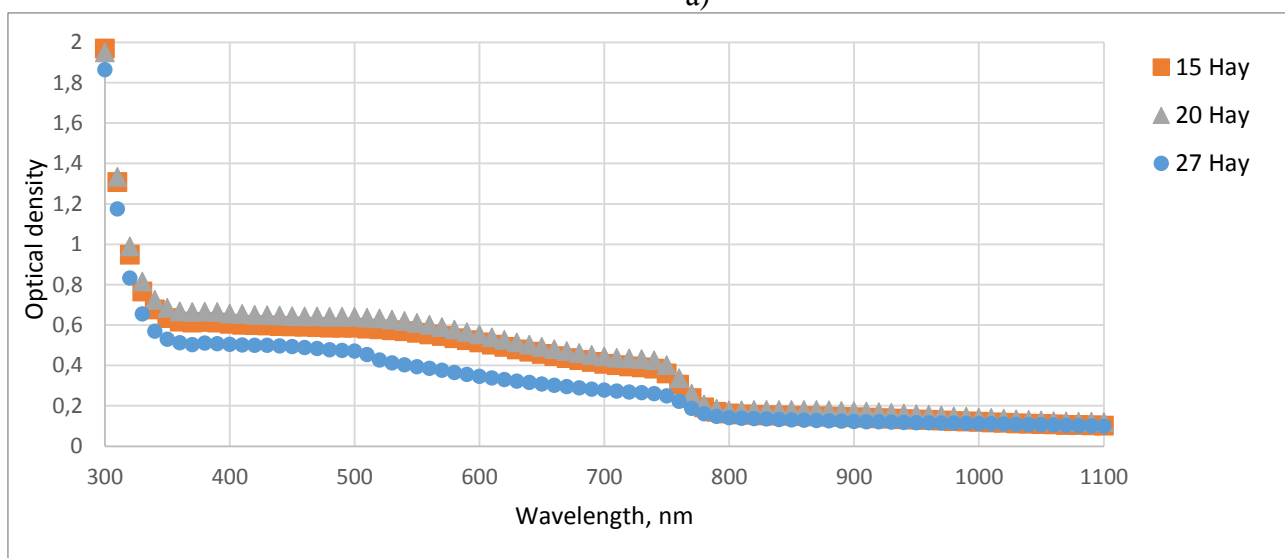
### 3.3.6 Жарық және атмосфераның перовскит/этилацетат қабыршағының оптикалық сипаттамаларына әсерін зерттеу

30-суреттен байқап отырғанымыздай бірден екі фактордың әсері: жарық және атмосфераның әсерінен уақыт аралығындағы (а)-өткізу спектрінің, (б)-оптикалық тығыздығының өзгеріс күйін көре аламыз. Бірден өлшенген және

соңғы өлшенген өлшеу нәтижелерінде айтарлықтай өзгеріс бар. Демек бірден екі фактордың әсер етуі перовскитті қабыршақтардың оптикалық қасиеттерін өзгеріске қшыратады, бұл жағдай қабыршақ деградацияға ұшырады деп қорытындылай аламыз.



a)

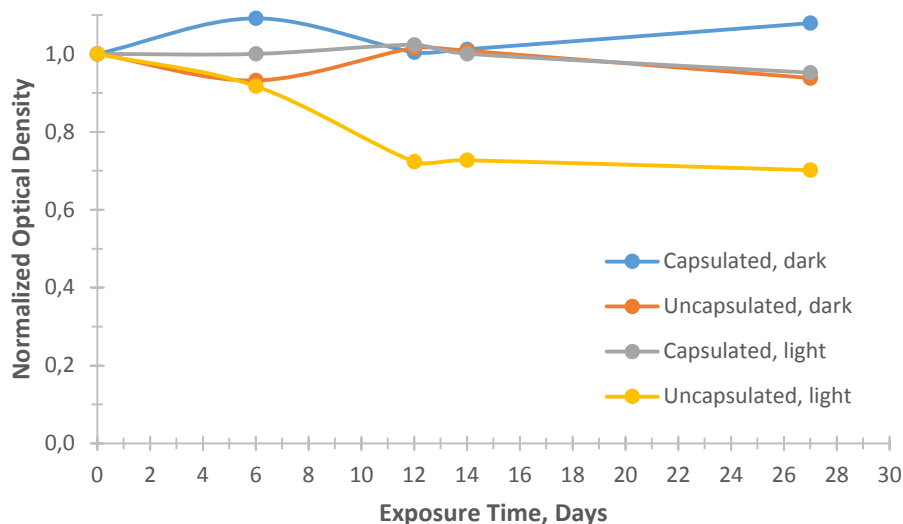


б)

