АҢДАТПА

философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін диссертациялар
6D071000-Материалтану және жаңа материалдар технологиясы
Секербаев Қайролла Секербаевич «**Кремний мен органометалдық перовскиттер негізіндегі жартылайөткізгіш құрылымдардың оптоэлектрондық қасиеттері**» тақырыбында

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Жасалынған жұмыс наноқұрылымды кремний қабаттарының оптоэлектрондық қасиеттерін және органометалды галоидты перовскиттер мен олардың негізіндегі гетероқұрылымдарды зерттеуге арналған.

Өзектілігі. Қазіргі уақытта жартылай өткізгіш наноқұрылымдар негізінде әртүрлі жаңа материалдарды алуға және зерттеуге, соның ішінде микро- және оптоэлектрониканың негізгі материал ретінде қала беретін кремнийге көп көңіл бөлініп отыр. Наноқұрылымдарды зерттеудің негізгі фундаменталдық себептерінің бірі, олардың физикалық қасиеттері, мысалы кванттық өлшемдік эффект салдарынан зараяд тасымалдаушылар мен фонондар үшін туындалуы болып табылды. Олар фотоникада, сенсорикада, термоэлектрикада, фотовольтаикада және биомедицинада қолдану үшін өзінің келешек перспективасын көрсетті.

Соңғы он жылда жоғары тиімді күн элементтерін, сондай-ақ қымбат емес төменгі температурада жұқа қабықшалы технологиялардың көмегімен өндірілетін, келесі ұрпақтың электролюминесценттік және лазерлік құрылымдарын құру үшін ерекшілігі зор металл-галоидты перовскиттерді зерттеулерде үлкен белсенділігін анғартты. Соңғы он жылда металл-голоидтық перовскиттерді зерттеуде олардан перспективалы жоғарғы эффективтік күн элементтерін құрастыру үшін үлкен белсенділік байқалытуда, жәнеде келешек ұрпақтың люминесценттік әрі лазерлік құрылымдары болып табылады. Сонымен қатар, металл-голоидтік перовскиттер төменгі шектік күшейткішті, жарық генерациясын және де эффективтілігі 12%-тен жоғары жарық шығру диодтарының электролюминесценцияларын іске асыратын өте жақсы материал болып шықты. Алайда, соңғы бірнеше жылда перовскиттер негізінде фотовольттық және жарық шығаратын құрылғылардың тиімділігін арттыруда қол жеткізілген өте жылдам прогреске қарамастан, осындай нәтижелерге әкелетін іргелі фотофизикалық процестерді түсінуге өте пайдалы бола бастады. Мұндай жағдай перовскитте зарядтың фотогенерленетін тасымалдағыштары диффузия, ұсақ ұстағыштармен басып алу және олардан босату сияқты бір және сол уақыт шкаласында өтетін бірқатар күрделі процестерге, терең ұстағыштардағы үздіксіз рекомбинация, көлемде сәулелендіру рекомбинация, үстіңгі қабаттағы үздіксіз рекомбинация сияқты тұтас қатарда қатысады. Практикалық тұрғыдан алғанда, тандемді күн элементтерін құру үшін кристалды кремний негізіндегі құрылымдармен үйлесімде металл-галоидты перовскиттерді пайдалану ерекше өзекті болып табылады,олардың тиімділігі перовскиттер негізінде бір қабатты элементтер үшін де, кристалды

кремний негізіндегі ең үздік элементтер үшін де асып түседі және қазірдің өзінде 32,8%- ға жетті.

Жұмыстың мақсаты анизотропты кремний наноқұрылымдар қабаттарының оптикалық және фотоэлектрлік қасиеттерін және кремний төсеніштерінде органометалды перовскиттерді қалыптастырудағы заңдылықтарды анықтау болып табылады.

Зерттеу міндеттері. Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

– зарядтың еркін тасымалдаушылары бар анизотропты наноқұрылымды кремний қабықшаларының теориялық және эксперименттік оптикалық қасиеттерін зерттеу;

– ерітінділерден тұндыру әдістерімен органометалл перовскит пленкасын алу және олардың оптикалық қасиеттерін зерттеу;

– монокристалды және наноқұрылымды кремнийден төсеніштерге тұндырылған органометалды перовскит үлгілерін алу және олардың оптоэлектрондық қасиеттерін зерттеу.

– диэлектрлік және жартылай өткізгіштік төсеніштердің перовскитті қабықшасында фотогенерацияланған тепе-теңсіздік заряд тасымалдаушылардың бөліну және рекомбинациялық үрдістерін зерттеу.

Зерттеу объектісі наноқұрылымды кремний және органометалды перовскит негізіндегі жартылай өткізгіш қабаттар болып табылады.

