

Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университеті

ӘОЖ 535.215, 539.23, 535.3, 538.9

Қолжазба құқығында

**Мұсабекова Әсел Қанатқызы**

**SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының құрылымдық модификациясының полимерлі күн элементтеріндегі электрондарды тасымалдануына әсері**

8D05302 – Физика

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер физика-  
математика ғылымдарының кандидаты,  
зерттеуші-профессор  
А.К. Аймуханов

Философия докторы (PhD),  
қауымдастырылған профессор  
А.К. Тусупбекова

физика-математика ғылымдарының  
кандидаты, доцент  
Д.Т.Валиев

Қазақстан Республикасы  
Қарағанды, 2025

**Мазмұны**

<b>БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР</b>	4
<b>КІРІСПЕ</b>	6
<b>1 SnO<sub>2</sub> қабыршақтары негізіндегі инверттелген құрылымы бар OSC-те электрондық тасымалдау</b>	12
1.1 SnO <sub>2</sub> электрондық құрылымы	12
1.2 SnO <sub>2</sub> қабыршақтарын алу әдістері	15
1.3 OSC жүйесіндегі SnO <sub>2</sub> қабыршақтары негізіндегі ETL қабаттары	25
1.4 OSC үшін SnO <sub>2</sub> негізіндегі нанокөмірші электрон-тасымалдаушы қабат	27
<b>2 Синтезделген SnO<sub>2</sub> қабыршақтарын дайындау және өлшеу әдістемелері</b>	31
2.1 FTO негізіндегі органикалық күн элементтеріне арналған төсемелерді дайындау	31
2.2 SnO <sub>2</sub> жұқа қабыршақтарын вакуумдық термиялық тұндыру әдісімен алу	32
2.3 SnO <sub>2</sub> жұқа қабыршақтарын золь-гель әдісімен алу	33
2.4 P3HT:ICMA, P3HT:PCBM және PTB7-TH:ITIC негізіндегі фотоактивті қабатты жинау	34
2.5 SnO <sub>2</sub> жұқа қабыршақтарын сипаттау	35
2.6 OSC-нің вольт-амперлік және электротасымалдаушы сипаттамаларын өлшеу	36
<b>3 SnO<sub>2</sub> қабыршақтарын термиялық күйдіру полимерлі күн элементтерінің электрон-тасымалдау сипаттамаларына әсері</b>	40
3.1 Вакуумдық-термиялық тұндыру әдісімен синтезделген SnO <sub>2</sub> құрылымдық-морфологиялық қасиеттеріне күйдіру температурасының әсері	40
3.2 SnO <sub>2</sub> қабыршағының оптикалық қасиеттеріне термиялық күйдіру температурасының әсері	46
3.3 SnO <sub>2</sub> қабыршағының полимерлі күн элементтеріндегі электрондық тасымалдауға күйдіру температурасының әсері	48
<b>4 SnO<sub>2</sub> қабыршақтарын алу технологиясының полимерлі күн элементтерінің фотовольтаикалық параметрлеріне әсері</b>	53
4.1 Спиртті еріткіштердің SnO <sub>2</sub> қабыршақтарының морфологиясы мен құрылымына әсері	53
4.2 Спиртті еріткіштердің SnO <sub>2</sub> қабыршақтарының оптикалық қасиеттеріне әсерін зерттеу	56
4.3 Полимерлі күн элементтеріндегі SnO <sub>2</sub> қабыршақтарының электротасымалдау қасиеттеріне спиртті еріткіштердің әсері	60
<b>5 SnO<sub>2</sub> қабыршақтары негізіндегі полимерлі күн элементтеріне Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің заряд тасымалдануы мен рекомбинациясына әсері</b>	65
5.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> нанобөлшектерімен легірілген SnO <sub>2</sub> қабыршақтарының құрылымдық сипаттамасы	65

5.2 SnO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> композитті қабыршақтарының оптикалық қасиеттері	69
5.3 FTO/SnO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PЗНТ:PCBM/PEDOT:PSS/Ag құрылымындағы полимерлі күн элементінің электртасымалдау және фотовольтаикалық сипаттамалары	72
<b>Қорытынды</b>	77
<b>ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ</b>	79

## БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

$\text{SnO}_2$	– қалайы оксиді
ПӘК, $\eta$	– пайдалы әсер коэффициенті
OSCs	– органикалық күн элементтері
ETL	– электрон тасымалдау қабат
HTL	– кемтікті тасымалдау қабат
VAC	– вольт-амперлік сипаттама
EIS	– импеданстық спектроскопия
IQE	– ішкі кванттық тиімділік
ITO	– индий-қалайы оксиді
FTO	– индий-фтор оксиді
AKM	– атомдық-күштік микроскоп
СЭМ	– сканирлеуші электрондық микроскоп
FF	– толтыру фактор
LUMO	– төмен бос молекулалық орбиталь
HOMO	– жоғары бос емес молекулалық орбиталь
P3HT–	– поли (3-гексилтиофен)
n-типi	– электрон типті өткізгіш
$U_{oc}$	– бос кернеу
$J_{sc}$	– қысқа тұйықталу ток тығыздығы
Ag	– күміс
PTB7, PTB7-Th	– поли([2,6'-4,8-ди(5-этилгексилтиенил)бензо[1,2-b;3,3-b]ди-тиофен]{3-фтор-2[(2-этилгексил)карбонил]тиено[3,4-б]ти-офендиил})
PC71BM, PC70BM	– метиловый эфир фенил-C71-май қышқылдары
Al	– алюминий
Cu	– жез
$R_s, R_l, R_w, R_h$	– қабыршақ кедергісі
$N_A$	– Авогадро саны
EDX	– энергиядисперсиялы рентгендік талдау
$P_{IN}$	– түсетін сәуленің кіріс қуаты
$U_{MP}$	– күн элементінің максималды нүктесіндегі кернеу
$J_{MP}$	– максималды нүктедегі ток тығыздығы
$R_2, R_{ext}$	– заряд тасушылардың тасымалдау кедергісі
C	– қабыршақ сыйымдылығы
$k_{eff}$	– заряд тасушыларды алу эффективті жылдамдығы
$\tau_{eff}$	– заряд тасушылардың эффективті өмір сүру уақыты
M	– заряд тасушылардың шартты қозғалғыштығы
$V_0$	– кірістірілген кернеу
$\tau_D, \tau$	– зарядты таушылардың жүгіру уақыты
$R_a$	– беттің кедір-бұдырлығының сипаттамасы
$\lambda,$	– толқын ұзындығы
D,	– оптикалық жұтылу спектрі
CPE	– тұрақты фаза элементі

PEDOT  
PSS

– поли(3,4-этилендиокситиофен)  
– полистиролсульфонат

## КІРІСПЕ

**Жұмыстың жалпы сипаттамасы.** Жұмыс барысында вакуумдық термиялық тұндыру әдісімен синтезделген қалайы оксиді ( $\text{SnO}_2$ ) қабыршақтарының құрылымдық, оптикалық және электртасымалдау қасиеттеріне күйдіру температурасының әсері зерттелді. Күйдіру температурасын  $500^\circ\text{C}$ -қа дейін арттырғанда,  $\text{SnO}_2$  кристалдығының және электрондардың қозғалғыштығының артуына байланысты қабыршақтардың кедергісі 3,5 есе төмендейтіні анықталды. Сонымен қатар, рекомбинация деңгейі төмендейді, бұл қабыршақтар мен олардың беткі интерфейстерінің сапасының артқанын көрсетеді.

$\text{SnO}_2$  негізіндегі электрон транспорт қабатының (ETL) органикалық күн элементтерінің фотоэлектрлік сипаттамаларына әсері зерттелді.  $500^\circ\text{C}$  температурада күйдірілген  $\text{SnO}_2$  ETL қабаты негізінде жасалған OSC құрылғыларының фотоэлектрлік сипаттамаларының арта түсуі дәлелденді.

Золь-гель әдісімен түрлі спирттік еріткіштерден синтезделген  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарындағы құрылымдық ақаулардың полимерлі күн элементіндегі электрон тасымалына әсері зерттелді. Спирттік еріткіштердің қайнау температурасы  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарының беткі морфологиясына және интерфейс сапасына әсер ететіні анықталды. Сонымен қатар, тыйым салынған аймақ ені (Eg) және Урбах энергиясының мәні еріткіштің табиғатына байланысты өзгертінді анықталды. Раман және фотолюминесценция спектрлері  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарында үш жарық шығару орталығының — атомаралық қалайы (Sn) және оттегі (O) вакансиялары сияқты ақаулардың — пайда болуымен байланысты екені көрсетілді.

Бутанол спиртінен синтезделген  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарында беттік ақаулардың концентрациясы төмен болғандықтан,  $\text{PTB7-Th:ITIC/SnO}_2$  шекарасында электрондар мен кемтіктердің рекомбинациясы азайып, нәтижесінде OSC құрылғыларының вольтамперлік сипаттамалары артады.

$\text{SnO}_2$  негізіндегі ETL құрамындағы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерінің электрон тасымалына әсері зерттелді. Композитті қабыршақтардың морфологиясы, оптикалық, электрфизикалық және фотоэлектрлік қасиеттері жан-жақты зерттелді.  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарын  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерімен легірлеу олардың беткі кедір-бұдырлығын азайтып, қабыршақтардың қалыңдығының артуына әкелетіні анықталды. Жұтылу спектрлерінің мәліметтері бойынша,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерінің концентрациясының артуы  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарының оптикалық тыйым салынған аймақ енінің тарылуына алып келеді.

$\text{SnO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  композитті қабыршақтарындағы Урбах энергиясының мәні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерінің концентрациясына байланысты өзгертінді көрсетілді: 15% концентрацияға дейін Урбах энергиясының төмендеуі байқалады, бұл құрылымдық ретсіздіктің төмендеуімен және ақаулық күйлердің пассивациясымен түсіндіріледі. Алайда бұл шектен асқан жағдайда, Урбах энергиясы қайтадан артады, бұл материалдағы кристалдық ретінің өзгеруін және жаңа ақаулардың пайда болуын көрсетеді.

Фотовольтаикалық және электрофизикалық өлшеулердің нәтижелері бойынша,  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарының электрон тасымалдау қасиеттерінің ең жоғары жақсаруы және органикалық күн элементтерінің (OSC) құрылғыларының ПӘК-і (пайдалы әсер коэффициенті) 2,5%-ға дейін артатын  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерінің шекті концентрациясы 15% екені анықталды. Бұл концентрациядан асып кеткенде, құрылымдық және интерфейстік ақаулардың пайда болуына байланысты заряд тасымалдаушы бөлшектердің рекомбинациясы артып, нәтижесінде OSC құрылғыларының ПӘК-і төмендейді.

#### **Тақырыптың өзектілігі.**

$\text{SnO}_2$  материалдарына деген қызығушылық соңғы он жылда ғылыми әдебиеттерде жарияланған көптеген мақалалардан айқын көрінеді. Бұл материалға қызығушылықтың екі негізгі себебі – көрінетін жарық диапазонында жоғары мөлдірлік және жақсы өткізгіштік қасиеттері, бұл  $\text{SnO}_2$ -күн батареялары, жалпақ дисплейлер және басқа да құрылғыларда мөлдір өткізгіш электрод ретінде пайдалануға өте қолайлы етеді [1,2]. Сонымен қатар,  $\text{SnO}_2$  газ сенсоры ретінде де кеңінен қолданылады, өйткені оның бетінде хемосорбцияланған газ молекулаларымен байланысты өткізгіштіктің айтарлықтай өзгерістері байқалады [3,4]. Мұндай және басқа да қолдану салалары үшін термиялық, химиялық және механикалық тұрғыдан тұрақты  $\text{SnO}_2$  жұқа қабыршақтарын алу қажет.

Вакуумды-термиялық тұндыру әдісіне қарамастан,  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарында тұндыру шарттарына өте сезімтал ақаулар түзіледі. Беттік ақаулар олардың электрондық құрылымын және оптикалық қасиеттерін айтарлықтай өзгерте алады [5,6]. Бұл жағдайда тұндыру параметрлері қабыршақ түзілуінің әртүрлі кезеңдеріне – ядроның түзілуі, коалесценция және вертикалды өсу кезеңдеріне – маңызды әсер етуі мүмкін [7,8]. Сондықтан төмен ақаулық деңгейі бар  $\text{SnO}_2$  жұқа қабыршақтарын алу үшін тұндыру параметрлерін оңтайландыру қажет. Фотоактивті қабат  $\text{SnO}_2$  ETL бетінде қалыптасатын болғандықтан, фотоактивті қабат пен  $\text{SnO}_2$  арасындағы шекарадағы сапасы мен қасиеттері беткі құрылымның ақаулық деңгейіне тікелей байланысты. Осыған байланысты бұл жұмыста  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарының құрылымы мен морфологиясын түрлендірудің олардың ақаулық деңгейіне және органикалық күн элементтерінің (OSC) электр өткізгіштік сипаттамаларына әсері зерттелді.

**Диссертациялық зерттеудің мақсаты:**  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарының құрылымы мен морфологиясын модификациялаудың полимерлі күн элементтеріндегі электрон тасымалдауға әсерін зерттеу.

Қойылған мақсатқа жету үшін жұмысты орындау барысында келесі **міндеттер** шешілді:

– вакуумды-термиялық тұндыру әдісімен  $\text{SnO}_2$  жұқа қабыршақтарын синтездеу, күйдіру температурасының құрылымға, морфологияға және оптикалық қасиеттерге әсерін зерттеу;

– күйдіру температурасының  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарының электрлік тасымалдау сипаттамаларына және OSC-ның ВАС параметрлеріне әсерін зерттеу;

- түрлі спирттік еріткіштерде золь-гель әдісімен SnO<sub>2</sub> қабыршақтарын синтездеу, олардың морфологиясы мен оптикалық қасиеттерін зерттеу;
- спирттік еріткіштердің SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының OSC-дегі электрлік тасымалдау сипаттамаларына әсерін зерттеу;
- SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композитті қабыршақтарын синтездеу, олардың морфологиясы мен оптикалық қасиеттерін зерттеу;
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің OSC-дегі электрлік тасымалдау сипаттамаларына әсерін зерттеу.

**Зерттеу нысандары:** вакуумды-термиялық тұндыру әдісімен синтезделген SnO<sub>2</sub> қабыршақтары, түрлі спирттерде золь-гель технологиясымен синтезделген SnO<sub>2</sub> қабыршақтары, SnO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композитті қабыршақтары.

**Зерттеу әдістері:** Эксперименттік зерттеулер оптикалық спектроскопия, рентгендік дифракция, сканерлеуші электрондық микроскопия, атом-күш микроскопиясы, вольт-амперлік және импедансдық спектроскопия әдістерімен жүргізілді.

**Ғылыми жаңалық** келесі негізгі нәтижелерді қамтиды:

- Вакуумды-термиялық тұндырылу әдісімен синтезделген SnO<sub>2</sub> қабыршақтарын 500°C температурада күйдіру олардың кристалдылығын арттырып, оттектік вакансиялар санын және түйіршік аралық шекараларды азайтады. Осы температурада күйдірілген SnO<sub>2</sub> қабыршақтарымен жасалған OSC құрылғыларының фотоэлектрлік көрсеткіштері максималды мәндерге жетеді.

- Оптикалық тыйым салу аймағының ені (E<sub>g</sub>), Урбах энергиясы, фотолюминесценция және Раман спектрлерінің пішіні мен интенсивтілігі золь-гель әдісімен синтезделген қабыршақтар бетінде оттектік вакансиялардың бар екенін көрсетті.

- Бутанол спиртінде алынған SnO<sub>2</sub> қабыршақтарында беттік ақаулардың концентрациясы төмен болғандықтан, P3HT:PCBM/SnO<sub>2</sub> шекарасында электрондар мен кемтіктердің рекомбинациясы азаяды, нәтижесінде OSC құрылғыларының вольт-амперлік параметрлері максималды мәнге жетеді.

- SnO<sub>2</sub> құрамына енгізілген Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектері беттің төмен кедір-бұдырлығымен біртекті қабыршақ түзілуіне ықпал етеді және материалдың оптикалық тыйым салу аймақ енін 2,33 эВ-тен 1,87 эВ-ке дейін төмендетеді, бұл Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің SnO<sub>2</sub> матрицасымен әрекеттесуінен туындайтын жаңа энергетикалық қосымша деңгейлердің түзілуімен түсіндіріледі.

- SnO<sub>2</sub> ішіндегі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрациясы артқан сайын Урбах энергиясының сындық мәнінің байқалуы төмен концентрацияларда құрылымдық ретсіздіктің азаюымен, ал жоғары концентрацияларда ретсіздік пен ақаулықтың артуымен байланысты.

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің 15 масс. % концентрациясында SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының электрлік тасымалдау сипаттамалары ең жоғары көрсеткіштерге ие болады. Бұл кезде полимерлі күн элементтерінің ПӘК-і 2,5%-ға дейін артады. Нанобөлшектер мөлшерінің одан әрі ұлғаюы қабыршақтағы ақаулықтың және қалыңдықтың артуынан рекомбинацияның күшеюіне байланысты ПӘК-тің төмендеуіне әкеледі.

### **Қорғауға шығарылған негізгі қағидаттар:**

1. Органикалық күн ұяшықтарындағы SnO<sub>2</sub> қабатын күйдіру температурасы T=500°C жеткенде SnO<sub>2</sub>/ФҚ шекарасындағы электрондардың рекомбинациясы азайып тасымалдануы артады, соның салдарынан фотовольтаикалық параметрлер максималды мәнді құрайды.

2. Спиртті еріткіштер полимерлі күн элементтерінің тиімділік көрсеткіштері тәуелді болатын SnO<sub>2</sub> қабыршақтары негізінде электронды тасымалдау қабатының беткі интерфейсінің, құрылымының және ақаулар тығыздығының қалыптасуына әсер етеді.

3. SnO<sub>2</sub> электронды тасымалдау қабатының құрылымындағы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің 15% критикалық концентрациясына жеткенде PЗНТ:PCBM/SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> қабат аралығында рекомбинация көрсеткіші 4 есе азаяды, нәтижесінде полимерлі күн элементтерінің ПӘК-і артады.

**Диссертациялық жұмыстағы автордың жеке үлесі.** Зерттеу жұмысының барлық объектілерін дайындау және эксперименттік нәтижелерді алу диссертанттың тікелей қатысуымен, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университетінің «Нанотехнология және функционалдық наноматериалдар» ғылыми орталығының қызметкерлерімен бірлесіп жүргізілді. Эксперименттік өлшеулердің нәтижелері компьютерлік өңдеуден өтті. Зерттеу нәтижелеріне талдау ғылыми жетекшілермен бірлесіп жүргізілді.

**Жұмыстың ғылыми-зерттеу бағдарламаларымен байланысы.** Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі үйлестіретін іргелі ғылыми зерттеулер бағдарламасы аясында орындалды: «Өтпелі металл дихалькоген ид нанобөлшектері енгізілген жоғары өнімді органикалық фототүрлендіргіш» (AP19679109, 2023–2025 жж.), «Перовскит күн элементтерінің тиімділігі мен тұрақтылығын арттыру үшін фталоцианин және оның металлкомплексдерін қолдану» (AP19576784, 2023–2025 жж.).