30-сурет. Жарықпен атмосфераның перовскит-этилацетат қабыршағына әсері, (а)-өткізу спектрі, (б)-оптикалық тығыздығы(берілген қисық есептелінген)

#### 4. Нәтижелерді талқылау

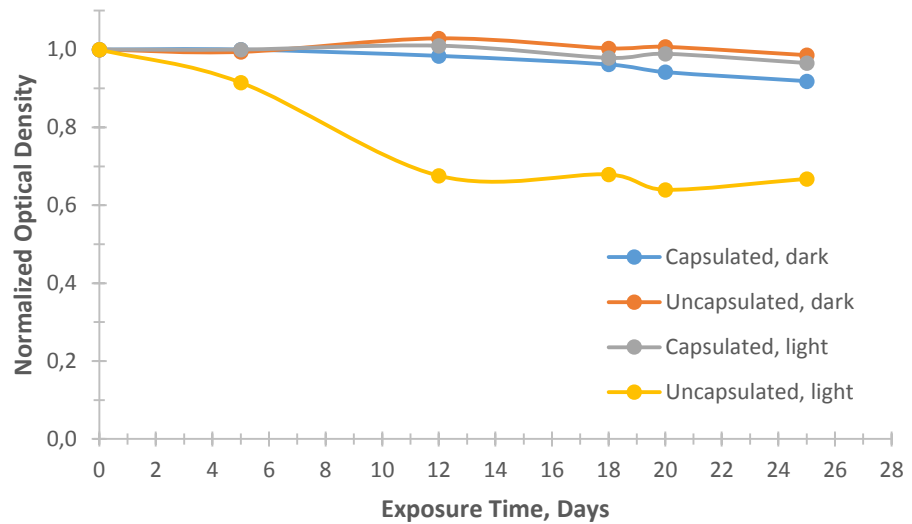
Эксперименттік жұмыста перовскитті қабықшалардың қандай факторлар әсерінен тұрақсыздығын жоғалтатынын бақыладық. Келесі суреттерде уақыт аралығында оптикалық тығыздықты қаншалықты өзгергенін және қандай факторлар әсерінен екенін көре аламыз.



31-сурет. Әр түрлі жағдайдағы перовскит қабыршақтарының  $\lambda=520\text{nm}$ -дегі оптикалық тығыздығының уақытқа тәуелді өзгеруі

31-суретте көрсетілгендей перовскитті қабыршақтардың уақыт аралығында оптикалық тығыздығының қалай өзгергенін көре аламыз. Перовскитті қабыршақтың оптикалық қасиеті атмосфера әсер етпеген жағдайда көп өзінің қасиетін жоғалтпайтындығын көрсетеді. Перовскитті қабыршақтың бірден екі фактор:жарықпен атмосфера әсер еткенде үлкен өзгеріске ұшырайды, яғни оптикалық қасиеті уақыт өте келе жоғала бастайды.





32-Сурет. Әр түрлі жағдайдағы перовскит/этилацетат қабыршықтарының  $\lambda=520\text{nm}$ -дегі оптикалық тығыздығының уақытқа тәуелді өзгеруі

32-суретте көрсетілгендей перовскит/этилацетат қабыршақтардың уақыт аралығында оптикалық тығыздығының қалай өзгергенін көре аламыз. Перовскит/этилацетат қабыршақтың оптикалық қасиеті атмосфера және тек жарық әсер еткен жағдайда көп өзінің қасиетін жоғалтпайтындығын көрсетеді. Перовскит/этилацетат қабыршақтың бірден екі фактор:жарықпен атмосфера және тек жарық әсер еткенде үлкен өзгеріске ұшырайды, яғни оптикалық қасиеті уақыт өте келе жоғала бастайды.