Зерттеу пәні органометалды перовскиттердің, кремнийлі наноқұрылымдардың және олардың гибридтерінің құрылымдық, оптикалық және электрлік қасиеттері болып табылады.

Зерттеу әдістері. Қарастырылған үлгілердің эксперменталдық зертеулердің қасиеттерін электрондық микроскопия, рентгенқұрылымдық анализ, шағылысу коэффицентерінің спектроскопиялық анализ, жарық өткізгіш және фотолюминесценция, фототоктың кинетикалық анализі жәнеде вольтамперлік және спектралдық сипаттамаларын өлшеу әдістерін қолдану арқылы іске асырылды.

Қорғауға шығарылатын негізгі тұжырымдар

1. Кремний наноқұрылымдардың ансамбльдері үшін спектрдің инфрақызыл диапазонындағы оптикалық қасиеттердің анизотропиясы олардың элементтерін құрайтын форманың анизотропиясымен және олардың талданатын тиімді ортаны толтыру факторымен, олардағы зарядтың бос тасығыштарының концентрациясымен анықталады, 200–ден 1000 $см^{-1}$-ге дейінгі аумақта екісәулелік және дихроизм үшін түзілетін кремний нанониталарының қабаттарында кристалды кремнийді химиялық және электрохимиялық өңдеу әдістерімен қалыптасатын, ретті зарядтың бос тасығыштарының концентрациясы мен кристалды кремнийді кремнийдің химиялық және электрохимиялық өңдеу әдістерімен қалыптасатын 10^{19} $см^{-3}$.

2. Қорғасын йодид-бромидімен метил-аммоний қосындыларының негізіндегі органометалды перовскиттердің жұтылуы шеткі Ванье-Мотт экситондарының моделі шеңберінде жақсы сипатталады, олар үшін байланыс

энергиясы бром үлесінің өсуімен күшейетін қосылыстың иондылық деңгейінің ұлғаюымен өседі.

3. Гибридті құрылымдарда кристалды кремний мен кремний нанонителерінен жасалған төсеніштерге ерітінділерден салынған органометалды перовскиттер қабаттары негізінде, перовскитті қабатта қалыптасатын электр өрісі экситонды жолақтың максимумының жылжуына алып келіп, оның фотолюминесцентті қасиеттеріне және құрылымдағы зарядтың қозғалуына әсер етеді, бұл фототок пен қоса берілген ығысу кернеуінен фотолюминесценциясына байланысты көрінеді.

4. Вакуумда тозаңдаумен алынған органометалды перовскиттердің қабаттарын импульсті лазерлік қозудан кейін фотолюминесценция қарқындылығы құлдырауының кинетиктері фототүсірілімді заряд тасығыштардың амбиполярлы диффузиясының коэффициентіне, сондай-ақ қабаттардың бетіндегі және перовскит пленкасы мен төсенішінің арасындағы шекарадағы ақаулардың концентрациясына байланысты, бұл диффузия және зарядтың теңсіз тасығыштарының рекомбинациясы үшін кинетикалық теңдеулердің негізінде теориялық модельмен жақсы сипатталатын болады.

Зерттеудің жаңалығы

1. Алғаш рет теориялық және эксперименталдық түрде анықталған, зарядтың еркін тасымалдаушылары бар наноқұрылымды кремний қабаттардың дихроизм шамасы спектрдің инфрақызыл аймағында монотонды емес спектралды тәуелділікке ие болуы мүмкін.

2. Қорғасын йодид-бромидімен метил-аммоний қосылыстары негізіндегі органометалл перовскиттердің жұтылу спектрлерінің шектерін теориялық талдау алғаш рет осы қосылыстардағы экситондардың байланыс энергиясының шамаларын бағалауға мүмкіндік берді.

3. Фотолюминесценция қарқындылығы құлдырауының кинетикасын және жартылай өткізгіш төсеніштегі перовскит қабатындағы фототок мөлшерін сипаттау үшін феноменологиялық үлгі ұсынылған.

4. Вакуумда тозаңдану арқылы алынған қорғасын йодидімен метил-аммоний қосындыларының негізінде органометалды перовскиттер қабатындағы фотолюминесценция құлдырауының кинетикасы бойынша эксперименттік деректерді сандық талдау негізінде заряд тасығыштардың амбиполярлық диффузия коэффициенті 1 $см^2$/с-ке кем емес мәндерге жетуі мүмкін, бұл оларды фотовольтаикада қолданылу перспективасын көтереді.