### **Жұмыстар мен жарияланымдардың апробациясы.**

Жұмыстың негізгі нәтижелері келесі халықаралық ғылыми конференцияларда баяндалып, талқыланды: XII Халықаралық фотоника және ақпараттық оптика конференциясы, ғылыми еңбектер жинағы. Мәскеу: ҰЯУ МИФИ, 2023 ж. XIII Халықаралық фотоника және ақпараттық оптика конференциясы, ғылыми еңбектер жинағы. Мәскеу: ҰЯУ МИФИ, 2024 ж.

**Жарияланымдар.** Диссертациялық қорытынды бойынша **6 ғылыми мақала** жарияланған, оның ішінде: 2 мақала Clarivate Analytics және Scopus базаларына индекстелетін журналдарда (Physica B, Q3, IF=2.8, 68%, 2023 ж.; Synthetics Metals, Q2, IF=4.6, 87%, 2025 ж.); 1 мақала Қазақстан Республикасы ҒЖБССҚК ұсынған басылымда («Қарағанды университетінің хабаршысы» – «Физика» сериясы) және халықаралық конференциялар материалдарында 3 мақала жарияланды.

**Жұмыстың практикалық құндылығы:** SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының қасиеттеріне термиялық күйдіру температурасының әсерін зерттеу нәтижелері жоғары тиімділікті оптоэлектрондық құрылғыларды жасау барысында қолданылуы мүмкін. Өртүрлі спирттік еріткіштерден алынған SnO<sub>2</sub> қабыршақтары құрылымының ақаулық деңгейінің жартылай өткізгіш құрылғылар тиімділігіне әсерін зерттеу нәтижелері интегралдық микросхемалар, микроэлектрондық-оптикалық жүйелер, органикалық күн элементтері, сондай-ақ органикалық жарық шығаратын диодтар (OLED) жасауда қолданылуы мүмкін.

**Диссертацияның құрылымы мен көлемі:**

Диссертациялық жұмыстың құрылымы қойылған міндеттерге сай орындалып, кіріспеден, 4 бөлімнен, қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертация 81 бетті құрайтын мәтіннен және 37 суреттен, 14 кестеден, 127 пайдаланылған әдебиеттер тізімін қамтиды.

# 1 SnO<sub>2</sub> ҚАБЫРШАҚТАРЫ НЕГІЗІНДЕГІ ИНВЕРТТЕЛГЕН ҚҰРЫЛЫМЫ БАР OSC-ТЕ ЭЛЕКТРОНДЫҚ ТАСЫМАЛДАУ

Қазіргі уақытта бүкіл әлемде фотосезімтал органикалық және полимерлі жартылай өткізгіштер негізінде күн энергиясын фотоөзгерту саласында зерттеулер мен әзірлемелер белсенді жүргізілуде. Әртүрлі фотоэлектрлік құрылғылардың ішінде органикалық күн элементтері ерекше қызығушылық тудырады. Бүгінгі таңда органикалық күн элементтерінің тиімділігі 15%-дан асады [9–12]. Полимерлі жартылай өткізгіштерді қолдану зерттеушілер мен инженерлерге бірнеше жүз нанометр қалыңдығы бар фотоактивті материалдары бар үнемді, жоғары тиімді, экологиялық таза және иілгіш күн панельдерін әзірлеуге мүмкіндік береді. Мұндай күн элементтері болашақта күн энергиясын тиімді пайдалану мен энергетикалық қажеттіліктер үшін экологиялық қауіпсіз шешімдер жасауға елеулі үлес қосады.

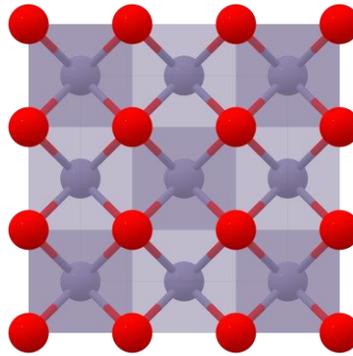
Органикалық күн элементінің типтік құрылымы бес элементтен тұрады: мөлдір өткізгіш төсеме, электронды тасымалдау қабаты (ETL), фотоактивті қабат, кемтікті тасымалдау қабаты (HTL) және тоқ жинаушы электрод [12]. Жарықпен сәулелену кезінде фотоактивті қабат фотондарды жұтып, экситондар түзеді, олар кейін бос электрондар мен кемтіктерге бөлінеді [13]. Бұдан кейін электрондар мен кемтіктер ETL және HTL қабаттарына енеді және әрі қарай тоқ жинаушы электродқа тасымалданады [14]. Күн элементі құрылымындағы маңызды элемент электрондық тасымалдау қабаты және кемтіктерді тасымалдау арнасының блоктау қабаты ETL болып табылады [15]. Электрондарды тиімді инжекциялау үшін ETL қабаты жоғары электрон қозғалғыштығы мен өткізгіштікке ие болуы қажет. OSC үшін ETL ретінде электрон қозғалғыштығы жоғары, энергетикалық үйлесімділігі мен жақсы тұрақтылығы бар SnO<sub>2</sub> қолдануға болады [16,17].

## 1.1 SnO<sub>2</sub>-нің электрондық құрылымы

Қалайы диоксиді — химиялық формуласы SnO<sub>2</sub> болатын бейорганикалық қосылыс. Ол негізінен касситерит минералында кездеседі және тетрагональді құрылымда кристалданады. Бұл түссіз, амфотерлі және диамагнитті қатты зат. SnO<sub>2</sub> әдетте оттегі тапшылығы бар n-типті жартылай өткізгіш ретінде қарастырылады. SnO<sub>2</sub> суда ерімейді, бірақ сілтілер мен қышқылдарда ериді.

Қалайы диоксиді металды тотықсыздандыру және қалайы ауада жағу арқылы тазартылады [18].

SnO<sub>2</sub> тетрагональді құрылымға ие, яғни бұл ( $a = b = 4,738 \text{ \AA}$  және  $c = 3,186 \text{ \AA}$ ) дегенді білдіреді. Ұяшықта алты атом болады, төрт оттегі атомы және екі қалайы атомы. Бұл жүйеде әрбір оттегі атомы үш қалайы атомымен, ал әрбір қалайы атомы алты оттегі атомымен қоршалған [19]. SnO<sub>2</sub> кристалдық торы 1-суретте көрсетілген.



Сурет 1 –  $\text{SnO}_2$  кристаллдык торы

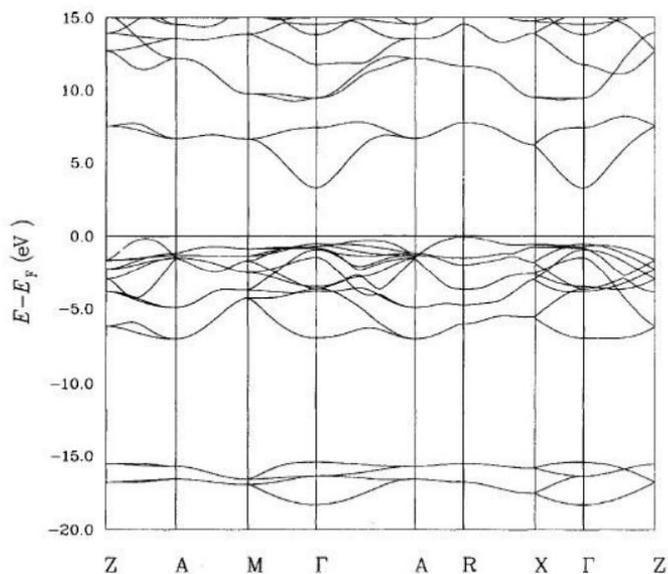
$\text{SnO}_2$  қабыршақтары  $350\text{ }^\circ\text{C}$ -тан төмен температураларда тұндырылған кезде аморфты болады. Тек осы сәттен бастап қабыршақтардың кристалдану температурасы басталады. Әртүрлі синтетикалық әдістермен алынған қалайы оксидінің жұқа қабыршақтары, әдетте, стехиометриялық емес болып табылады және  $\text{SnO}$  мен  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  сияқты метастабильді фазаларды көрсетеді.  $\text{SnO}$  фазасы  $400\text{ }^\circ\text{C}$  тұндыру температурасында пайда болады және  $500\text{ }^\circ\text{C}$  температурада жойылады. Бұл фаза  $450\text{ }^\circ\text{C}$  күйдіру температурасында  $\text{SnO}_2$  мен  $\text{Sn}$ -ге бөлінеді. Бұл  $\text{SnO}_2$ -нің жақсы стехиометриясын алу үшін қабыршақтарды  $500\text{ }^\circ\text{C}$  температурада күйдіру қажет екенін көрсетеді [19].

$\text{SnO}_2$  жұқа қабыршақтары n-типті жартылай өткізгіштер болып табылады, олар жоғары мөлдірлікке және өте жақсы электр өткізгіштікке ие. Қабыршақтар химиялық тұрғыдан инертті, механикалық түрде қатты және жоғары температураларға төтеп бере алады. Өзінің төмен кедергісі мен жоғары өткізу коэффициентінің арқасында  $\text{SnO}_2$  – бұл ғылыми және технологиялық тұрғыдан қызықты қасиеттеріне байланысты маңызды мөлдір өткізгіш оксидтік материалдардың бірі болып табылады. Көптеген зерттеушілер қалайы оксиді қабыршақтарының физикалық қасиеттерін сурьма, фтор және титан сияқты әртүрлі легірлеуші қоспалармен легірлеп жақсартуға тырысты. Бұл қабыршақтарды тұндыруға негізделген көптеген қолданбалар бар, мысалы, газ датчиктері, мөлдір электродтар, күн батареялары және сұйықкристалды дисплейлер және т.б. [20]. Қалайы оксиді жартылай өткізгіштерінің жоғары мөлдірлігі оларды механикалық беріктікпен және қоршаған орта әсеріне жақсы төзімділікпен үйлестіре отырып, оларды қолданудың көптеген мүмкіндіктерін ашады.

#### *$\text{SnO}_2$ аймақтық құрылымы*

Легірленбеген  $\text{SnO}_2$  құрылымының есебі 2-суретте көрсетілген [21–23]. Легірленбеген  $\text{SnO}_2$  қасиеттеріне назар аудара отырып, аймақтық құрылым Г нүктесінде тікелей оптикалық тыйым салу аймақтық кемтіктерді болжайды [24], мұнда өткізгіштік аймағының минимумы (CBM) және валенттік аймағының максимумы (VBM) орналасқан. Оптикалық аймақтық кемтіктің төмен бағалануы –  $1,08\text{ эВ}$ , бұл әдетте байқалатын шамамен  $3,9\text{ эВ}$  эксперименттік мәннен әлдеқайда төмен. Бұл – тығыздық функционалы

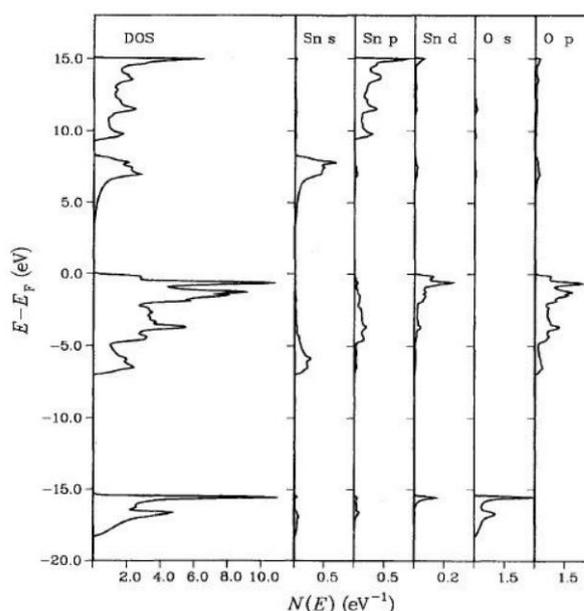
теориясы шеңберіндегі жергілікті тығыздық жуықтауымен байланысты белгілі мәселе.



Сурет 2 – Легірленбеген SnO<sub>2</sub> құрылымдық жолақтары

СВМ маңындағы күй тығыздығының жоғары дисперсиясы электрондардың төмен тиімді массасын немесе басқаша айтқанда, жоғары қозғалғыштығын көрсетеді. Есептелген электрондық тиімді массалар кристаллографиялық Г – X және Г – Z бағыттары бойынша сәйкесінше 0,26 және 0,20  $m_0$  құрайды [25]. Бұл тетрагональді кристалдық құрылымдағы анизотропиямен байланысты және эксперименттік мәндермен жақсы сәйкес келеді [26].

Толық күй тығыздығы (DOS) және оның Sn мен O күйіндегі ішінара қосқан үлестері 3-суретте көрсетілген. СВМ-ге негізгі үлес Sn-5s орбитальдарына тиесілі, бұл өткізгіштік зонасының жоғары дисперсия дәрежесінің және O-ның 2s және 2p күйлерінің пайда болуымен байланысты. СВМ-нің күшті s-табиғаты бинарлы мөлдір өткізгіш оксидтерге (TCO) тән ортақ қасиет болып табылады, бұл олардың сәйкес аймақтық құрылымдарының ұқсастығына алып келеді [22].



Сурет 3 – Легірленбеген SnO<sub>2</sub> толық және жартылай күй тығыздығы

SnO<sub>2</sub>-нің валенттік аймағы негізінен O 2p күйлерінен және кейбір Sn 5d күйлерінен тұрады, бұл оксидтің иондық табиғатына нұсқайды. Соның нәтижесінде, VBM маңындағы күй тығыздығының дисперсиясы аз болады, ал p-типтегі SnO<sub>2</sub>-дегі кемтіктің тиімді массасы электрондарға қарағанда әлдеқайда жоғары. Іс жүзінде, деградацияланған SnO<sub>2</sub> үлдірлеріндегі оптикалық тыйым салынған аймақты модельдеу кезінде кемтіктердің тиімді массасы шамамен  $\approx 1,0 m_0$  деп қабылданады [27].

## 1.2 SnO<sub>2</sub> қабыршақтарын алу әдістері

### *Химиялық тұндыру әдістері.*

Жұқа қабыршақтар олардың көлемді аналогтарының қасиеттерімен бірдей де, өзгеше де алынуы мүмкін. Қабыршақтардың қалыңдығы оның әлеуетті қолдану салаларын анықтауда маңызды рөл атқарады. Таңдау процесі мен параметрлері қабыршақтардың құрылымы мен құрамына әсер етіп, олардың физикалық қасиеттерін өзгертеді. Әдетте, сапалы қабыршақтарды алу үшін қарапайым да, күрделі де процестерді қамтитын түрлі жұқа қабыршақ тұндыру әдістері қолданылады. Бұл әдістерді екі негізгі категорияға бөлуге болады: (а) физикалық және (б) химиялық. Вакуумдік термиялық булану, тозандыру және молекулалық-сәулелік эпитаксия (МСЭ) сияқты физикалық әдістер жоғары тазалықтағы қабыршақтарды алу үшін күрделі және қымбат жабдықты қажет ететін әдістер болып саналады. Ал, химиялық тұндыру әдістері қарапайым, арзан әрі сапалы жұқа қабыршақтарды синтездеу, өсіру және тұндыру үшін тиімді әдістер ретінде кеңінен қолданылады. Қабыршақ түзудің нақты процесі мен процедурасына байланысты бірнеше химиялық тұндыру әдістері бар. Осы химиялық әдістердің кейбірі төмендегі бөлімдерде жеке-жеке сипатталып, олардың жұқа қабыршақтарды тұндыру және оксидтік жартылай өткізгіштер өндірісіндегі мүмкіндіктері талқыланады.

### *Газ фазасынан химиялық тұндыру (CVD).*

Газ фазасынан химиялық тұндыру – ұнтақтар, талшықтар және монокристалл компоненттер өндірісіне арналған әмбебап процесс. CVD қатты заттың бу фазасындағы химиялық реакция нәтижесінде тұндырылуы ретінде анықталады, яғни көбінесе газ тәрізді прекурсорды, мысалы галогенид немесе тұндырылатын элементтің гидридін пайдалану арқылы жүзеге асады. CVD көмегімен көпшілік металдар, көміртек (C), кремний (Si) сияқты кейбір металл емес элементтер және карбидтер, нитридтер, оксидтер, интерметаллидтер және тағы басқа көптеген қосылыстар алуға болады. Сонымен қатар, CVD процесінде конформды және әр бағытта тұндыруға қол жеткізуге болады. CVD барысында пиролиз, қалпына келтіру, гидролиз, диспропорциялау, тотығу, көміртектеу және азоттандыру сияқты бірнеше химиялық реакциялар жүруі мүмкін. Бұл реакциялар жеке немесе қатар жүзеге асады. Газ фазасынан химиялық тұндырудың дәстүрлі әдісінің шектеулерін жою мақсатында бірнеше CVD нұсқалары жасалды. Оларға металлоорганикалық химиялық тұндыру (MOCVD), төмен қысымды химиялық тұндыру (LPCVD), плазмалық химиялық тұндыру (PECVD), атомдық қабаттық химиялық тұндыру (ALCVD), өте жоғары вакуумда химиялық тұндыру (UVCVD), лазерлік химиялық тұндыру (LCVD) және басқа да әдістер жатады [99–100]. MOCVD технологиясының дамуы қабыршақтарды дәстүрлі CVD-ге қарағанда төмен температура мен қысымда алуға мүмкіндік береді. MOCVD үшін температура 573–1073 К аралығында, ал қысым атмосфералықтан 1 Торр-ден төмен болуы жеткілікті. MOCVD-де қолданылатын металлоорганикалық прекурсорлар көбінесе коммерциялық қолжетімді. MOCVD реакциялары оксидтерді тұндыру үшін, мысалы, тетраметиллованың 350-600°C температурада тотығуы және  $\{(CH_3)_2SnCl_2\}$  қосылысының 540°C-та  $O_2$  қатысында реакциясы, сондай-ақ темір оксидін  $Fe(F_3C_5H_4)_3$  және  $(C_5H_5)_2Fe$  қосылыстарын 300°C және 400-500°C-та тотығу ортасында ыдырату ретінде зерттелген. CVD-нің бірқатар маңызды артықшылықтары бар, олар оны көптеген жағдайларда басым процесс етеді: (a) бір бағытта тұндыру шектелмейді, (b) тұндыру жылдамдығы жоғары және қалың қабыршақтарды алу оңай, (c) CVD жабдықтары өте жоғары вакуумды қажет етпейді және процестің көптеген вариацияларына бейімделе алады, (d) оның икемділігі, тұндыру кезінде құрамда көптеген өзгерістер енгізуге мүмкіндік береді. Бұл себептер CVD-ні кей жағдайларда физикалық тұндыру әдістеріне қарағанда тиімді әрі үнемді етеді. Алайда, газ фазасынан химиялық тұндырудың кемшіліктері де бар: (i) ол көбінесе 600°C және одан жоғары температураларда тиімді жұмыс істейді, бұл субстрат таңдауда шектеу тудырады (көптеген субстраттар бұл температуралар аралығында тұрақсыз), (ii) бастапқы материал ретінде қолданылатын химиялық прекурсорлардың бу қысымы жоғары, олар қауіпті, коррозиялық және өте улы болуы мүмкін, (iii) газ фазасындағы тұндыру реакцияларының жанама өнімдері, мысалы CO,  $H_2$  және HF, улы және коррозиялық болып табылады, сондықтан оларды бейтараптандыру үшін қымбат операциялар қажет, (iv) қажетті тазалықтағы қосылыстар қымбат тұрады.