Демек, перовскитті қабыршақтардың оптикалық қасиеттері бірден екі фактор: жарық және атмосфера әсер еткенде деградацияға ұшырайтындығымен қорытындылай аламыз. Перовскитті қабыршақтардың деградацияға ұшырауын супероксид теориясымен ұштастырған жөн.

## ҚОРЫТЫНДЫ

Жұмыс дегдарадияға төзімді құрылымы бар гибридті органика-бейорганиалық перовскитті қалыптастыру әдістерін зерттеуге және әзірлеуге арнаған.

Жұмысты толықтай түсіну үшін фотовольтаикада қолданылатын ГОБП алудың жаңа әдістеріне әдеби шолу көрсетілді. Жалпы әдеби шолуда күн батареяларының даму тарихы, ФЭТ тобын, жұқа қабыршақтарды қондырудың әдістерін және перовскитті материалдарда деградация процесінің теориялық мәндерін көре аламыз.

Гибридті органика-бейорганикалық перовскиттер құрылымының деградация процесінің ықтимал механизмі сипатталған және осы мәселелерді шешудің ықтимал жолдары қарастырылған.

Эксперименттік жұмыста перовскит қабыршағы, перовскит қабыршағына қондырылған этилацетат қабыршақтары дайындалынды.

Фотовольтаикада қолданылатын перовскитті қабыршақтар алынды. Сол қабыршақтарға әртүрлі фактордың әсерін уақыт аралығында бақыладық. Нәтижесінде перовскит қабыршақтарының бірден екі фактор: жарық және атмосфера факторлары әсер еткенде өзінің құрылымын өзгертетінің байқадық. Бұл қорытындыны супероксид теориясымен байланыстарған жөн.

## ПАЙДАЛАНЫЛГАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1 Эволюция солнечной батареи от Архимеда до наших дней [Электронный ресурс]. // Издательский дом «Вестник промышленности» URL: <http://www.solarbat.info/istoria-razvitia-solnechnoi-energetiki>

2 Гладышев П.П., Юшанхай В.Ю., Сюракшина Л.А. Гибридные органо-неорганические перовскитные структуры и фотоэлектрические преобразователи на их основе: физические и химические проблемы. // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения. (Под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Ключева). - Иваново: Иван. Гос. ун-т, 2015. - 676 с., с. 426 - 556.

3 Tom Green «Can Solar See the Light with Perovskite?», April 4, 2017. [Электронный ресурс] // Renewable EnergyWorld: <http://www.renewableenergyworld.com/articles/2017/04/can-solar-see-the-light-with-perovskite.html>

4 Gao P., Gratzel M., Nazeeruddin M.K. Organohalide Lead Perovskite for Photovoltaic Applications. //Energy & Environmental Science. 2014. V.7. P.2448

5 Giannelis E. P. Polymer layered silicate nanocomposites. // Adv. Mater. 1996. V.8. P.29–35.

6 Eperon G. E., Burlakov V. M., Docampo P., Snaith H. J. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. // Advanced Functional Materials 24. 2014. V.1. P.151–157.

7 Im J.-H., Kim H.-S., Park N.-G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . // APL Materials. 2014. V.2 id.081510.

8 Liu M., M. Johnston B., Snaith H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. // Nature. 2013. V.501. P.395–398.

9 Ono L., Wang S., Kato Y., Raga S. R., Qi Y. Temperature-dependent hysteresis effects in perovskite-based solar cells. // Energy Environ. Sci. 2014. V.7. P.3989-3993

10 Chen Y., Chen T., Dai L. Layer-by-layer growth of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3-x\text{Cl}_x$  for highly efficient planar heterojunction perovskite solar cells. // Adv. Mater. 2015. V.27. P.1053–1059.

11 Zhao Y., Zhu K. Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications. // Chem. Soc. Rev. 2016. V.45. P.655-689.

12 Zhang W., Saliba M., Moore D. T., Pathak S. K., Horantner M. T., Stergiopoulos T., Stranks S. D., Eperon G. E., Alexander-Webber J. A., Abate A., Sadhanala A., Yao S., Chen Y., Friend R. H., Estroff L., Wiesner A. U., Snaith H. J. Ultrasmooth organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells. // *Nat. Commun.* 2015. V.6. P.6142.