Зерттеудің теориялық және практикалық маңыздылығы жұмыста ұсынылған нәтижелер жартылай өткізгіш наноқұрылымдардың физикалық қасиеттері туралы теориялық түсініктерді дамытуға ықпал етеді, сонымен қатар фотоника мен фотовольтаикада қолдану үшін олардың оңтайлы параметрлерін табуға көмектеседі. Наноқұрылымды кремний және органометалды перовскиттер негізіндегі қабаттар мен көп қабатты құрылымдар күн энергетикасы құрылғыларында қолдану үшін ерекше перспективалы болып табылады. Мұндай құрылымдардың оптикалық қасиеттерін теориялық талдаудың әзірленген әдістерін іс жүзінде қолдану

жаңа ұрпақтың күн элементтерін құру технологиясын дамытуға елеулі үлес қосады.

Автордың жеке қосқан үлесі. Зерттеу жұмысының барлық негізгі кезеңдеріне, үлгілер алу, оптикалық және электрлік сипаттамаларды өлшеу, сонымен қатар теориялық модельдерді құру бойынша эксперименттер жүргізуден бастап қатысты. Зерттеу жұмыстары әл-Фараби атындағы Қаз ҰУ, сондай-ақ ішінде 2 шетелдік тағылымдама, Мәскеу қ., Ресей (ММУ оларға. (Валенсия университетінің материалтану институты, 2018 ж.).

Жұмыстың апробациясы. Осы жұмыста келтірілген зерттеу нәтижелері баяндалып, талқыланды:

– "International Conference Recent Advances in Photovoltaics: Novel materials and device concepts for flexible and thin-film solar cells" (Bukhara, Uzbekistan 2016, 28 September -1 October);

– халықаралық конференция "International Conference and Exhibition on Renewable Energy Technologies", (Islamabad, Pakistan 2016);

– "жартылай өткізгіш қосылыстар мен құрылымдардың когерентті оптикалық сәулеленуі бойынша VI Халықаралық Симпозиум" халықаралық конференциясында (Мәскеу, Ресей 2017).

Алынған нәтижелердің анықтығы мен негізділігі ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған басылымдарда және жақын және алыс шетелдердегі халықаралық ғылыми конференциялардың еңбектерінде жарияланымдармен расталады.

Жарияланымдар жұмыстың негізгі нәтижелері 10 ғылыми басылымда ұсынылған, оның ішінде 4 мақала импакт факторы бар рейтингтік журналдарда: "The journal of physical chemistry letters" (импакт-фактор 7,329), "Semiconductors", "Technical Physics Letters", "ТЭТФ хаттары", ҚР БҒМ БҒСБК ұсынған басылымдарда 1 мақала, халықаралық конференция материалдарында 5 жұмыс.

Диссертация тақырыбының ғылыми жұмыс жоспарларымен байланысы диссертациялық жұмыс ҚР БҒМ ҒК қаржыландыратын ғылыми-зерттеу грантының жоспарларына сәйкес орындалған: "тиімді жұқа қабатты перовскитті күн элементтерін гетеропереходной инвертной құрылымымен қалыптастыру және тұрақтандыру" (Шифр AP05130083/ГФ5, 2018-2020 жж.) және "Органометалл перовскит негізінде жаңа жоғары тиімді күн элементтерін жасау және зерттеу" (шифр 3079/ГФ4, 2016-2018 жж.).

Диссертацияның көлемі мен құрылымы. Диссертация машинкамен басылған мәтіннің 115 бетінде жазылған және кіріспеден, 3 бөлімнен, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады, 76 сурет пен 5 кестеден тұрады. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 140 атаудан тұрады.

Жұмыста кремний мен органометалды перовскиттер негізіндегі наноқұрылымдардың оптикалық және фотоэлектрлік қасиеттері теориялық және тәжірибелік түрде зерттелді және келесі негізгі нәтижелер алынды:

1. Теориялық талдау анизотропты кремний нанокристалл қабаттарының оптикалық қасиеттерінің тиімді ортасын жақындату шеңберінде олардың екісәулелісынылуы, шағылысу анизотропиясы және

дихроизмі 10^{18}–ден 10^{20} $см^{-3}$ диапазонындағы нанокристаллдардағы зарядтың бос тасығыштарының концентрациясынан, сондай-ақ нанокристаллдармен ортаны толтыру факторынан нақты тәуелділігін анықтады. Жарықты поляризациялаудың өзара перпендикулярлы бағыттарында өлшенген және жоғары қоспаланған кристалды кремнийдің төсеніштерінде алынған кеуекті кремнийдің анизотропты қабаттарының әртүрлі өткізу ИК-нің спектрлерінің монотонды емес тәуелділігі эксперименталды және теориялық түрде негізделген. Алынған нәтижелер анизотропты кремнийлі наноқұрылымдарды фотоника мен терагерц диапазонында оптикалық сәулеленуді басқару үшін белсенді орта ретінде пайдаланудың жаңа мүмкіндіктерін көрсетеді.