### *Пиролизді тозаңдыру әдісі.*

Пиролизді тозаңдыру (SP) әдісі жұқа және қалың қабыршақтарды, керамикалық жабындарды және ұнтақтарды алу мен тұндыруда қолданылатын негізгі әдістердің бірі болып табылады. Бұл әдіс жоғары сапалы төсемелер мен химикаттарды қажет етпейді. Пиролизді тозаңдыру тығыз қабыршақтарды, кеуекті қабыршақтарды тұндыру және ұнтақ өндіру үшін қолданылады. Оның әмбебаптығы арқасында көпқабатты қабыршақтарды оңай алуға болады. Пиролизді шашырату әдісі әйнек өнеркәсібінде бірнеше онжылдықтар бойы қолданылады, сондай-ақ күн элементтерін өндіруде де қолданылады. Сапалы жұқа қабыршақтарды алу үшін төсеменің температурасы, тозаңдыру жылдамдығы, ерітіндінің концентрациясы және басқа параметрлердің оңтайландырылуы қажет. Жұқа қабыршақтардың қасиеттері алыну шарттарына тәуелді екені байқалған. Сондықтан осы шарттарды реттеу немесе оңтайландыру арқылы қабыршақтардың қасиеттерін басқаруға болады. Пиролизді тозаңдыру жабдығы әдетте бүріккіш, прекурсор ерітіндісі, төсемені қыздырғыш және температура реттегіштен тұрады. Пиролизді тозаңдыру арқылы жұқа қабыршақтарды алу үш негізгі кезеңге бөлінеді: (i) прекурсор ерітіндісін тозаңдыру, (ii) түскен аэрозольді тасымалдау және (iii) төсемелерді прекурсордың ыдырауы. Пиролизді тозаңдыру әдісімен метал оксидтері сияқты түрлі жұқа қабыршақтық материалдар химиялық түрде тұндырылған. Оларға фтормен легіріленген және легіріленбеген  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , мырыш оксиді ( $\text{ZnO}$ ),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , сондай-ақ сульфидтер, қалайы сульфиді ( $\text{SnS}$ ) және мырыш сульфиді ( $\text{ZnS}$ ) жатады.

### *Фотохимиялық тұндыру (PCD).*

Фотохимиялық тұндыру (PCD) әдісі жұқа қабыршақтарды алу технологиясында қарапайымдылығы және ультракүлгін жарық көзі арқылы төседегі реакцияны белсендіруімен назар аударады. Электрондардың фотондарды сіңіру арқылы қозған күйге өтуі расталған. PCD әдісімен жұқа қабыршақтарды тұндырудың екі негізгі тәсілі бар: (1) төсе ерітіндіге батып, тұндыру процесі бойы жарық сәулесімен сәулеленеді, (2) аз мөлшердегі ерітінді горизонтальді орналастырылған төсеге тамызылады да, жоғары қысымдағы (500 Вт) сынап доғалы лампа көзімен сәулеленеді. PCD процесінің егжей-тегжейлері А. Денгбаолеер тарапынан сипатталған [38]. Тұндыру параметрлері — жұмыс ерітіндісінің концентрациясы, тұндыру уақыты, сәулелену қарқындылығы және бату тереңдігі — жоғары сапалы жұқа қабыршақтарды алу үшін өзгертілуі мүмкін. Осы әдіспен  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}_y$ ,  $\text{GaS}_x\text{O}_y$  сияқты сульфидтер мен селенидтер тұндырылған. PCD әдісі салыстырмалы түрде қарапайым әрі арзан, қабыршақтарды жақсы басқарумен алуға мүмкіндік береді және үлкен аумақтарға тұндыруға жарамды. PCD-нің бірнеше артықшылығы бар: (1) төмен температурада тұндыру, (2) кез келген төсемені қолдану мүмкіндігі, (3) реакцияны оптикалық модуляция арқылы бақылау, (4) процесс қарапайымдылығы және (5) кең спектрлі химиялық прекурсорларды қолдану мүмкіндігі. Алайда, төмен тұндыру жылдамдығы және қабыршақтың қалыңдығына әсер ететін төсе орналасуын бақылаудың қиындықтары сияқты

мәселелер фотохимиялық тұндыру кезінде ескерілмей қалмауы керек. Бұл мәселелер немесе қиындықтар жабдықты өзгерту арқылы шешілуі мүмкін.

#### *Электротұндыру.*

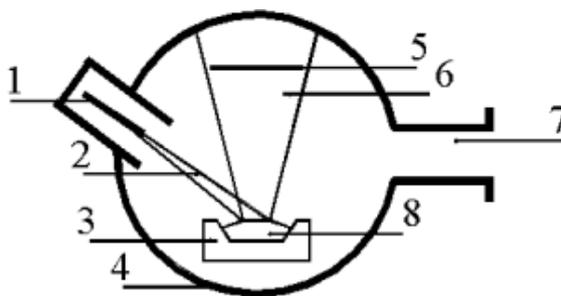
Электротұндыру - микротүзілмелі және нанотүзілмелі сапалы жұқа қабыршақты бөлме температурасында немесе жоғары температурада алу немесе тұндыру үшін кеңінен қолданылатын қарапайым және арзан әдіс. Бұл әдіске көптеген ғалымдар мен технологтар әлі де қызығып, шабыттанады, себебі ол атом деңгейінде таңғажайып мүмкіндіктер мен ерекше әмбебаптық ұсынады, бұл оны кең ауқымды қолданулар үшін тартымды етеді. Бұл технология болашақ технология ретінде қарастырылады. Негізінен қабыршақ электрокондуктивті (өткізгіш) төсемелерге (жазық немесе күрделі беттері бар) тұндырылады, олар иондары (катиондар мен аниондар) бар ерітінді/электролитке батырылады. Әдетте, сульфидтер негізіндегі материалдарды электротұндыру кезінде қабыршақтағы қажетсіз оттекті жою үшін немесе оттегі прекурсоры қызметін атқаратын оттегіні еріткен ерітіндіден метал оксидтерінің қабыршақтарын тұндыруды жеңілдету үшін оттегі, азот немесе аргон газымен барботирлеу (ағып өту) жүргізіледі. Электрод-электролит шекарасында жүретін электрохимиялық реакция электротұндыру процесінің негізгі факторы болып табылады. Электродтық реакция — электрод пен электролиттің шекарасында ғана өтетін гетерогенді реакция. Ол мына кезеңдерді қамтиды: (1) метал иондарының электрод бетіне диффузиясы, миграциясы және конвекциясы, (2) иондардың электрон разряд реакциясы арқылы бетте адсорбциясы және (3) шөгіндінің өсуі, ол қатты фазалық диффузия процестерін қамтуы мүмкін. Осы процестердің біреуі немесе бірнешеуі тұндыру жылдамдығын шектейді. Ең қарапайым реакциялар тек реагенттің электродқа массалық тасымалдануын, адсорбцияланбаған бөлшектердің қатысуымен электрондардың тасымалдануын және өнімнің ерітінді көлеміне тасымалдануын қамтиды. Тұрақты токқа жеткенде, реакцияның барлық сатыларының жылдамдықтары тең болады. Жылдамдықты анықтайтын сатылар ток шамасымен анықталады, ол көбінесе бір немесе бірнеше реакцияның инерциясымен шектеледі.

Электродтық реакция металдың зоналық теориясына сәйкес өткізгіштік аймағындағы еркін электрондардың толқындық қозғалысы ретінде көрінеді. Реакцияда жарық жылдамдығына тең өте жоғары жылдамдықтағы еркін электрондардың қозғалысы және қалыпты температурадағы электролиттегі иондардың хаосты қозғалысы жүреді. Сонымен қатар, электродқа сыртқы потенциал қолданылғанда қолжетімді түрлердің жергілікті тауысылуы байқалады. Бұл ерітіндінің көлемінен шекараға дейін диффузияның өткізгіштегі электрон қозғалысымен салыстырғанда өте баяу болуы себепті болады. Электрод маңындағы түрлердің қайта түзілуі баяу болғандықтан, ток тығыздығы төмендейді. Ерітіндіні араластыру ерітіндінің көлемінен шекараға дейін тасымал процесін оңтайландырады. Сондай-ақ, тәжірибелік электротұндыру кезінде метал иондары электродтың бір жағынан тұтас қабат немесе парақ түрінде тұнбайтынын ескеру маңызды болып табылады.

Электротұндыру әдісінің әмбебаптығы жұқа қабыршақтарды тұндыруда керемет нәтижелер көрсетті, яғни тартымды түсті металдық жабындардан бастап, микротүзілмелі және нанотүзілмелі жартылай өткізгіш жұқа қабыршақтардың тұтас қабаттарына дейін. Метал оксидтері, сульфидтер, селенидтер және теллуридтер сияқты түрлі жартылай өткізгіш жұқа қабыршақтық материалдарды қарапайым ED процесін қолдана отырып, бөлме температурасында немесе оған жақын температурада алуға болатынын дәлелдеді. Мысалы, ZnO-ның мықты адгезиялы жұқа қабыршақтарын электротұндыру арқылы бөлме температурасында және 60–80°C жоғары температурада ерітілген оттегі, нитрат иондары және сутегі асқын тотығы (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) оттегі прекурсорлары ретінде қолданып, бірнеше зерттеушілер сәтті алған. Сонымен қатар, Cu<sub>2</sub>O қабыршақтарын негізгі су ерітінділерінде 40–65°C температурада электротұндыру әдісі арқылы алу сәттілігі хабарланған. Негізінде, Катаяма және Ичимура сынды ғалымдар электротұндыру әдісімен Cu<sub>2</sub>O және ZnO жұқа қабыршақтарынан тұратын гетерожелілі күн элементтерін әр қабатын кезең-кезеңімен салып шығу арқылы жасауға болатынын хабарлаған және көрсеткен. Басқа сәтті гетерожелі күн элементтерін электротұндыру арқылы алу туралы хабарламаларға Абдель Халимнің зерттеген InS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-SnS гетероқұрылымы кіреді, мұнда екі қабат та бөлме температурасында тұндырылған. Бұл мәліметтер электротұндыру әдісінің икемділігі мен қарапайымдылығын тағы да дәлелдейді.

*Электрон-сәулелік булану.*

Электрон-сәулелік булану — заттарды буландырудың термиялық булану әдісінің бір түрі болып табылады, мұнда электрон-сәулелік буландырушы құрылғылар пайдаланылады. Олар буланатын заттың кішкентай бетінде жылу энергиясын шоғырландыруға мүмкіндік береді. 4-суретте электрон-сәулелік булану схемасы көрсетілген. Буланатын зат қыздырылған катодтан шығарылатын үдетілген электрондардың фокусталған сәулесімен бомбалануы нәтижесінде қыздырылады да, буланады [28].



4 сурет – Электрон-сәулелік буланудың жұмыс принципі

Содан кейін буланудың нысанынан төсеме бетіне дейін бу тасымалданады, мұнда қабыршақ өсе бастайды. Электрон-сәулелік булану үшін қажетті вакуум деңгейі: 10<sup>-2</sup> – 10<sup>-8</sup> Па [29].

*Вакуумдық доғалық булану.*

Доғалық разряд арқылы тұндыру принципі — жоғары тоқты доғалық разрядтарда шашыратылатын материалдың эрозиясы, жоғары жылдамдықпен (бөлшектердің энергиясы  $E$  дейін  $10 \text{ эВ}$ ) ионизацияланған бу фазасының (20-100% иондар) тасымалы және төсеме бетінде конденсациясы негізінде жүзеге асады [30]. 5-суретте доғалық разряд арқылы тұндыру принципінің схемасы көрсетілген.



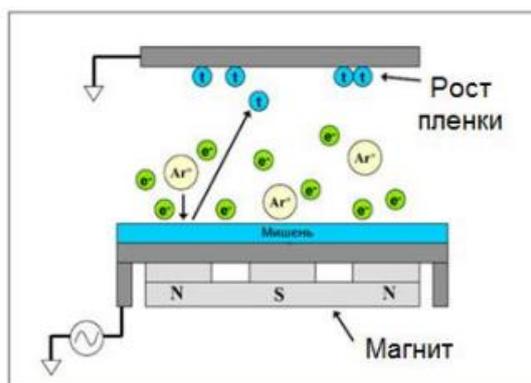
5 сурет – Доғалық разряд арқылы тұндыру принципінің схемасы

Негізгі артықшылықтары: осы әдістің электрлік қуаты іс жүзінде шексіз, әмбебаптығы, ионизация коэффициентінің жоғары болуы, ең жоғары мүмкін тұндыру жылдамдығы, ионизация үшін қосымша газ қажет еместігі болып табылады. Негізгі кемшіліктері: доғалық көздердің құрылымының салыстырмалы күрделілігі, бөлшектердің энергиясының реттелмеуі және тұндырылатын материал ағынында тамшы фазасының болуы.

#### *Магнетронды тозаңдыру.*

Бұл жүйеде нысананың материалы жұмыс газдарының иондары, мысалы  $Ar$ , арқылы бомбалау нәтижесінде тозаңдырылады, олар аномалды тұтанған разряд плазмасында пайда болады. Ион ағынының тығыздығы жоғары болғандықтан, жүйелердің тозаңдыру жылдамдығы жоғары болып табылады, себебі тұтанған разряд плазмасы магниттік өрістің күшті көлденең өрісімен тозаңдырылған бетінде шоғырланады. Нысананың беті, ол магниттік өріс күш сызықтарының кіріс және шығыс орындарының арасында орналасады, қарқынды бүркіліп, оның геометриясы магниттік жүйенің полюстерінің пішінімен анықталатын жабық жол түрінде болады. Аномалды тұтанған разряд пайда болып, нысананың (теріс потенциал) және оның арасында тұрақты кернеу болғанда біркелкі емес электр өрісі түзіледі. Ионды бомбалау әсерінен электрондар катод бетінен шығарылады. Олар нысананың бетінде магниттік өрістің әсерімен күрделі циклоидаль қозғалыс жасайды, магниттік өріске ұсталып тұрады. Магниттік өрістің әсерінен электрондар катодқа қайтып келеді, ол оларды итереді, сондықтан олар тұзақта болады. Осы тұзақ ішінде электрондар бірнеше рет газ атомдарымен соқтығысқанша айналып жүреді де, электр өрісінен алған энергиясын жоғалтады. Басқа жұқа қабыршақтарды алу әдістерінен айырмашылығы, магнетронды тозаңдыру әдісі жабындының қалыңдығын өте дәл реттеуге мүмкіндік береді, яғни оның өткізгіштігін, бұл белгілі өткізгіштікке ие құрылымдар жасау кезінде өте маңызды.

Магнетронды тозаңдыру жұмыс принципі 6-суретте көрсетілген.



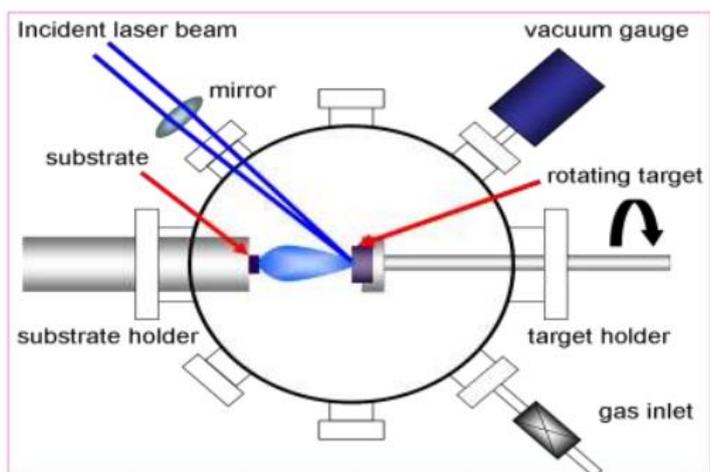
6 сурет – Магнетронды тозаңдырудың жұмыс принципі

Әдістің негізгі артықшылықтары: төсеме температурасының төмендігі, тұндыру жылдамдығының жеткілікті жоғары болуы, жабынды қалыңдығының жоғары тығыздығы және жақсы біркелкілігі, процестің ұзақ мерзімді тұрақтылығы және жақсы басқарылуы. Бұл магнетронды тозаңдыру конденсацияланатын бөлшектердің жоғары энергиясымен және плазманың бетке қосымша әсерімен байланысты. Магнетронды шашырату әдісі салыстырмалы түрде арзан және үлкен ауданды жабуға мүмкіндік береді. Магнетронды шашырату жүйесінің кемшілігі – реакциялық газ болған жағдайда металдарды шашырату кезінде процестің тұрақсыздығы мүмкіндігі. Газ атомдары мен иондарының мишенің материалына әсері бірқатар проблемаларға әкелуі мүмкін: «анодтың жоғалуы» мәселесі, электрлік пробойлардың пайда болуы, мишенің тотығуына байланысты шашырату жылдамдығының төмендеуі.

#### *Лазерлік тұндыру.*

Импульстік лазерлік тұндыру принципі, жүйенің қарапайым болуына қарамастан, өте күрделі физикалық құбылыс болып табылады. Ол тек лазердің қатты нысанаға жоғары қуатты импульстік сәулелену әсері кезінде материалмен физикалық өзара әрекетін ғана емес, сонымен қатар жоғары энергиялы бөлшектердің плазма шоғын қалыптастыруды және абляцияланған материалды плазма шоғымен бірге қыздырылған төсеменің бетіне тасымалдауды қамтиды.

Импульстік лазерлік тұндыру принципі 7-суретте көрсетілген.



7 сурет – Лазерлік тұндырудың жұмыс принципі.

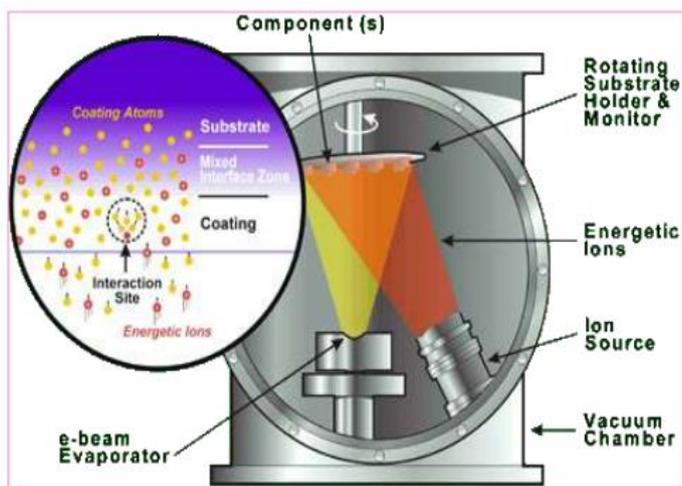
Осылайша, жұқа қабыршақны қалыптастыру процесі жалпы төрт негізгі кезеңге бөлінеді [31]:

- Лазерлік сәуленің нысанаға әсері
- Абляцияланған материалдардың динамикасы
- Абляцияланған материалдардың төсеменге тұндыруы
- Төсемен бетінде жұқа қабыршақның пайда болуы және өсуі

Процестің әр кезеңі сапалы эпитаксиялық кристалды, стехиометриялық, біркелкі және аз кедір-бұдырлы жұқа қабыршақты қалыптастыру үшін шешуші маңызға ие.