13 Jeon N. J., Noh J. H., Kim Y. C., Yang W. S., Ryu S., Seok S. I. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. // *Nat. Mater.* 2014. V.13. P.897–903.

14 Wu Y., Islam A., Yang X., Qin C., Liu J., Zhang K., Peng W., Han L. Highly efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells via a low temperature solution process. // *Energy Environ. Sci.* 2014. V.7. P.2934–2938.

15 Miyasaka T., Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Am.J. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. // *Chem. Soc.* 2009. V.131. P.6050–6051.

16 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. V.3. P.4088–4093.

17 Kim H.-S., Im S. H., Park N.-G. Influence of the synthetic procedures on the structural and optical properties of mixed-halide (Br, I) perovskite films. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V.118. P.5615–5625.

18 Seo J. W., Park S., Kim Y. C., Jeon N. J., Noh J. H., Yoon S. C., Seok S. I. Fabrication of metal-oxide-free  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells processed at low temperature. // *Energy Environ. Sci.* 2014. V.7. P.2642–2646.

19 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. V.338. P.643–647.

20 Eperon G. E., Burlakov V. M., Docampo P., Goriely A., Snaith H. J. Planar heterojunction perovskite solar cells with superior reproducibility. // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V.24. P.151–157.

21 Saliba M., Tan K. W., Sai H., Moore D. T., Scott T., Zhang W., Estroff L. A., Wiesner U., Snaith H. J. Influence of thermal processing protocol upon the crystallization and photovoltaic performance of organic–inorganic lead trihalide perovskites. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V.118. P.17171–17177.

22 Dualeh A., Tetreault N., Moehl T., Gao P., Nazeeruddin M. K., Gratzel M. Effect of annealing temperature on film morphology of organic–inorganic hybrid perovskite solid-state solar cells. // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V.24. P.3250–3258.

23 Yu H., Wang F., Xie F., Li W., Chen J., Zhao N. The role of chlorine in the formation process of «CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>» perovskite. // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V.24. P.7102–7108.

24 Zhou H., Chen Q., Li G., Luo S., Song T.-B., Duan H.-S., Hong Z., You J., Liu Y., Yang Y. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. // *Science.* 2014. V.345. P.542–546.

25 You J., Yang Y., Hong Z., Song T.-B., Meng L., Liu Y., Jiang C., Zhou H., Chang W.-H., Li G., Yang Y. Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V.105. P.183902.

26 Liang P.-W., Liao C.-Y., Chueh C.-C., Zuo F., Williams S. T., Xin X.-K., Lin J., Jen A. K. Additive enhanced crystallization of solution-processed perovskite for highly efficient planar-heterojunction solar cells. // *Adv. Mater.* 2014. V.26. P.3748–3754.

27 Chueh C.-C., Liao C.-Y., Zuo F., Williams S. T., Liang P.-W., Jen A. K. The roles of alkyl halide additives in enhancing perovskite solar cell performance. // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V.3. P.9058–9062.

28 Aldibaja F. K., Badia L., Mas-Marza E., Sanchez R. S., Barea E. M., Mora-Sero I. Effect of different lead precursors on perovskite solar cell performance and stability. // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V.3. P.9194–9200.

29 Forgacs D., Sessolo M., Bolink H. J. Lead acetate precursor based p-i-n perovskite solar cells with enhanced reproducibility and low hysteresis. // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V.3. P.14121–14125.

30 Шамин А. А., Ракша С. В., Кондрашин В. И., Печерская Р. М. Солнечные ячейки на основе перовскитов // *Молодой ученый.* — 2015. — №4. — С. 286-289.

31 Деградация // Электронная версия:  
<https://ru.wikipedia.org/wiki/Деградация>

32 Jafarzadeh F., Javadpour S., Shariat M.H. Fabrication and Investigation of a New Highly Humidity Stable Nanocrystalline Perovskite, Tetramethylammonium Lead Triiodide Be Used in Solar Cells. // *Ceramics International.* 2017. Author's Accepted Manuscript

33 Sun Y., Wu Y., Fang X., Xu L., Ma Z., Lu Y., Zhang W., Yu Q., Yuan N., Ding J. Halogen versus Pseudo-Halogen Induced Perovskite for Planar Heterojunction Solar Cells: Some New Physical Insights. // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V.5. P.1374-1379.