2. Ерітіндіден екі сатылы тұндыру әдісімен алынған және йод пен бром құрамы бойынша әртүрлі құрамы бар органометалды галоидты перовскиттер пленкаларының оптикалық қасиеттері зерттелді. Алынған деректер құрамында йодты енгізілген перовскитпен салыстырғанда бромды перовскиттерде тыйым салынған аймақтың шетіне жақын жерде жарықты жұтуға экситондар үлесінің күшеюін қамтамасыз етеді. Қорғасын йодид-бромидімен метил-аммоний қосылыстарының негізіндегі органометалл перовскиттердің сіңіру шетін $CH_3NH_3PbI_3$ және $CH_3NH_3PbBr_3$ үшін 10 және 20 мэВ жуық байланыс энергиясымен Ванье-Мотта экситондарының моделі шеңберінде сипаттауға болады, осыған сәйкес байланыс иондылығы үлкен материалдағы экситондарда байланыстың күшеюімен түсіндіруге болады.

3. Перовскитті қабаттағы кіріктірілген электр өрісінің шамасын, оның қалыңдығын, диффузия коэффициенттерінің мәндерін және зарядтың тепе-тең емес тасығыштарының өмір сүру уақытын, сондай-ақ қабаттың бетіндегі және жиегі бар шекарадағы беттік сәулелендіру рекомбинациясының жылдамдығын есепке ала отырып, зарядтың тепе-тең емес тасығыштарының кеңістіктік-уақыттық таралу бейіндерін есептеуге мүмкіндік беретін әртүрлі төсеніштерге жатқызылған органо-металл перовскиттердің қабаттарында рекоменбинацияның және зарядтың бөлінуінің сандық феноменологиялық моделі ұсынылған, ол түрлі қарқындылықпен импульсті фотоқоздыру кезінде фотолюминесценция және фототок қарқындылығы құлдырауының эксперименталды өлшенетін кинетикасын модельдеуге мүмкіндік береді.

4. Диэлектрлік төсеніштерге вакуумда булану арқылы алынған метил-аммоний негізіндегі қорғасын-йодты перовскит қабықшаларының фотолюминесценциясының кинетиктері зерттелді және 10^{15} – 10^{16} $см^{-3}$ зарядтың фототүсірілмелі тасығыштарының концентрациясы кезінде зонааралық рекомбинацияның үлесімен елемеуге болатын ФЛ кинетикасында заряд тасығыштардың қысқа өмір сүру уақытының жылдам диффузиясымен түсіндіріледі. Диффузияның бір өлшемді теңдеуінің сандық шешімін пайдалана отырып, ФЛ кинетикасын моделдеу жүргізілді және осындай қабаттарда амбиполярлық диффузия *D* және беттік рекомбинация *S* коэффициенттері анықталды. *D* диффузия коэффициенті 1 $см^2$/с-тан асатыны анықталды, бұл ерітіндіден алынған ұқсас перовскит пленкаларында байқалады. Сонымен қатар модельдеу вакуумда булану арқылы алынған

перовскит қабаттарында $S \sim 10^4$ см/с беттік рекомбинация жылдамдығының жоғары мәнін көрсетті. Соңғы D жоғары мәндері ерітінділерден алынатын ұқсас металл-галоидты перовскиттерге тән электрондық ұстағыштардың жоқтығымен түсіндіріледі. Алынған нәтижелер жоғары тиімді күн элементтерінде пайдалану үшін органометалды перовскиттер қабаттарының оптоэлектронды жетілуінің экспресс-диагностикасында қолданылады.

5. Фотондардың жоғары энергия диапазонында органометалды перовскиттердің фотолюминесценция спектрінің ығысуы және өткізуші металл оксидтерінің жабындысы бар шыны төсенішке салынған қабаттармен салыстырғанда фотолюминесценцияның өмір сүру уақытының қысқаруы анықталды, бұл иондалуына және перовскит қабатындағы экситондардың ыдырауына әкелетін кремний астыңғы гетероқұрылымда қалыптасатын гетероқұрылымдағы 10 кВ/см кернеулікпен электр өрісінің әсерімен түсіндіріледі. Кристалды кремнийден және кремний наножіпшелерінен жасалған төсеніштерге салынған органометалды перовскиттердің қабаттары негізінде гетероқұрылымдардағы фотолюминесценция мен фототокты эксперименталдық және теориялық зерттеу фототок пен фотолюминесценцияның қарқындылығы мен өмір уақытына байланысты берілген ығысу кернеуінен пайда болатын фототүсіргіштерді тиімді бөлу және тасымалдау мүмкіндігін анықтады. Алынған нәтижелер кремний басқарушы элементтермен үйлесімді жарық шығаратын оптоэлектрондық құрылғыларда органометалды перовскиттердің қабықшаларын пайдалану мүмкіндігін көрсетеді.