*Ионды-сәулелі тұндыру.*

Ионды-сәулелі тұндыру (IBAD)– адгезиялық беткі жабындарды ерекше қасиеттермен алу үшін қолданылатын жаңа қуатты әдіс. Бұл әдіске арналған құрылғы сипатталған. Ол цилиндрлік вакуумдық камерадан, айналмалы суытылатын нысана ұстағышынан, булануды қамтамасыз ететін электронды зеңбіректен, газ тәрізді иондар үшін дуоплазматрон ион көзінен және қажетті қуат көздері мен басқару құралдарынан тұрады (8-сурет). Булану мен бомбалау кезектесіп немесе бір уақытта жүзеге асуы мүмкін. Ион көзі 30 кэВ дейін энергиялы иондарды компонент бетіне бағыттайды. Компонент буланатын және иондық сәуле қиылысында орналасады. Аргон үшін сәуле ағымы шамамен 7 мА құрайды [32].



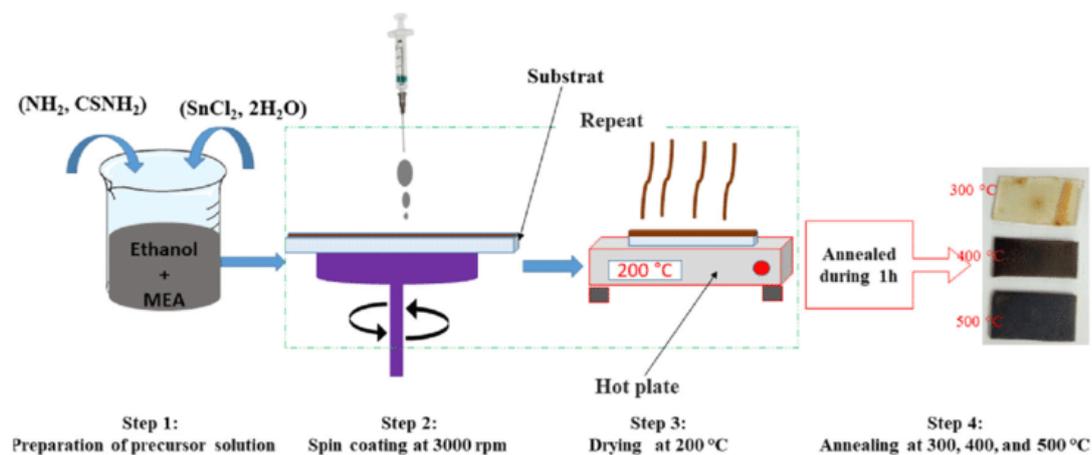
8 сурет – Ионды-сәулелі тұндырудың сұлбасы

Тұндырудың басқа әдістерінен ерекшеленетін бір мезгілдегі ионды бомбалау әдісі қабыршақтың адгезиясын айтарлықтай жақсартады және қабыршақтың морфологиясы, тығыздығы, кернеу деңгейі, кристалдық құрылымы мен химиялық құрамын бақылауға мүмкіндік береді. Ионды бомбалау көптеген әртүрлі металдық және керамикалық жабындарды тұндыруға мүмкіндік береді. Металдық жабындарға мысал ретінде күміс, алтын, платина [33] және титан [34] жатады.

#### *Центрифугалау немесе золь-гель әдісі*

Центрифугалау (spin-coating) немесе золь-гель процесі (кейде «жұмсақ химия» деп те аталады) — жұқа қабыршақтарды төсемеге (көбінесе шыныға немесе ТСО жабылған бетке) қолданудың тағы бір сұйық химия әдісі. Бұл әдіс негізінен дискретті бөлшектерден немесе тор тәрізді полимерлерден тұратын гельдің химиялық ерітіндісінен материалдар жасауға арналған. Типтік прекурсорлар ретінде металдардың алкоксидтері мен хлоридтері пайдаланылады, олар гидролиз және поликонденсация реакцияларының әртүрлі түрлеріне ұшырайды. Золь-гель прекурсоры жоғары жылдамдықпен (әдетте шамамен 3000 айн/мин) центрифугаланады, бұл ерітіндінің төсемеге біркелкі таралуын қамтамасыз етеді.

Қабыршақтың соңғы қалыңдығын анықтау үшін әртүрлі факторлар ескеріледі: тұтқырлық, кептіру жылдамдығы, қатты заттардың пайыздық мөлшері және беттік керілу. Қажет болған жағдайда қабыршақтың қалыңдығын арттыру үшін процесті бірнеше рет қайталауға болады. Осылайша, бұл әдіс қалыңырақ үлгілер алу үшін көп сатылы процесс болып табылады. 9-суретте золь-гель әдісімен қабыршақтарды алу сызбасы көрсетілген.



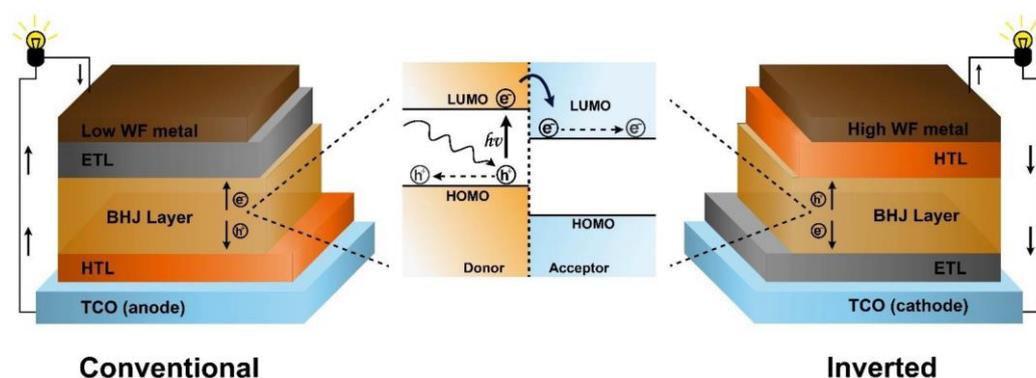
9 сурет – Золь-гель әдісімен қабыршақтарды алу сұлбасы

Центрифугалау әдісінің ең маңызды факторларының бірі – оның қайталанушылығы болып табылады. Центрифугалау процесін анықтайтын параметрлердегі кез келген ұсақ өзгерістер центрифугалау әдісімен салынған қабыршақтың қасиеттерінің түбегейлі өзгеруіне әкелуі мүмкін. Термикалық өңдеу көбінесе аморфты қабыршақты кристалдандыру немесе артық еріткішті жою мақсатында жүргізіледі. Золь-гель процесінде жұқа қабыршақты дайындау үш негізгі кезеңге бөлінеді: (i) прекурсор ерітіндісін дайындау, (ii) дайындалған зольден таңдаулы субстратты төсеуге түсіру және (iii) термикалық өңдеу. Золь-гель әдісі жұқа қабыршақтарды алу саласында үлкен қызығушылық тудырады, себебі бұл әдіс қарапайым, өңдеу температурасы төмен, стехиометрияны бақылауға мүмкіндік береді және үлкен аудандарда біркелкі әрі химиялық тұрғыдан тұтасты қабыршақтар жасауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, бұл әдіс легирлеу процесін жеңілдетеді. Золь-гель әдісі ZnO, CuO, Cu<sub>2</sub>O және SnO<sub>2</sub> сияқты түрлі металл оксидтерін алу үшін сәтті қолданылған, олар фотоэлектрлік құрылғылар өндірісі үшін потенциалды қасиеттерді көрсетті. Дегенмен, бірқатар кемшіліктерін атап өту қажет: (a) тазалықты сақтау қиындығы, (b) процестің көп сатылы болуы (ол қайталанушылық пен өнімділікке әсер етеді), (c) жоғары температуралы процесс, (d) қымбат химикаттарды қолдану қажеттілігі және (e) қажетті гельді алу үшін әдетте ұзақ уақыт күту қажет болады, бұл процесс шарттарына байланысты бірнеше сағаттан бірнеше күнге дейін созылуы мүмкін.

### 1.3 OSC жүйесіндегі SnO<sub>2</sub> қабыршақтары негізіндегі ETL қабаттары

Тура заряд тасымалдайтын OSC құрылымы бірнеше қабаттан тұратын құрылым болып табылады, онда көлемдік гетероауысу композиті электрондардың төмен шығу жұмысына ие металл катод (мысалы, Al, Ca немесе Ba) мен жоғары мөлдірлікке ие металл оксидті анодтың арасында орналасқан (10-сурет) [35]. Алайда, вакуумдық әдіспен жоғарғы электродты салу кезінде микрокеуектер пайда болуы мүмкін, бұл оттегі мен судың көлемдік гетероауысу композитіне диффузиясын арттырып, OSC белсенді қабатын бұзады. Сонымен қатар, вакуумдық әдіспен электродтарды қымбат

салу олардың көп көлемде өндірілуін тиімсіз етеді. Осы себептен қазіргі таңда тік заряд тасымалдайтын OSC төмен тұрақтылыққа ие және деградацияға бейім болып табылады. Осы мәселені шешу үшін кері заряд тасымалдайтын (инверттелген) OSC құрылымы жасалды (10 суретте көрсетілген). Инверттелген OSC технологиясы өндіріс үшін ыңғайлы және қоршаған ортаға төзімді алтын, күміс сияқты металдарды пайдалануға мүмкіндік береді. Осы тұрғыдан алғанда, инверттелген OSC дәстүрлі күн элементтеріне қарағанда коммерцияландыру үшін үлкен әлеуетке ие [35].



10 сурет — Тура және инверттелген OSC схемасы және олардың жұмыс принципінің қарапайым көрінісі [4]

Металл оксидтеріне негізделген ETL қабаттары көзге көрінетін спектр аймағында жоғары мөлдірлікке және легірлеу немесе химиялық модификация арқылы энергия деңгейлері мен электрлік қасиеттерді өзгерту мүмкіндігіне байланысты үлкен қызығушылық тудырды [36]. OSC-ларда қолданылатын белгілі металл оксидтері арасында ZnO [37-40] және TiO<sub>2</sub> [41, 42] ерекшеленеді.

Инверттелген OSC-ларда ZnO нанобөлшектерінен жасалған ETL жиі қолданылады, себебі оның электрондардың жоғары қозғалғыштығы, көрінетін жарықты жоғары өткізгіштігі, ауадағы тұрақтылығы және реттелетін электрлік, оптикалық қасиеттері бар. OSC-тардың төмен тиімділігінің бір себебі — ZnO негізіндегі ETL қабатында болатын көлемді және беттік ақаулар. Бұл ақаулар рекомбинацияны күшейтіп, диффузия арналарын бөгеп, электрондардың OSC ток жинаушы электродына тиімді жиналуын төмендетеді [43].

Мезокеуекті TiO<sub>2</sub> — OSC үшін ең кең таралған ETL материалы [44]. Алайда TiO<sub>2</sub> қабыршақтарын жоғары температурада қыздыру қажеттілігі оның иілгіш күн элементтерінде қолданылуына мүмкіндік бермейді [45]. Сонымен қатар, TiO<sub>2</sub>-нің ультракүлгін сәулелік әсерінен каталикалық белсенділігі фотоактивті қабатты ыдыратуды жеделдетеді, бұл құрылғы жұмысының тұрақсыздығына және оның қызмет ету мерзімінің қысқаруына әкеледі [46–49]. Тағы бір маңызды нәрсе — ZnO және TiO<sub>2</sub> негізіндегі ETL қабаттарының заряд тасымалдаушылардың қозғалғыштығы салыстырмалы түрде төмен.

Соңғы жылдары SnO<sub>2</sub> OSC үшін ETL ретінде кеңінен танылды, себебі ол TiO<sub>2</sub>-ге қарағанда бірқатар артықшылықтарға ие: электрондардың жоғары қозғалғыштығы, өткізгіштік белсенділік деңгейінің тереңдігі, энергия

деңгейлерінің сәйкес келуі, төмен температурада кристалдануы және тамаша химиялық тұрақтылығы [50-55]. Алайда,  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарын синтездеген кезде оттегі вакансиялары пайда болады, олар қабыршақтың көлемінде де, бетінде де ақаулардың көздері болып табылады және заряд тасымалдаушыларды тұтқындап, олардың қозғалғыштығын төмендетеді [110]. Сонымен қатар,  $\text{SnO}_2$  бетінде қанықпаған бос Sn байланыстары пайда болуы мүмкін, олар қоршаған атмосферадан  $\text{O}_2$  және  $\text{H}_2\text{O}$  молекулаларын сіңіреді. Бұл электрондардың тұтқындауына және электрондардың тиімді тасымалдануына кедергі келтіретін потенциалдық бөгеттердің пайда болуына әкеледі [56].  $\text{SnO}_2$ -нің төмен температурада өңделген қабыршақтарына тән тағы бір маңызды мәселе — оның төмен кристаллдық деңгейі мен нашар өткізгіштігі [57].

[58] жұмыста  $\text{SnO}_2$  ETL төмен температурада ( $185^\circ\text{C}$ ) қыздырылған кезде жоғары температурада ( $500^\circ\text{C}$ ) қыздырылғаннан жақсы жұмыс істейтіні көрсетілген. Бұл төмен температурада қыздыру интерфейсті және энергия аймағының үйлесімділігін оңтайландырып, тесіктердің тасымалдану арналарын тиімді бөгеп, зарядтардың рекомбинациясын азайтуға мүмкіндік береді. Ал жоғары температурада қыздыру  $\text{SnO}_2$ -нің агрегациясын күшейтіп, оның астындағы өткізгіш негізді ашуы мүмкін, бұл фотоактивті қабатпен тікелей жанасуға әкеліп, зарядтардың рекомбинациясын арттырады. Қазіргі уақытта  $\text{SnO}_2$ -ді дайындаудың жаңа әдістері арқылы қыздыру температурасын бөлме температурасына дейін төмендету мүмкін болды [59–62].  $\text{SnO}_2$  негізіндегі ETL-ді төмен температурада алу технологиялары икемді пластикалық фотовольтаика үшін перспективті болып табылады [63].

$\text{SnO}_2$  кристалын төмен температурада алу мүмкін болғандықтан, оны тиімді OSC үшін ең перспективті баламалы ETL ретінде қолдануға болады [113]. Алайда, төмен температурада өңделген  $\text{SnO}_2$ -де жеткіліксіз кристаллдық, ақауларлардың жоғары тығыздығы және төмендетілген өткізгіштік OSC тиімділігін әрі қарай жақсартуға шектеу қояды [64]. Бұл мәселені шешу үшін өте төмен электрон қозғалғыштығы бар аморфты  $\text{SnO}_2$  [65] немесе легірлеу және модификациялау әдістерін қолдануға болады [4,66].

OSC тиімділігі тікелей  $\text{SnO}_2$  ETL-нің электрлік және химиялық қасиеттеріне байланысты [67]. Алайда  $\text{SnO}_2$  өндірісінде пайда болатын оттегі ақаулары, координацияланбаған  $\text{Sn}^{4+}$ , беткі гидроксил топтары және т.б. ақаулар заряд тасымалдау үрдістерін қиындатып, рекомбинацияны күшейтіп, OSC тиімділігі мен тұрақтылығын төмендетеді [68, 69].

Жақында жүргізілген зерттеулер ETL-ді физикалық және химиялық әдістермен модификациялау  $\text{SnO}_2$ /фотоактивті қабат интерфейсін оңтайландырып, OSC өнімділігін арттыруға мүмкіндік беретінін көрсетті [70, 71]. Модификаторларды енгізу тәсіліне байланысты физико-химиялық модификация көлемдік және беткі модификацияға бөлінеді. Көлемдік модификация-модификаторды  $\text{SnO}_2$  коллоидына қосу, нәтижесінде модификатор  $\text{SnO}_2$  қабаты көлемінде қалады. Модификатор  $\text{SnO}_2$  бөлшектерімен химиялық байланыс немесе физикалық байланыс арқылы бірігіп, ETL  $\text{SnO}_2$ -нің электрлік қасиеттерін жақсартады. Беттік модификацияда модификатордың жеке жұқа қабаты  $\text{SnO}_2$  қабатына жағылады, ол  $\text{SnO}_2$  мен

фотоактивті қабаттың арасындағы аралық қабат ретінде әрекет етеді. Бұл жағдайда модификатор интерфейс ақауларын пассивациялауға ықпал етеді.

#### **1.4 OSC үшін SnO<sub>2</sub> негізіндегі нанокөпозитті электронды тасымалдау қабаты**

Қазіргі технологиялар жоғары химиялық және термиялық тұрақтылыққа, жақсы өткізгіштікке, мөлдірлікке, сондай-ақ селективті катализдік немесе сенсорлық белсенділікке ие көпфункционалды материалдарды жасауды талап етеді. Осыған байланысты метал оксидтерінің бірнеше қасиеттерін біріктіретін оксидті көпозитті қабыршақтарға ерекше назар аударылады. Өзінің әмбебаптығы арқасында мұндай қабыршақтар оптоэлектроникада, сенсорлық құрылғыларда, энергетикада және катализде кеңінен қолданылады.

Оксидті көпозиттер құрамын, алу әдісін және қабыршақтың архитектурасын (мысалы, қабат-қабат жағу, бірлесіп үю, гетероструктуралар жасау) өзгерту арқылы физико-химиялық қасиеттерді икемді түрде реттеуге мүмкіндік береді.

Оксидті көпозитті қабыршақтарды келесі типтерге бөлуге болады:

- Гомогенді көпозиттер — қатты ерітінділерден тұрады, мысалы, ZnO:Al, SnO<sub>2</sub>:F, ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn), мұнда қоспа базалық оксидтің қасиеттерін өзгертеді.
- Гетерогенді көпозиттер — әртүрлі фазалардан тұрады, мысалы, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>, мультифункционалдылықты қамтамасыз етеді.
- Көпқабатты құрылымдар — әртүрлі функциялы қабыршақтардың (барьерлік, өткізгіш, активті қабаттар) ауыспалы қабаттары.

Нанокөпозитті қабыршақтарды синтездеудің ең кең таралған әдістері: магнетрондық шашу (sputtering), импульсті лазерлік тұндыру (PLD), атомдық қабаттық тұндыру (ALD), золь-гель әдісі, CVD және PECVD.

##### *SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> көпозиттері*

Титанды диоксиді (TiO<sub>2</sub>) — классикалық фотокатализатор және электрохимиялық тұрақты материал, бірақ салыстырмалы түрде кең тыйым салынған аймағы (~3.2 эВ анатаз үшін) оның көрінетін диапазонда белсенділігін шектейді. SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> көпозиттері осы шектеулерді ішінара жеңуге мүмкіндік береді. SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> көпозиттерін негізінен золь-гель, гидротермальдық синтез, ко-үю және имплантация әдістерімен синтездейді. Морфология нанобөлшектерден нанотүтікшелер мен core-shell құрылымдарына дейін өзгеруі мүмкін. Бірқатар зерттеулерде фотогенерацияланған заряд тасымалдаушылардың тиімді бөлінуіне ықпал ететін гетерофазалық шекаралардың пайда болуымен оңтайлы қасиеттерге қол жеткізілетіні көрсетілген. SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> гетероструктуралары ультракүлгін және көрінетін жарық астындағы органикалық бояғыштарды ыдырату реакцияларында жоғары фотокаталитикалық белсенділік көрсетеді. Сондай-ақ, газ сезімтал сенсорларда (CO, H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>), әсіресе төмен температурада жұмыс істегенде сезімталдықтың артқаны байқалады [72].

##### *SnO<sub>2</sub>/ZnO көпозиттері*

Мырыш оксидінің (ZnO) тыйым салынған аймағы ~3.3 эВ, жоғары электрон қозғалғыштығына және фотосезімталдыққа ие, бұл оны SnO<sub>2</sub>-пен

гетероструктуралар жасау үшін тартымды серіктес етеді. ZnO/SnO<sub>2</sub> композиттерін гидротермальды өсу, химиялық тұндыруы, спрей-пиролиз және біріктірілген тұндыру әдістерімен синтезделеді. Құрылымдар нанотүтікшелерден, нанопорошқтардан, кеуекті қабыршақтардан және молекулалы массивтерден тұрады. Компоненттердің қатынасын бақылау маңызды, себебі SnO<sub>2</sub> артықшылығы жүйенің өткізгіштігін төмендетуі мүмкін. ZnO/SnO<sub>2</sub> гетероструктуралары газ талдағыштарында, әсіресе ұшқыш органикалық қосылыстарға, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> сенсорларында, сондай-ақ күн элементтерінің фотоанодтары ретінде қолданылады. Мұндай композиттер фотожылу-химиялық сипаттамалардың жақсарғанын және фотокоррозияға төзімділіктің артқанын көрсетеді [73].

#### *SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композиттері*

Темір оксидінің ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) оптикалық тыйым салынған аймағы ~2.1 эВ, бұл оны фотокатализ және литий-ион аккумуляторлар үшін перспективті материал етеді. Бірақ оның төмен өткізгіштігі және агломерацияға бейімділігі практикалық қолдануды шектейді. SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композиттері бұл кемшіліктерді шешеді. SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композиттерін тұндыру, механохимиялық араластыру, гидротермальдық синтез және көміртек тасымалдаушыларын (мысалы, графен) қолданумен алады. Біркелкі нанобөлшектер таралуымен гетероструктуралар қалыптасады, бұл фазалардың тиімді жанасуын қамтамасыз етіп, жылу өңдеу кезінде бөлшектердің өсуін азайтады [74]. Мұндай композиттер көрінетін жарық аймағында Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> жұтуы мен зарядтардың тиімді бөлінуінің арқасында жоғары фотокаталитикалық белсенділік көрсетеді. Электрохимияда олар жоғары арнайы сыйымдылық пен циклдық тұрақтылықты көрсетеді, әсіресе көміртек матрицалары бар композиттерде, мұнда SnO<sub>2</sub> және Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> активті компоненттер болып, ал графен өткізгіш және буферлік матрица қызметін атқарады.

Оксидті композитті қабыршақтар қазіргі электроника, энергетика және сенсорикада көп пайдалы қасиеттерді біріктіретін перспективті материалдар тобына жатады. Оксидтердің комбинацияларының, синтез әдістерінің және құрылымдық конфигурациялардың алуан түрлілігі олардың мақсатты наномасштабтық қолдануларына кең мүмкіндіктер ашады. Бұл негіздегі құрылғылардың тиімділігі мөлдір электродтардың электрлік және оптикалық қасиеттеріне және олардың алыну технологиясына тәуелді болады. Аталған қасиеттердің жақсаруы химиялық құрамға, бөлшектер өлшеміне және SnO<sub>2</sub>-нің беткі ауданына айтарлықтай тәуелді. Сондықтан SnO<sub>2</sub>-ге Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сияқты қатты нанокұрылымды материалдардың енгізілуі бөлшектер өлшемін бақылау және мөлдірлікті арттыратын, сонымен қатар жоғары электрлік тасымалдау сипаттамалары бар композиттер алу үшін тиімді тәсіл болып табылады.

SnO<sub>2</sub> негізіндегі композитті қабыршақтар газ фазасындағы синтез, гидротермальдық тұндыру, инертті атмосферада конденсация, лазерлік абляция және золь-гель әдістерімен синтезделеді. Олардың ішінде золь-гель әдісі материал қасиеттерін дәл бақылауға, прекурсорлардың стехиометриясын тиімді басқаруға мүмкіндік беретін жоғары біркелкілік пен жақсы бақыланатын қасиеттер синтезіне байланысты ең перспективті әдістердің бірі болып

табылады. Золь-гель әдісінің қосымша артықшылықтары — микроструктураны болжаудағы икемділік, функционалдық топтарды енгізу мүмкіндігі, төмен күйдіру температурасы, сондай-ақ қажетті жабдықтың қолжетімділігі мен қарапайымдылығы және процестің салыстырмалы үнемділігі [75].

$\text{SnO}_2$  және оның композиттері наномасштапта құрылымдық және оптикалық қасиеттерімен жақсы танымал және күн энергиясын түрлендіру, катализ, газ сезімтал элементтер, антистатикалық қабыршақтар және мөлдір электродтарды өндіру сияқты салаларда кеңінен қолданылуы мүмкін [75–80]. Бұл құрылғылардың сипаттамалары мөлдір электродтардың электрлік және оптикалық қасиеттеріне және олардың алыну әдісіне тәуелді болады [81]. Құрылымдық және оптикалық қасиеттердің артуы наноұнтақтардың құрамына, өлшеміне және беткі ауданына қатты тәуелді. Сондықтан  $\text{Al}_2\text{O}_3$  матрицасымен және  $\text{SnO}_2$  сияқты қатты наноқұрылымды материалдан тұратын композитті алу үшін және матрицаның құрылымдық және оптикалық қасиеттерін, мысалы, материалдың өлшемі мен мөлдірлігін жақсарту үшін перспективті материал болып көрінеді. Композиттік наноұнтақтар бу фазасынан химиялық синтез, гидротермалды әдіс, инертті газдың конденсациясы, лазерлік абляция және золь-гель өңдеу сияқты әртүрлі әдістермен синтезделген. Золь-гель әдісі — наноұнтақтардың жоғары біркелкілігі мен бақылаулы қасиеттерін синтездеуге көптеген артықшылықтар ұсынатын әдістердің бірі. Прекурсор ерітіндісінің стехиометриясын жетік бақылау, микроструктураны реттеу мүмкіндігі, құрамды өзгерту жеңілдігі, әртүрлі функционалдық топтарды енгізудің қарапайымдылығы, салыстырмалы төмен күйдіру температурасы, сондай-ақ қарапайым және арзан жабдықтар — осы процестің қосымша артықшылықтары болып табылады [82].

### **1- бөлім бойынша қорытынды:**

Әдебиеттер шолуы негізінде  $\text{SnO}_2$  органикалық күн элементтерінде электронды тасымалдау қабаты ETL ретінде қолдануға перспективті материал болып табылады, себебі оның электрондардың жоғары қозғалғыштығы, энергияның үйлесімділігі және төмен температурада түзілу мүмкіндігі бар. Алайда, оның қолданылу тиімділігі жоғары ақаулық деңгейі мен төмендеген өткізгіштікпен шектеледі, әсіресе төмен температурада өңдеу кезінде. Осы мәселелерді шешу үшін физика-химиялық модификация әдістері мен қабықшаларды алу тәсілінің дұрыс таңдалуы маңызды болып табылады. Әсіресе, термиялық тұндыру және золь-гель әдістері  $\text{SnO}_2$  қабаттарын бақылау қасиеттерімен сапалы қалыптастыруға жақсы мүмкіндік береді, бұл интерфейсті жақсартып, икемді құрылғыларды қоса алғанда, органикалық күн элементтерінің тиімділігі мен тұрақтылығын арттыруға ықпал етеді.

## **2 СИНТЕЗДЕЛГЕН SnO<sub>2</sub> ҚАБЫРШАҚТАРЫН ДАЙЫНДАУ ЖӘНЕ ӨЛШЕУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ**

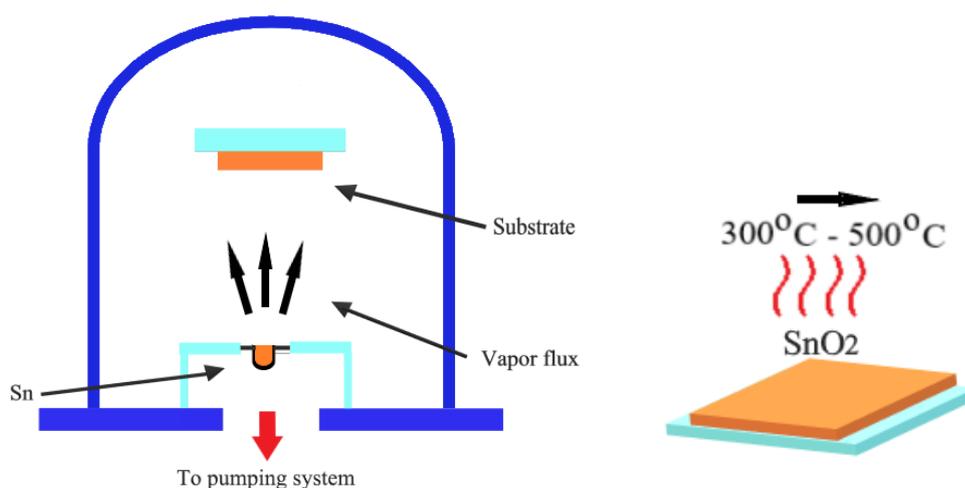
Бұл тарауда SnO<sub>2</sub> жұқа қабыршақтарын синтездеуге арналған ғылыми жабдықтар мен әдістер, органикалық күн ұяшықтарын дайындау тәсілдері және олардың физикалық қасиеттерін зерттеу сипатталады. Диссертациялық жұмысты зерттеу барысында қолданылған жабдықтар мен әдістер қазіргі заман талаптарына сай келеді және жұқа қабыршақтарды синтездеу мен зерттеу саласындағы отандық әрі шетелдік ғылыми зертханаларда кеңінен қолданылады.

### **2.1 FTO негізіндегі органикалық күн элементтеріне арналған төсемелерді дайындау**

Жұқа қабыршақтарды синтездеудің маңызды кезеңдерінің бірі – төсеме бетінің мұқият тазалануы. Алғашқы тазалау барысында төсеменің беткі қабаты этанол спиртіне малынған мақтамен (мақта дискісімен) сүртіліп, ірі қоспалардан тазартылды. Соңғы тазалау үш кезеңнен тұрады: перекись-аммиак ерітіндісінде қайнату, ультрадыбыстық ваннада еріткіштермен жуу және күшті ультракүлгін сәулеленумен өңдеу. Алдымен төсемелер 3%-дық 50 мл сутектік перекиспен және 15 мл сулы аммиактың ерітіндісінен және жалпы көлемі 200 мл-ге дейін жеткізілген араластырып дайындалған пероксиаммиакты ерітіндісінде өңделеді. Ұстағышқа бекітілген төсемелер химиялық стаканға салынып, осы ерітіндімен толтырылады. Кейін стакан 90–95 °С температурадағы су моншасына орналастырылады. Қайнату процесі 10–15 минутқа созылып, осы уақыт аралығында төсеме толық тазартылады. Қайнатудан кейін олар сумен мұқият шайылып, кептіргіш шкафқа орналастырылады және ылғалды толық кетіру әрі келесі жұмыстарға дайындау үшін толықтай кептіріледі. Бұдан соң төсемелер ультрадыбыстық ваннада ацетон және изопропанол ерітінділерінде жуылады. Ол үшін төсемелер ацетонға толтырылған химиялық стаканға салынып, суы бар ультрадыбыстық ваннаға орналастырылады да, 10 минут бойы ультрадыбыстық әсерге ұшыратылады. Кейін төсемелер ваннадан алынып, еріткіш толық кеткенше азот ағынымен кептіріледі. Бұдан соң ацетонмен тазартылған төсемелер изопропанолға толтырылған химиялық стаканға салынып, қайтадан суы бар ультрадыбыстық ваннаға орналастырылады және тағы да 10 минут бойы ультрадыбыстық өңдеуден өтеді. Одан кейін төсемелер ваннадан алынып, еріткіш толық кеткенше сығылған азот ағынымен кептіріледі. Төсемелерді тазартудың соңғы кезеңі 185 және 254 нм толқын ұзындықтарына ие қарқынды ультракүлгін сәулеленуді қолдану арқылы жүзеге асырылады. Күшті ультракүлгін сәуле көзі қолданылған жағдайда озон түзіліп, ол беттік ластануларды ұшқыш қосылыстарға дейін ыдыратады. Кейін бұл ұшқыш қосылыстар беткейден ешқандай із қалдырмай буланып кетеді. Нәтижесінде төсеме беті толықтай тазарады. Бұл үдеріс шамамен 50–60 минутқа созылады. Аталған мақсаттар үшін Ossila компаниясының UV Ozone Cleaner аспабы пайдаланылды.

## 2.2 SnO<sub>2</sub> жұқа қабыршақтарын вакуумдық термиялық тұндыру әдісімен алу

SnO<sub>2</sub> жұқа қабыршақтары FTO төсемелерінің бетінде термиялық тұндыру әдісі арқылы алынды. Бастапқы материал ретінде жоғары тазалықтағы дисперстік қалайы ұнтағы (Sigma-Aldrich, 99.99% trace metals basis) пайдаланылды. Тұндыру үдерісі вакуумдық ортада қабыршақтарды термиялық тұндыру мен қаптауға арналған CY-1700x-spc-2 үлгісіндегі қондырғыда (Zhengzhou CY Scientific Instruments Co., Ltd) жүргізілді. Тұндыру барысында төсеме бетінде біркелкі металл қабатының түзілуі қамтамасыз етілді. 11-суретте вакуумдық жағдайда термиялық тұндыру әдісімен SnO<sub>2</sub> қабыршақтарын алу процесі көрсетілген.



Сурет 11— SnO<sub>2</sub> қабыршағын алу процесі

Тұндыру аяқталғаннан кейін үлгілер атмосферада термиялық күйдіруден өткізілді, оның мақсаты – металл қалайыны SnO<sub>2</sub>-не дейін тотықтыру және қабыршақтың кристалдық құрылымын жақсарту болды. Термоөңдеу әртүрлі температураларда, 300 °C-тан 500 °C-қа дейінгі аралықта, 50 °C қадаммен жүргізілді. Әрбір күйдіру кезеңінің ұзақтығы 1 сағатты құрады.

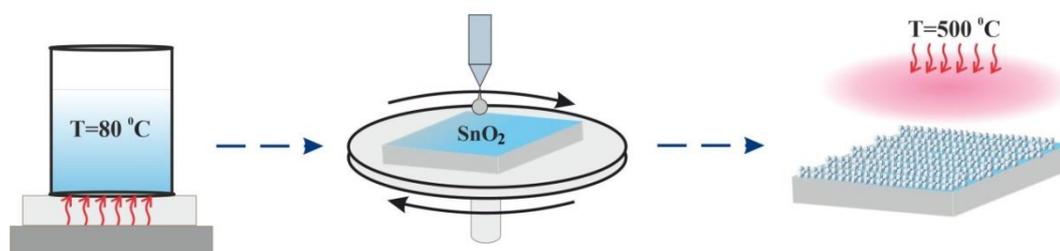
Мұндай температуралық градация SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының морфологиялық және құрылымдық қасиеттеріне термоөңдеу температурасының әсерін зерттеуге мүмкіндік берді. Алынған қабаттар органикалық күн элементтерінің құрылымында электрон тасымалдаушы қабаттар ретінде қолданылды.

## 2.3 SnO<sub>2</sub> жұқа қабыршақтарын золь-гель әдісімен алу

SnO<sub>2</sub> ерітінділерін әртүрлі спирттерді қолдана отырып дайындау бірнеше кезеңде жүзеге асырылды. Бірінші кезеңде 50 мг SnCl<sub>3</sub> (тазалығы 99,9%, Sigma-Aldrich) жеке-жеке 0,5 мл әртүрлі спирттерде — этанол, бутанол және изопропанол спирттерінде (тазалығы 99,9%, Sigma-Aldrich) ерітілді. Компоненттердің өзара әсерін болдырмау үшін ерітінділер бөлек ыдыстарда дайындалды. Әрбір ерітінді толық гомогенизацияны қамтамасыз ету және

алдын ала гидролитикалық әрі спиртолиздік процестердің басталуын мақсат ете отырып, 80 °C температурада магнитті араластырғышта 3 сағат бойы мұқият араластырылды.

Термиялық араластырудан кейін ерітінділерді бөлме температурасында 24 сағатқа қалдырды, бұл  $\text{SnCl}_3$  прекурсорының еріткішпен өзара әрекеттесуін толық аяқтауға және коллоидтық жүйені тұрақтандыруға мүмкіндік береді. Мұндай тәсіл қалайы иондарының біркелкі таралуына қолайлы жағдай жасап, тұрақты золь-жүйелердің түзілуіне ықпал етеді. Бұл жүйелер кейін золь-гель технологиясы арқылы  $\text{SnO}_2$  жұқа қабыршақтарын қалыптастыруға жарамды.  $\text{SnO}_2$  жұқа қабыршақтарын алу әдістемесі 12-суретте көрсетілген.



Сурет 12—  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарын алу әдістемесі

Қабыршақтарды алу үшін дайындалған ерітінді FTO бетіне центрифугалау әдісімен (SPIN150i үлгісі, Semiconductor Production System) 4000 айн/мин жылдамдықта жағылды. Бұдан кейін қабыршақтар ауа атмосферасында 500 °C температурада бір сағат бойы термиялық өңдеуден өткізілді.

#### **2.4 P3HT:ICMA, P3HT:PCBM және PTB7-TH:ITIC негізіндегі органикалық күн элементтерінің фотобелсенді қабатын жинақтау**

*P3HT:ICMA негізіндегі органикалық күн элементінің фотобелсенді қабатын жинақтау*

FTO/ $\text{SnO}_2$ /P3HT:ICMA/Pedot:PSS/Ag құрылымындағы полимерлі күн ұяшығын құрастыру үшін донор-акцепторлы компоненттер ретінде белсенді материалдар P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) және ICMA (indene-C60 monoadduct) қолданылды (өндіруші Sigma Aldrich, тазалығы 97%). P3HT:ICMA қоспасы сәйкес массалық қатынаста (1:0,8) 1 мл хлорбензолда (Sigma Aldrich) ерітілді. Алынған ерітінді компоненттердің толық біртектігін және толық еруін қамтамасыз ету мақсатында бөлме температурасында магнитті араластырғышта 24 сағат бойы араластырылды.

Фотобелсенді қабатты жағу алдын ала дайындалған, FTO қабатымен қапталған  $\text{SnO}_2$  негізіндегі төсемеге центрифугалау әдісімен жүзеге асырылды. Центрифугалау 2000 айн/мин жылдамдықта жүргізілді. Қабат жағылғаннан кейін полимерлі қабыршақтың морфологиясы мен кристалдық құрылымын

жақсарту, сондай-ақ қабаттар арасындағы күшті байланыс орнату мақсатында 140 °C температурада 10 минут бойы термиялық өңдеуден өткізілді.

Жоғарғы өткізгіш қабат ретінде PEDOT:PSS (Sigma Aldrich, қалыңдығы ~30 нм) центрифугалау әдісімен 3000 айн/мин жылдамдықта жағылды. Қалған еріткішті жою және өткізгіш әрі мөлдір қабат түзу мақсатында үлгі 120 °C температурада 15 минут бойы термиялық өңдеуден өткізілді.

Соңғы кезеңде жоғарғы металл электроды тұндырылды. Электрод материалы ретінде күміс (Ag) қолданылып, ол PEDOT:PSS бетіне вакуумдағы термиялық буландыру әдісімен жағылды. Тұндырылған күміс қабатының қалыңдығы шамамен 100 нм құрап, электрлік контакт пен жақсы шағылыстырғыш қасиетті қамтамасыз етті.

*РЗНТ:PCBM негізіндегі органикалық күн элементінің фотобелсенді қабатын жинақтау*

OSC құрылымы FTO/SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/РЗНТ:PCBM/PEDOT:PSS/Ag түрінде дайындалды. Фотобелсенді материал ретінде Sigma Aldrich фирмасының РЗНТ:PCBM (тазалығы 97%) қолданылып, ол 1 мл хлорбензолда сәйкес массалық қатынаста (1:0,8) ерітілді. Кейін ерітінді бөлме температурасында 24 сағат бойы араластырылды. Фотобелсенді қабат алдын ала SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> қабыршағы жағылған FTO астарына 2000 айн/мин жылдамдықта центрифугалау әдісімен жағылды. Алынған қабыршақ ауа атмосферасында 140 °C температурада термиялық өңдеуден өткізілді. Кемтік тасымалдаушы қабат PEDOT:PSS фотобелсенді қабат бетіне 3000 айн/мин жылдамдықта жағылып, кейін 120 °C температурада термиялық күйдіру жүргізілді. Жинақтау процесінің соңғы кезеңінде кемтік тасымалдаушы қабат бетіне вакуумдық-термиялық тұндыру әдісімен күміс электроды жағылды.

*PTB7-Th:ITIC негізіндегі органикалық күн элементінің фотобелсенді қабатын жинақтау*

FTO/SnO<sub>2</sub>/PTB7-Th:ITIC/PEDOT:PSS/Ag құрылымындағы органикалық күн ұяшығын жинақтау үшін фотобелсенді материал ретінде PTB7-Th:ITIC қоспасы қолданылды. Фотобелсенді қабаттағы донор-акцептор компоненттерінің массалық қатынасы 1:1,3 болды. Алғашқы кезеңде 11 мг PTB7-Th (поли[4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)бензо[1,2-b;4,5-b'] дитиофен-2,6-диил-альт-(4-(2-этилгексил)-3-фтортиено [3,4-b] тиофен-)-2-карбоксилат-2-6-диил], Ossila) 1 мл хлорбензолда 70 °C температурада магнитті араластырғыш пен қыздыруды қолданып 2 сағат бойы ерітілді.

Келесі кезеңде алынған ерітіндіге 14,4 мг ITIC (3,9-бис(2-метилден-(3-(1,1-дицианометилден)-инданон))-5,5,11,11-тетракис(4-гексилфенил)-дитиено [2,3-d:2',3'-d']-s-индацено [1,2-b:5,6-'] дитиофен, Ossila) қосылып, 70 °C температурада 24 сағат бойы араластырылды. Фотоактивті қабат алдын ала SnO<sub>2</sub> қабыршағы жағылған FTO төсемеге 1500 айн/мин жылдамдықта центрифугалау әдісімен жағылды. Алынған қабыршақ ауа атмосферасында 115 °C температурада термиялық өңдеуден өткізілді. Кемтік тасымалдаушы қабат PEDOT:PSS фотобелсенді қабат бетіне 3000 айн/мин жылдамдықта центрифугалау әдісімен жағылып, кейін 120 °C температурада күйдірілу арқылы жүргізілді. Жинақтау процесінің соңғы кезеңінде кемтік тасымалдаушы

кабат бетіне вакуумдық-термиялық тұндыру әдісімен күміс электроды жағылды.

## **2.5 SnO<sub>2</sub> жұқа қабыршақтарын сипаттау**

*Жұқа қабыршақтарының морфологиясы мен құрылымын өлшеу.* Алынған жұқа қабыршақтырдың беткі морфологиясын зерттеу үшін олардың топографиялық бейнелері растрлық электрондық микроскоп (MIRA 3LMU, TESCAN) көмегімен түсірілді. Элементтік талдау (EDX-талдау) энергодисперсиялық анализатор INCAPentaFET-x3 (Oxford Instruments, Англия) арқылы жүргізілді. Стандарт ретінде Co үлгісі пайдаланылды (9905-17, Micro-Analysis Consultants Ltd, Unit 19, Edison Road, St Ives, Cambridgeshire PE27 3LF, U.K.).

Үлгілердің беткі топографиясы атомдық-күштік микроскоп (АСМ) JSPM-5400 (JEOL, Жапония) көмегімен зерттелді. АСМ арқылы алынған бейнелерді өңдеу үшін сканерлеуші-зондты микроскопия деректерін талдауға арналған арнайы модульдік бағдарлама (Win SPMII Data-Processing Software) қолданылды.

SnO<sub>2</sub> жұқа қабыршақтарының рентгенфазалық талдауы (РФА) Томск политехникалық университетінің «Наноматериалдар және нанотехнологиялар» ғылыми-білім беру инновациялық орталығында (ағылш. Center for Sharing Use «Nanomaterials and Nanotechnologies» TPU) XRD-7000S дифрактометрінде монохроматтық CuK $\alpha$ -сәулеленуін ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) пайдалану арқылы жүргізілді. Түсірілім режимі [83]-жұмысқа сәйкес таңдалды. Зерттеу 2 $\theta$  бұрыштарының 20°-тан 80°-қа дейінгі диапазонында, 0,02° қадаммен жүргізілді. Әр қадамдағы түсірілім (сканирлеу) уақыты 2 секундты құрады. Қондырғының жұмыс кернеуі 40 кВ, ал ток күші 30 мА болды.

Дифрактограммаларды талдау арнайы «Crystallographica Search-Match» бағдарламалық қамтамасыздандыруы және халықаралық кристаллографиялық «PDF-4» деректер базасы көмегімен жүргізілді.

*SnO<sub>2</sub> жұқа қабыршақтарының оптикалық қасиеттерін өлшеу*

Жұқа қабыршақтардың жұтылу және өткізу спектрлері AvaSpec-ULS2048CL-EVO (Avantes) спектрометрінде тіркелді. Зондтаушы сәулелену көзі ретінде жұмыс спектрлік диапазоны 200–2500 нм құрайтын аралас дейтерий-галоген шамы AvaLight-DHc (Avantes) қолданылды.

Қабыршақтардың спектрлі-люминесценттік сипаттамалары әмбебап Avantes спектрометриялық кешенінде өлшенді. Зерттеу AvaSpec-ULS2048CL-EVO спектрометрі мен сәулеленудің 200–2500 нм спектрлік диапазонында жұмыс істейтін AvaLight-DHc дейтерий-галогенді біріктірілген жарық көзінің негізінде жүргізілді. Қоздыру көзі ретінде импульстік лазер Solar 2203 қолданылды.

Раман спектрлері Gurzil TORMS-532/TORMS-785 микроскопы (Thunder Optics, Франция) көмегімен өлшенді. Үлгілерді қоздыру үшін толқын ұзындығы 523 нм және сызық ені 0,1 нм болатын жартылай өткізгішті лазердің (Thunder Optics, Франция) сәулеленуі қолданылды.

## 2.6 OSC-нің вольт-амперлік және электротасымалдаушы сипаттамаларын өлшеу

*SnO<sub>2</sub> негізінде құрастырылған OSC-тің вольт-амперлік сипаттамаларын өлшеу*

Күн элементтерінің вольт-амперлік сипаттамалары PVIV-1A қондырғысында (Newport, Канада) өлшенді. Жарық көзі ретінде сәуле қарқындылығы 100 мВт/см<sup>2</sup> болатын күн энергиясының симуляторы Sol3A (AAA класы, Newport, Канада) қолданылды.

13-суретте күн элементтерінің вольт-амперлік сипаттамалары көрсетілген. Эксперимент барысында күн энергиясын электр энергиясына түрлендіру тиімділігі анықталды, ол келесі (1) формула бойынша есептелді:

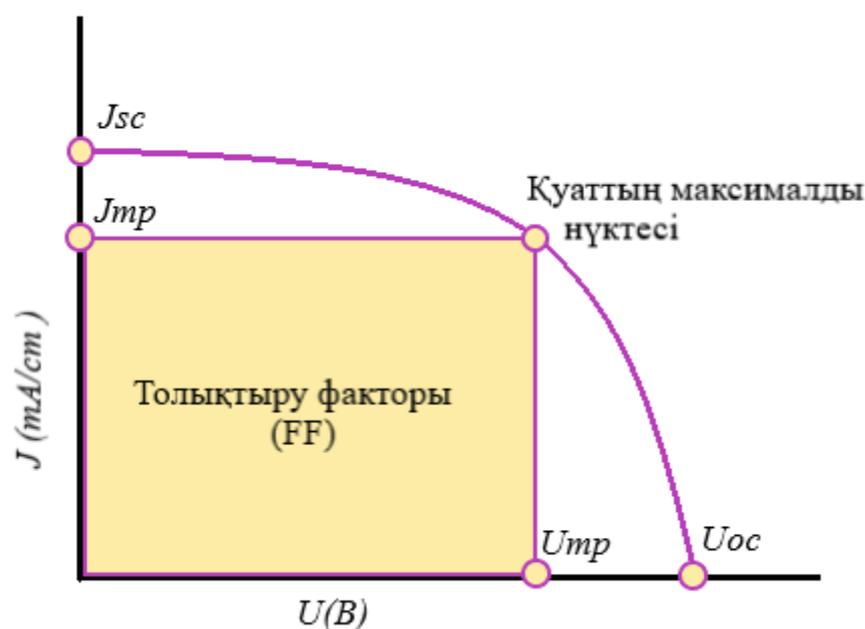
$$\eta = FF \frac{J_{SC} \cdot U_{OC}}{P_{IN}} \cdot 100\%$$

мұндағы FF – толтыру коэффициенті;

$J_{SC}$  – қысқа тұйықталу тогының тығыздығы;

$U_{OC}$  – бос жүріс кернеуі;

$P_{IN}$  – түсетін сәулеленудің кіріс қуаты.



Сурет 13 –КЭ вольт-амперлік сипаттамалары

Толтыру коэффициенті (FF) күн элементіндегі энергияның түрлену тиімділігін сипаттайды. Ол элементтің максималды қуатының шамасын ашық тізбектегі кернеу мен қысқа тұйықталу кезіндегі ток тығыздығының көбейтіндісіне қатынасы ретінде анықталады.

$$FF = \frac{U_{MP} \cdot J_{MP}}{U_{OC} \cdot J_{SC}}$$

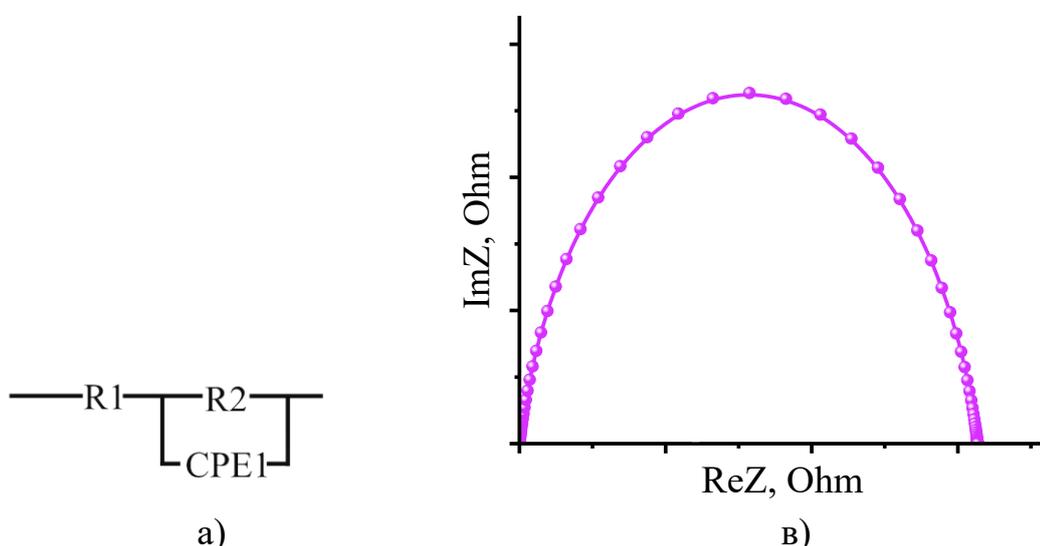
$J_{MP}$  және  $U_{MP}$  — күн элементінің максималды қуат нүктесіндегі ток тығыздығы мен кернеуі. Суретте күн элементінің типтік вольт-амперлік сипаттамасы көрсетілген, онда ПӘК-ті есептеу үшін қажетті барлық параметрлер бейнеленген.

*SnO<sub>2</sub> негізінде құрастырылған OSC -нің импеданс спектрлерін өлшеу*

Электрохимиялық импеданстық спектроскопия (ЭИС) соңғы жылдары кеңінен қолданысқа ие болды, себебі ол адсорбция механизмдерін, диффузия коэффициенттерін, заряд тасымалдаушылардың көшу жылдамдығының константаларын, рекомбинация үдерістерін, заряд генерациясының кедергісін, сыйымдылық сипаттамаларын және басқа да көптеген физикалық әрі электрондық параметрлерді анықтауға мүмкіндік береді. Бұл әдіс зерттелетін нысандардың шекаралық аймақтары жөнінде ғана емес, сонымен қатар олардың көлемінде жүретін әртүрлі процесстер туралы да ақпарат алуға жағдай жасайды.

Импеданс спектрлері айнымалы токтағы электрофизикалық сипаттамаларды зерттеуге арналған жиілік талдау модулі FRA-24M орнатылған потенциостат-гальваностат P-45X (Elins, Ресей) құрылғысы арқылы өлшенді.

Импеданс спектрлерін интерпретациялау үшін фотоэлектрлік элементтің эквивалентті электрлік сұлбасы пайдаланылды (13-сурет, а), мұнда  $R_1$  ( $R_w$ ) – көпқабатты үлдірдің эквивалентті кедергісі ( $R_{FTO}+R_{Al}$  сыртқы электродтарының арасындағы кедергі), ал  $R_2$  ( $R_{rec}$ ) – локализацияланған электрондардың кемтіктермен рекомбинациясын сипаттайтын кедергі болып табылады.



а)

в)

а) Электрлік эквиваленттік сұлба

в) Импеданс спектроскопиясының годографы

Сурет 14 – Импеданстық сипаттамалар

Импеданс спектрлерінің параметрлерін талдау және фитинг EIS-analyzer бағдарламалық пакеті арқылы жүзеге асырылды. 14-суретте импеданс спектроскопиясының годографы келтірілген. Сыйымдылық (C), сондай-ақ  $R_{rec}$  және  $R_w$  мәндері аталған бағдарламалық пакет көмегімен есептелді.

Импедансометрия нәтижелерін талдау диффузиялық-рекомбинациялық модельге сәйкес жүргізілді.

Тасымалдаушылардың тиімді рекомбинация жылдамдығы  $k_{eff}$  графиктің шеңберлі бөлігінің максимумына сәйкес (2) формула бойынша есептеледі.

$$k_{eff} = \omega_{eff}$$

Қабаттардағы заряд тасымалдаушыларының тиімді өмір сүру уақыты  $\tau_{eff}$  келесі (3) формула бойынша есептеледі.

$$\tau_{eff} = \frac{1}{k_{eff}}$$

Заряд тасымалдаушыларының тиімді еркін жүру ұзындығы келесі (4) формула бойынша есептеледі.

$$D_{eff} = R_{rec} / R_w \cdot k_{eff} \cdot L^2$$

Импеданс спектроскопиясы әдісімен алынған эксперименттік деректер ғылымның барлық салаларындағы сияқты «модельдер» арқылы түсіндіріледі. Алынған деректерді талдауға арналған модельдер екі класқа бөлінеді: бірінші класс – аналогтық модельдер, екінші класс – физикалық модельдер. Аналогтық модельдер электрлік эквиваленттік сұлбалар түрінде ұсынылады. Бұл кластағы модельдер зерттелетін жүйенің физикалық және электрохимиялық қасиеттерін толық сипаттай алмайды, тек оларды бейнелеу үшін қолданылады. Физикалық модельдер тек қана құбылысты сипаттап қана қоймай, шекаралық аймақта жүретін процестердің механизмдерін де ескере отырып бейнелеуге мүмкіндік береді.

## **2-бөлім бойынша қорытынды:**

Бұл бөлімде SnO<sub>2</sub> жұқа қабыршақтарын вакуумдық-термиялық тұндыру және золь-гель технологиясы арқылы синтездеу әдістері қарастырылды. Біртекті әрі сапалы жұқа қабыршақтарды түзуге мүмкіндік беретін оңтайлы синтез жағдайлары сипатталды. Осы қабыршақтар негізінде органикалық күн ұяшықтары құрастырылып, олардың негізгі сипаттамалары өлшенді. Атап айтқанда, күн энергиясын электр энергиясына түрлендіру тиімділігін бағалау әдістемелері, вольт-амперлік сипаттамаларды талдау, сондай-ақ құрылымдық, оптикалық және электрлік қасиеттерді зерттеу нәтижелері келтірілді. Сонымен қатар, заряд тасымалдаушылардың қозғалғыштығы мен кедергісін бағалау әдістері сипатталып, күн элементтерінің параметрлеріне жан-жақты талдау жүргізуге мүмкіндік берілді.

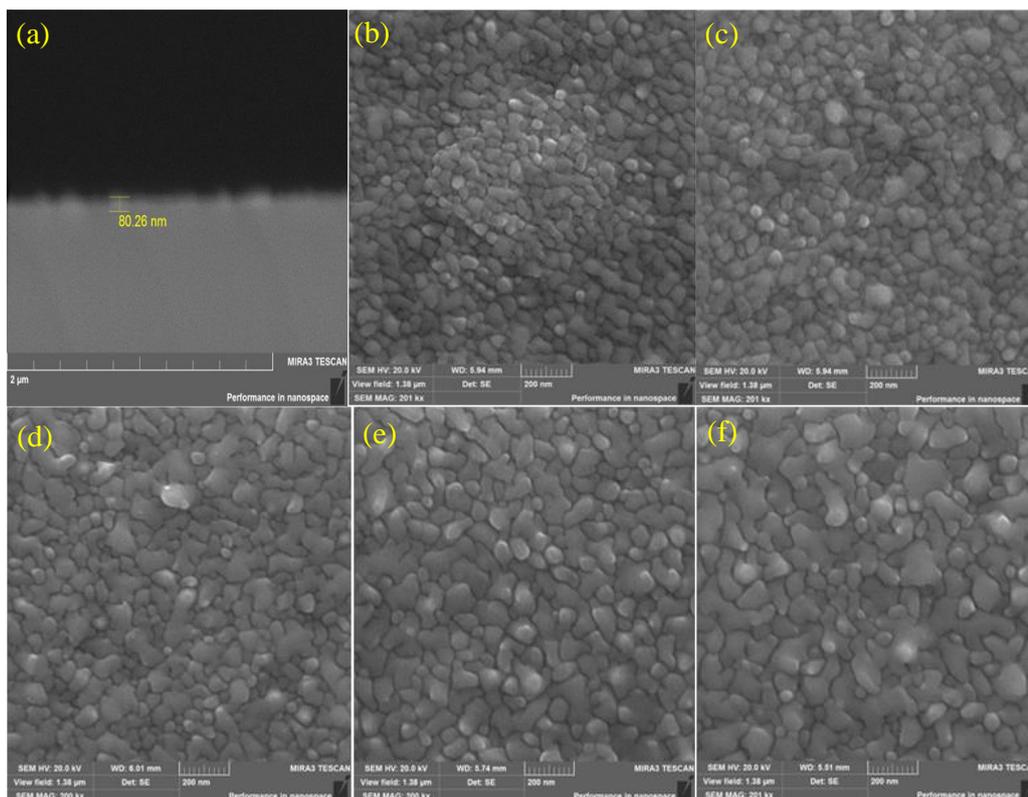
### **3. SnO<sub>2</sub> ҚАБЫРШАҚТАРЫН ТЕРМИЯЛЫҚ КҮЙДІРУДІҢ ПОЛИМЕРЛІ КҮН ЭЛЕМЕНТТЕРІНІҢ ЭЛЕКТРОН-ТАСЫМАЛДАУ СИПАТТАМАЛАРЫНА ӘСЕРІ**

Бұл бөлімде вакуумдық-термиялық тұндыру әдісімен синтезделген SnO<sub>2</sub> жұқа қабыршақтарының құрылымдық және морфологиялық сипаттамаларына термиялық күйдіру әсерін кешенді зерттеудің нәтижелері ұсынылған. Әсіресе, оптикалық тыйым салынған аймақтың ені термиялық күйдіру әсері өзгерісіне ерекше назар аударылған, себебі бұл параметр материалдың оптикалық және электрондық қасиеттерін реттеуде маңызды рөл атқарады.

Сонымен қатар, күйдірілген SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының полимерлі күн элементтерінің электрофизикалық және фотоэлектрлік параметрлеріне әсері қарастырылды. Жүргізілген талдау термиялық күйдіру жағдайлары, оксидті қабаттардың құрылымдық қайта түзілуі, заряд тасымалдау тиімділігі мен құрылғылардың шығыс фотоэлектрлік сипаттамалары арасындағы өзара байланысты анықтауға мүмкіндік берді. Алынған нәтижелер күйдіру режимін оңтайландыру SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының интерфейстік қасиеттері мен энергетикалық параметрлерін арттыру арқылы полимерлі күн элементтерінің тиімділігін ұлғайту жолдарының бірі бола алатынын көрсетеді.

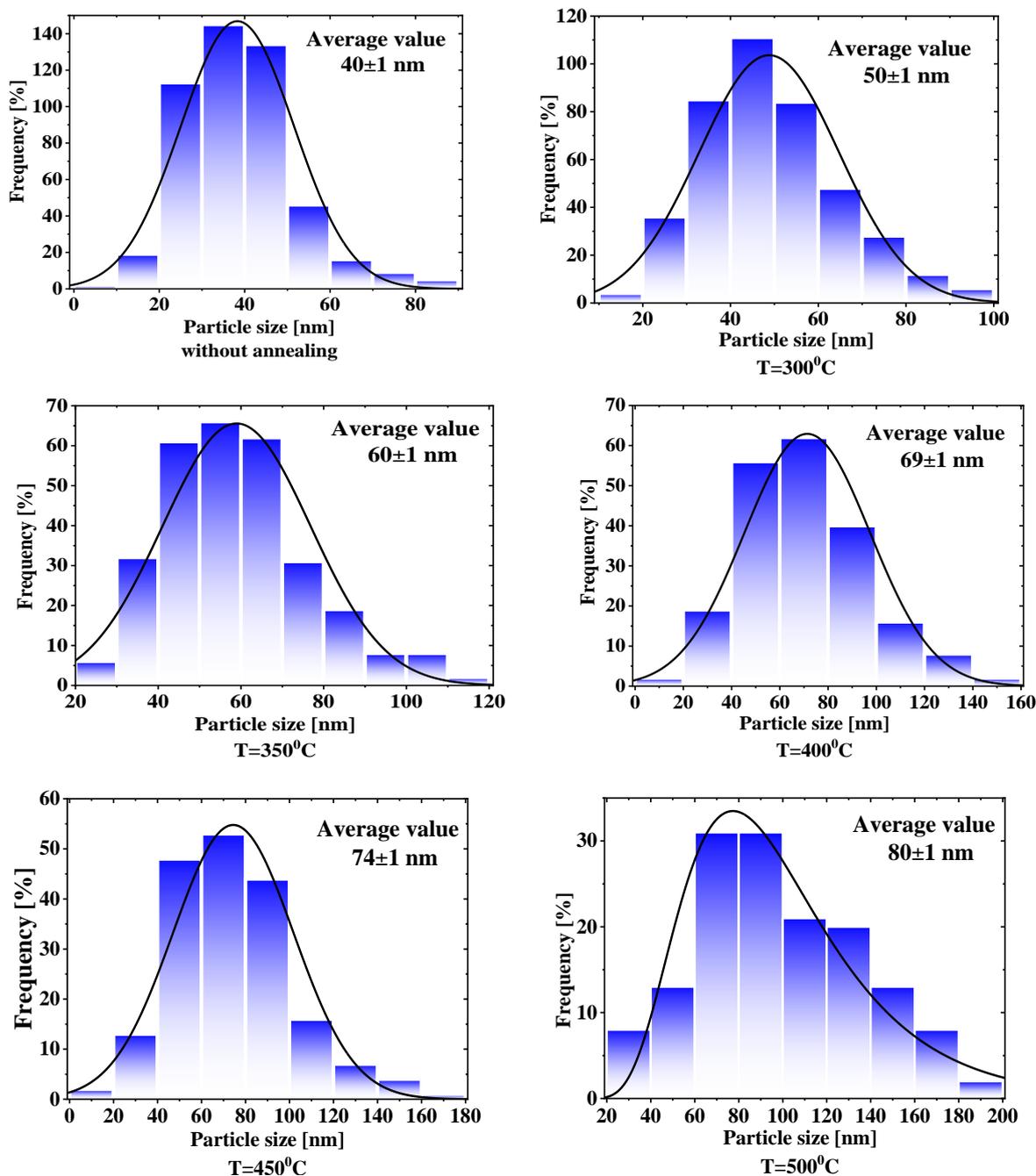
#### **3.1 Вакуумдық-термиялық тұндыру әдісімен синтезделген SnO<sub>2</sub> құрылымдық-морфологиялық қасиеттеріне күйдіру температурасының әсері**

15-суретте вакуумда тұндырылып, 300–500°C температура аралығында ауа атмосферасында күйдірілген қабыршақтардың SEM кескіндері көрсетілген. Қабыршақ қалыңдығын анықтауды қабыршақтың көлденең қимасының SEM суреттері арқылы жүргізді. Тұндырылған қабыршақтардың орташа қалыңдығы шамамен 1 ~ 80 нм құрайды. Біздің жағдайда, SEM кескіндерінен көрініп тұрғандай, күйдіру температурасы қабыршақтардың беткі морфологиясына әсер етеді. Термиялық күйдіру кезінде түйіршіктерінің өлшемі ұлғайғаны байқалады.



15 сурет — синтезделген жұқа қабыршақтардың SEM суреттері. (a) — SnO<sub>2</sub> қабыршағының көлденең қимасының кескіні, (b) T = 300 °C температурада күйдірілген SnO<sub>2</sub> қабыршағы, (c) T = 350 °C температурада күйдірілген SnO<sub>2</sub> қабыршағы, (d) T = 400 °C температурада күйдірілген SnO<sub>2</sub> қабыршағы, (e) T = 450 °C температурада күйдірілген SnO<sub>2</sub> қабыршағы, (f) T = 500 °C температурада күйдірілген SnO<sub>2</sub> қабыршағы

16-суретте СЭМ суреттері бойынша әр түрлі температураларда күйдірілген қабыршақтардағы түйіршік өлшемдерінің таралуы көрсетілген. Суреттен SnO<sub>2</sub> қабыршағының типтік поликристалдық құрылымға ие екені және орташа түйіршік өлшемінің  $d \approx 40$  нм болатыны анық көрінеді. T=300°C температурада термиялық күйдіруден кейін қабыршақтағы түйіршіктердің орташа өлшемі шамамен 50 нм-ге дейін ұлғайды. Күйдіру температурасының одан әрі артуы қабыршақтарда түйіршіктердің орташа өлшемінің тұрақты өсуіне әкеледі.



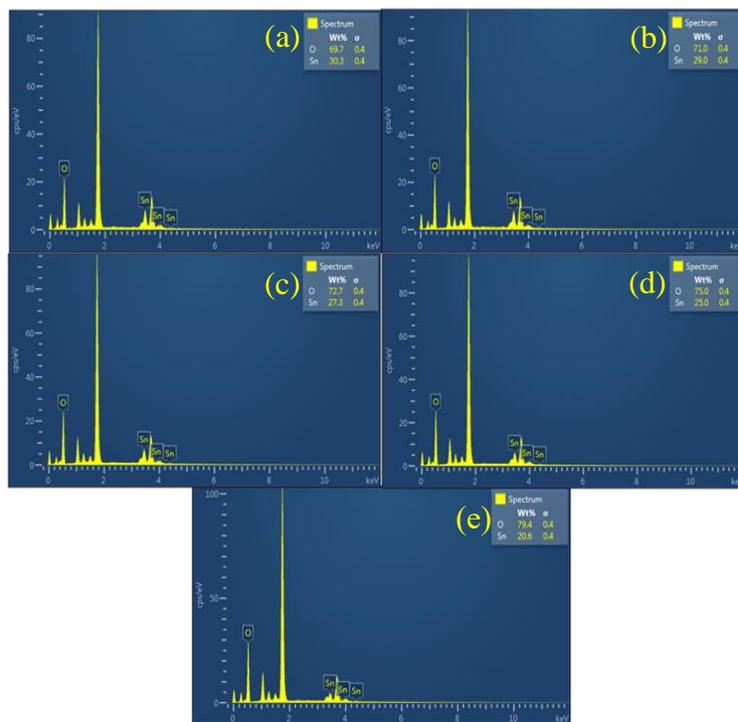
Сурет 16- Әртүрлі температурада күйдірілген қабыршақтардың түйіршіктерінің өлшемдерінің таралуы

- a) Температурада күйдірілмеген SnO<sub>2</sub> қабыршағы  
 b) T = 300 °C температурада күйдірілген SnO<sub>2</sub> қабыршағы, c) T = 350 °C температурада күйдірілген SnO<sub>2</sub> қабыршағы, d) T = 400 °C температурада күйдірілген SnO<sub>2</sub> қабыршағы, e) T = 450 °C температурада күйдірілген SnO<sub>2</sub> қабыршағы, f) T = 500 °C температурада күйдірілген SnO<sub>2</sub> қабыршағы

Қабаттағы түйіршік өлшемдерінің ұлғаюы ақаулықтар тығыздығының азаюына байланысты шекаралық аймақта зарядтардың рекомбинациясын төмендетуге, сондай-ақ заряд тасымалдаушыларының қозғалыс ұтқырлығын

арттыруға ықпал етеді. Бұл өз кезегінде жарық энергиясын электр энергиясына түрлендіру тиімділігінің артуына алып келеді.

EDX талдауын жүргізу үшін қабыршақтар Si төсемелерінің бетіне тұндырылды. Бұл жерде Si төсемелерін қолдану — FTO/шыны төсемесіне келетін EDX сигналдарын болдырмау мақсатында жүзеге асырылды. 17-суретте зерттелген SnO<sub>2</sub> қабыршықтарының EDX спектрлері келтірілген.



Сурет 17 — қабыршақтардың EDX спектрі

Алынған деректерге сәйкес, термиялық тұндыру барысында қабыршақтың беткі қабатында элементтердің сандық қатынаста қайта таралуы байқалады.

Кесте 1 — қалайы оксиді қабыршақтарының элементтік құрамы (атомдық пайызбен, Atomic percentages)

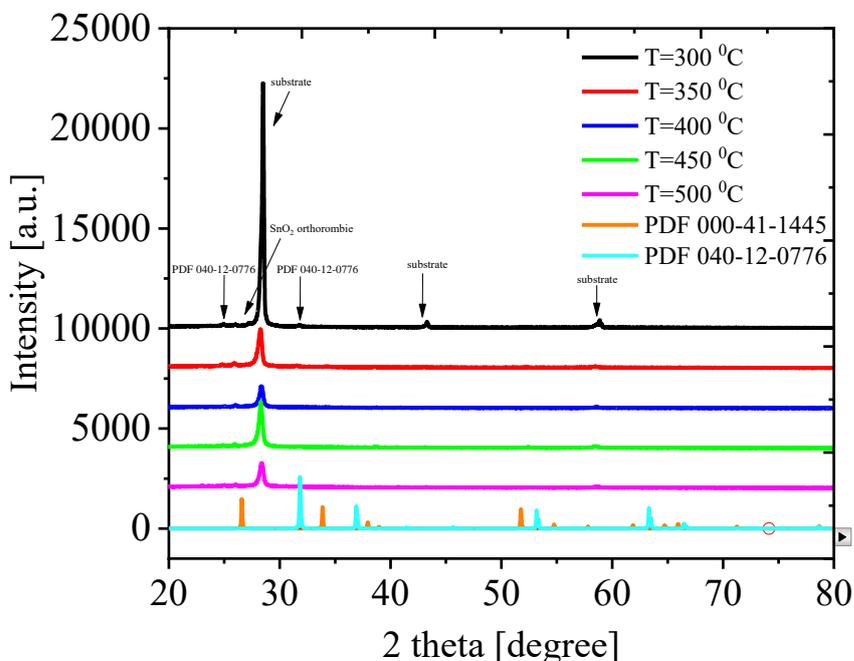
№	Күйдіру температурасы, °C	Sn, %	O, %	O/Sn
1	300°C	30.3	69.7	2.3
2	350°C	29	71	2.5
3	400°C	27.3	72.7	2.7
4	450°C	25	75	3
5	500°C	20.6	79.4	3.8

1-кестеден көрінетіндей, күйдіруден бұрын қабыршақ қалайымен байытылған, ал күйдіруден кейін оттектің үлесі артады және температураның жоғарылауынан оның мөлшері ұлғаяды.

Әдеби деректерге сәйкес термиялық күйдіру SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының кристаллдылығына әсер ететіні белгілі. Біздің жағдайда термиялық тұндырудан

кейін қабыршақ аморфты құрылымға ие болды. Алайда  $T=300^{\circ}\text{C}$  температурада термиялық күйдіруден кейін поликристалдық фазаға өту байқалды (18-сурет).

Термиялық күйдіруден өтпеген  $\text{SnO}_2$  қабыршақ үлгісі рентгеноаморфтық күйде болып, үлгінің рентгенограммасындағы дифракциялық шыңдар жоқ. Әртүрлі температураларда ( $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$ ) термиялық күйдіруден кейінгі  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарының эксперименттік дифрактограммалары 18-суретте берілген.



Сурет 18 —  $\text{SnO}_2$  жұқа қабыршақтардың РФА талдауы

Алынған дифрактограммаларда төсеніш материалына тән жоғары интенсивті шыңдар байқалады. Қабыршаққа тән дифракциялық шыңдар төмен интенсивтілікте, фон деңгейіне жақын келетіндіктен зерттелген қабыршақтардың фазалық құрамы мен микроқұрылым параметрлері туралы нақтылы шешім жасау мүмкін емес. Алайда келесі болжамдарды келтіруге болады, олар біраз жарияланымдармен сәйкес келеді [84]. Тәжірибе бойынша  $26,6^{\circ}$  аймағындағы дифракциялық шың тетрагональды фазасына тән болуы мүмкін және оның орны PDF CARD 000-41-1445 дерегімен сәйкес келеді.  $31,7^{\circ}$  аймағындағы шың кубтық фазасына тән деп есептеледі және бұл [85] жұмыспен және PDF CARD 040-12-0776 дерегімен үйлеседі.  $T=300^{\circ}\text{C}$  үлгісінде  $27,3^{\circ}$  аймағында байқалған шың, әдетте, ол қалайы оксидінің орторомбалық модификациясына жатады және PDF CARD 040-12-0774 дерегімен сәйкес келеді.

Аталған болжамдарды растайтын немесе жоққа шығаратын нақты қорытынды алу үшін үлгілердің РФА-ын көлбеу сәулелік режимде өткізу қажет, келесі өлшеу параметрлерін қолдану ұсынылады: сырғанау бұрышы –  $2^{\circ}$ , өлшеу бұрыштарының диапазоны –  $20\text{--}80^{\circ}$ , кадам  $0,02^{\circ}$  кем емес, экспозиция -2 секундтан кем емес.

### 3.2 SnO<sub>2</sub> оптикалық қасиеттеріне термиялық күйдіру температурасының әсері

19(a)-суретте әртүрлі температураларда термиялық күйдіруден өткен қабыршақтардың жұтылу спектрлері көрсетілген. Қабыршақтардың жұтылу спектрлерінің сипаттамалары 2-кестеде келтірілген. Жұтылу спектрі кең тыйым салынған аймағы бар жартылай өткізгіштерге тән сипатқа ие, ал фундаменталды жұтылу жолағының шеті SnO<sub>2</sub>-нің тыйым салынған аймағына сәйкес келеді.

Суреттен көрініп тұрғандай, қабыршақтарды 300 °C-ден 500 °C-ге дейін күйдіру температурасының артуы жұтылудың төмендеуіне алып келеді.

Тыйым салынған аймақтың оптикалық енін анықтау үшін фотон энергиясына ( $h\nu$ ) байланысты жұтылу коэффициенті ( $\alpha$ ) өлшенеді. Кейін Таук теңдеуі бойынша график құрылады (Таук plot):

$$(\alpha h\nu)^n \propto (h\nu - E_g)$$

мұндағы:

$h\nu$ —фотон энергиясы,

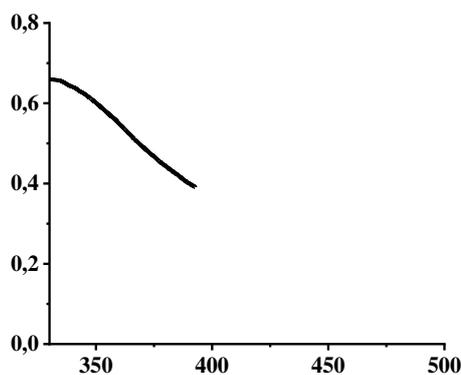
$\alpha$  — жұтылу коэффициенті,

$E_g$  — тыйым салынған аймақтың ені,

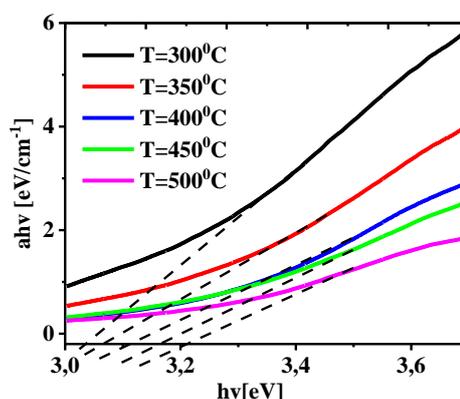
$n=1/2n$  тікелей оптикалық ауысу үшін,

$n=2n$  жанама ауысу үшін.

Графиктің сызықтық бөлігін энергия осіне экстраполяциялау арқылы  $E_g$  мәні анықталады.



(a)



(b)

19-сурет — SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының жұтылу спектрлері (a) және Таук графигі (b)

19(б)-суретте қабыршақтардың тыйым салынған аймақ енін ( $E_g$ ) анықтау үшін Таук графигі ұсынылған, ал 2-кестеде термиялық күйдіру температурасына байланысты оптикалық тыйым салынған аймақ енінің мәндері келтірілген.

2-кесте — әртүрлі термиялық күйдіру температураларындағы SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының оптикалық жұтылу спектрінің параметрлері

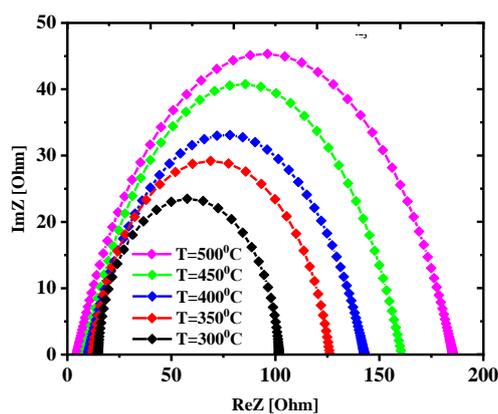
№	Күйдіру температурасы, °C	D, ( $\lambda= 360$ nm)	Оптикалық тыйым салу аймағы (eV)
1	300°C	0.6	3
2	350°C	0.55	3.05
3	400°C	0.47	3.07
4	450°C	0.43	3.13
5	500°C	0.37	3.20

2-кестеден көрінетіндей, күйдіру температурасының көтерілуі оптикалық тыйым салынған аймақтың енінің 3 эВ-ден 3,2 эВ-ге дейін артуына әкеледі. Бұл процесс оттектегі вакансиялық ақаулар тығыздығының төмендеуімен байланысты. Сондай-ақ SnO<sub>2</sub> құрылымының кристалдық сапасының біртіндеп жақсаруы да тыйым салынған аймақ енін ұлғайтуға ықпал етеді. Күйдіру температурасының өсуімен қабыршақтағы түйіршектердің өлшемі ұлғаяды, нәтижесінде түйіршек шекараларының жалпы ауданы азаяды. Түйіршек шекараларындағы ақау тығыздығы көлемдік ақау тығыздығынан әлдеқайда жоғары болғандықтан, шекара тығыздығының төмендеуі электронды тұтқыш орталықтардың санын қысқартады. Барлық осы өзгерістер электрондардың өткізгіштік зонасындағы бос концентрациясының артуына әкеліп, Бурштейн–Мосс [86] эффектiсiнiң әсерiнен тыйым салынған аймақ енінің E<sub>g</sub> ұлғаюын тудырады.

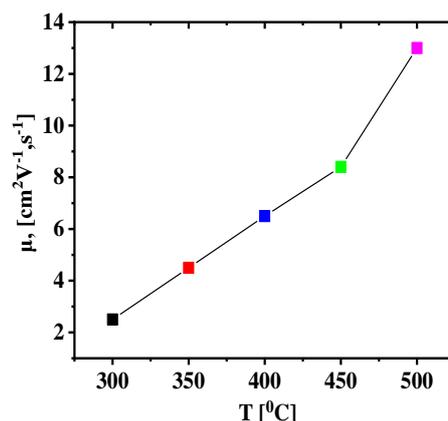
### 3.3 SnO<sub>2</sub> қабыршағының полимерлі күн элементтеріндегі электрондық тасымалдауға күйдіру температурасының әсері

OSC үшін ETL материалының негізгі қасиеттерінің бірі – электрөткізгіштік, ол заряд тасымалдағыштарының қозғалғыштығына тәуелді. Заряд тасымалдағыштарының қозғалғыштығын өлшеудің бірнеше әдісі бар, алайда олардың әрқайсысының бірқатар кемшіліктері бар. Осы жұмыста біз электрондардың қозғалғыштығын анықтау үшін [87] еңбегінде сипатталған импеданс спектроскопиясы (ИС) әдісін қолдандық.

20(a)-суретте әртүрлі температураларда термиялық күйдірілген FTO/SnO<sub>2</sub>/Al құрылымдық ұяшықтарының импеданс спектрлері көрсетілген. 3-кестеде EIS-analyzer бағдарламалық пакеті көмегімен есептелген ұяшықтардың электрөткізу параметрлері берілген. Қабыршақтардағы электрондардың қозғалғыштығын анықтау әдісі [87] еңбегіндегі ұсыныстарға сәйкес жүргізілді.



a)



b)

20-сурет — SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының импеданс (a) және қозғалғыштықтың температураға тәуелділігі (b)

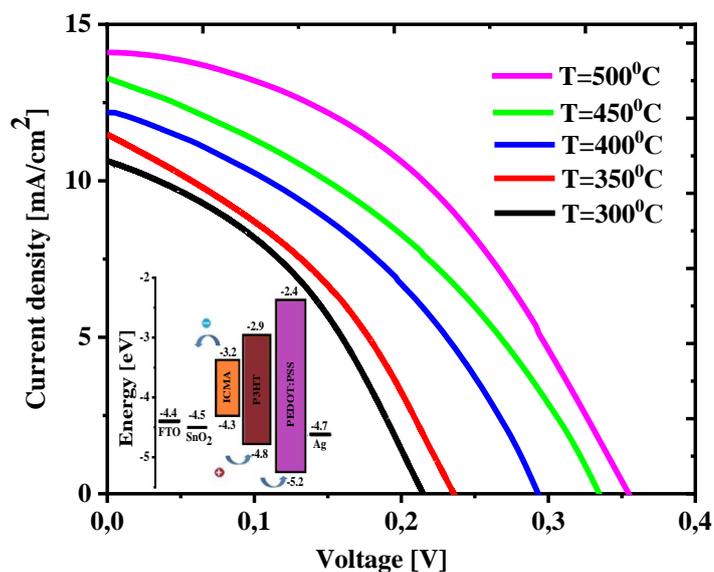
20(б)-суреттен көрінетіндей, 300 °С-ден 500 °С-ге дейін термиялық күйдіру температурасының көтерілуі SnO<sub>2</sub> қабыршақтарындағы электрон қозғалғыштығының мәнінің ұлғаюына ықпал етеді. Бұл түйіршектердің мөлшерінің артуымен байланысты, себебі электрондардың түйіршек шекараларында шашырауына ықтималдығы төмендейді. Қабыршақтардағы электрон қозғалғыштығының алынған мәндері басқа авторлардың деректерімен жақсы сәйкес келеді [86, 87].

3-кесте — қабыршақтардың электрофизикалық параметрлері

№	Күйдіру температура, °С	R <sub>w</sub> , (Ohm)	R <sub>rec</sub> , (Ohm)	R <sub>rec</sub> /R <sub>w</sub>	C, (pF)	τ <sub>eff</sub> , (msec)	k <sub>eff</sub> , (sec <sup>-1</sup> )	τD, (ps)	Dn, (cm <sup>2</sup> , s <sup>-1</sup> )	μ, (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> , s <sup>-1</sup> )
1	300°C	16.9	99.2	5.8	5.9	0.17	7102	997	0.65	2.5
2	350°C	9.8	124.2	12.6	5.6	0.08	7891	548	1.17	4.5
3	400°C	8.2	142.5	17.3	4.7	0.06	8071	385	1.66	6.5
4	450°C	7.11	161.1	22.6	4.2	0.04	9162	298	2.14	8.4
5	500°C	4.7	185.1	39.3	4.1	0.02	11679	192	3.32	13

Полимерлік күн элементіндегі электрон тасымалына термиялық күйдіру температурасының әсерін анықтау үшін SnO<sub>2</sub>/PЗНТ:ICMA/PEDOT:PSS/Ag ұяшығы құрылды. PЗНТ:ICMA фотоактивтік қабаты фотоқоздыру кезінде электрон-кемтік жұбы түзіледі, ол SnO<sub>2</sub>/PЗНТ:ICMA және PЗНТ:ICMA/PEDOT:PSS шекарасында еркін заряд тасымалдағыштарына ыдырайды (8-сурет). Электрондар ETL қабаты SnO<sub>2</sub>-ға енгізіледі, ал кемтіктер HTL қабаты PEDOT:PSS-ке инъекцияланады. Ұяшықтардың вольтамперлік сипаттамалары 8-суретте көрсетілген, ал 4-кестеде осы сипаттамалар негізінде есептелген фотовольтаикалық параметрлер берілген. 21-сурет пен 4-кестеден көрінетіндей, SnO<sub>2</sub> қабыршақтарын термиялық күйдіру температурасын 300 °С-

ден 500 °C-ге дейін арттыру ток, кернеу және пайдалы әсер коэффициентінің өсуіне әкеледі.



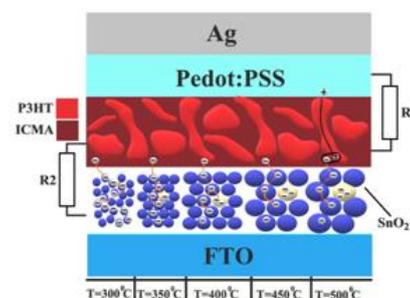
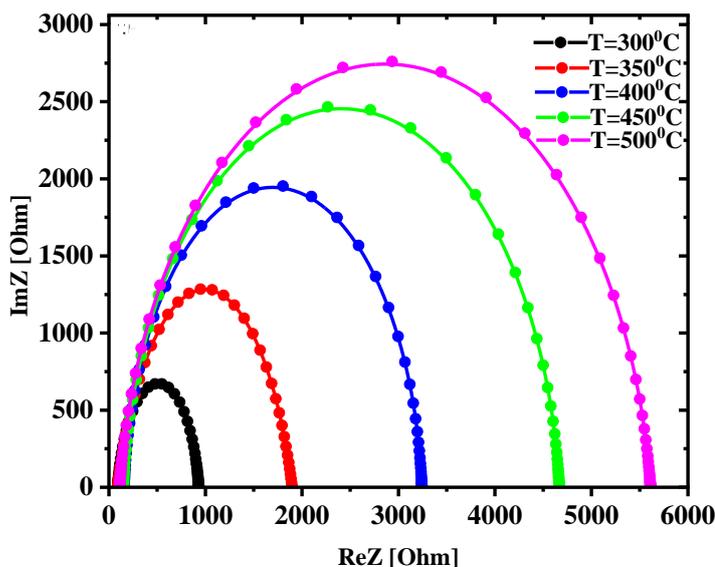
21-сурет — SnO<sub>2</sub> күйдіру температурасының SnO<sub>2</sub>/P3HT:ICMA/PEDOT:PSS/Ag ұяшықтарының вольтамперлік сипаттамаларына әсері

4-кесте — күн ұяшықтарының вольтамперлік сипаттамаларының негізгі параметрлері

Күйдіру температурасы, °C	U <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	U <sub>max</sub> (V)	J <sub>max</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE %
300°C	0.21	10.5	0.15	6.1	0.42	0.4
350°C	0.24	11.3	0.17	6.7	0.43	0.5
400°C	0.29	12.2	0.21	7.3	0.44	0.7
450°C	0.33	13.3	0.24	8.2	0.46	0.9
500°C	0.35	14.1	0.26	9.1	0.48	1.1

Ұяшықтардың вольтамперлік сипаттамаларындағы байқалған өзгерістер SnO<sub>2</sub> құрылымының термиялық күйдіру температурасының өсуімен келетін құрылымдық өзгерістердің әсерінен пайда болады, бұл OSC ұяшықтарындағы электрон тасымалына тікелей ықпал етеді. SnO<sub>2</sub> құрылымының OSC ұяшықтарындағы заряд тасымалдағыштардың динамикасына әсер етуін жан-жақты зерттеу мақсатында импеданс спектрлері өлшенді.

22-суретте OSC ұяшықтарының өлшенген импеданс спектрлері (нүктелер) көрсетілген. Импеданс спектрлері 22-сурет кірістірмесіндегі эквивалентті электр схемасы арқылы сипатталады, мұндағы R<sub>0</sub> – сыртқы электродтардың эквивалентті кедергісі (R<sub>FTO</sub> + R<sub>SnO2</sub> + P<sub>3HT</sub>:ICMA+PEDOT:PSS + Ag), R<sub>1</sub>C<sub>1</sub> – фотоактивті қабат/P3HT:ICMA+PEDOT:PSS шекарасын сипаттайтын элемент, R<sub>2</sub>C<sub>2</sub> – фотоактивті қабат/SnO<sub>2</sub> шекарасын сипаттайтын элемент. R<sub>1</sub> және R<sub>2</sub> – фазааралық кедергілер, электрон-кемтіктер мен электрондардың рекомбинациясын сипаттайды.



22-сурет — SnO<sub>2</sub> термиялық күйдіру температурасының OSC ұяшықтарының импеданс спектрлеріне әсері

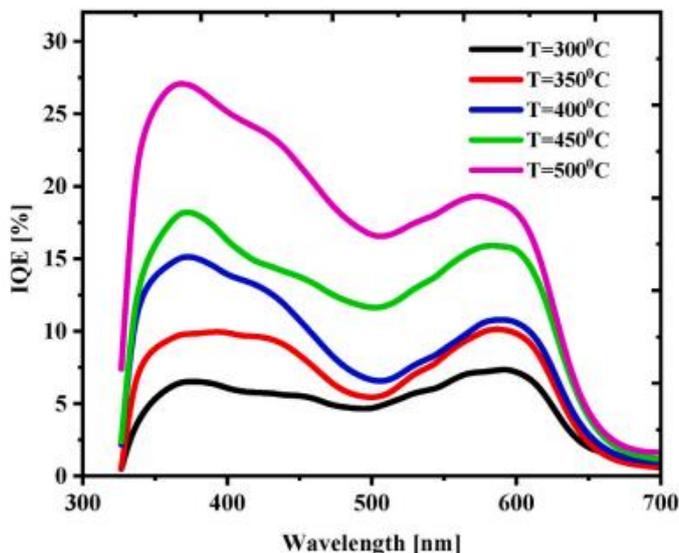
5-кестеде  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  және  $C_2$  мәндері көрсетілген. 5-кестеден көрінетіндей, 300 °C-де күйдірілген SnO<sub>2</sub> ұяшықтағы  $R_0$  мәні ең жоғары.  $R_0$  сыртқы электродтар мен жанаса орналасқан ETL және HTL қабаттарының жалпы кедергісін білдіреді. Барлық үлгілерде SnO<sub>2</sub>-ден басқа функционалдық қабаттар бірдей шарттарда алынғандықтан,  $R_0$  өзгерістері тек SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының кедергісінің өзгеруіне байланысты. 400 °C-де күйдірілген ұяшықта  $R_0$  ең төмен мәнге ие, ал 500 °C-ге дейін температураны көтеру  $R_0$ -ды қайта өсіреді.  $R_1$  — фотоактивті қабат/PEDOT:PSS шекарасындағы кемтіктердің рекомбинациялық кедергісі. PEDOT:PSS қабаты барлық үлгілерде ұқсас жағдайда алынғандықтан,  $R_1$ -дегі арту SnO<sub>2</sub> интерфейсінің термиялық күйдіру температурасына тәуелді өзгеруінен туындайды.

5-кесте — термиялық күйдіру температурасына байланысты қабыршақтардың электрофизикалық параметрлері

№	Күйдіру температурасы, °C	$R_0$ , (Ohm)	$R_1$ , (Ohm)	$R_2$ , (Ohm)	$C_2$ , (F)	$\tau (R_2 * C_2)$ , (s)
1	300°C	76	112	949	4.5755E-08	4.342 E-05
2	350°C	83	151	1914	3.9591E-08	7.577 E-05
3	400°C	91	218	3231	2.8436E-08	9.187 E-05
4	450°C	97	270	4646	1.8467E-08	8.579 E-05
5	500°C	104	318	5614	1.1753E-08	6.598 E-05

$R_2$  — фотоактивті қабат/SnO<sub>2</sub> шекарасындағы электрондардың рекомбинациялық кедергісін сипаттайды және ол SnO<sub>2</sub> күйдіру температурасына тәуелді өзгеріп отырады.  $R_2$  мәні неғұрлым үлкен болса,

шекарада рекомбинация жылдамдығы соғұрлым төмен болады. 5-кестеден көрінетіндей, 300 °C-та күйдірілген SnO<sub>2</sub> ұяшықтағы R<sub>2</sub> ең кіші, бұл фотоактивті қабатпен шекарадағы рекомбинация жылдамдығы жоғары екенін көрсетеді. 500 °C-та күйдірілген қабыршақтарда рекомбинациялық кедергі алты есе өседі.



23-сурет — SnO<sub>2</sub>/P3HT:ICMA/Pedot:PSS/Ag құрылымды органикалық күн элементтерінің ішкі кванттық тиімділік спектрлері

Әртүрлі SnO<sub>2</sub> электрон тасымалдау қабаты (ETL) бар күн батареяларының ішкі кванттық тиімділік (IQE) спектрлері өлшеніп, нәтижелері 8-суретте көрсетілген. IQE мәндері пайызбен (%) берілген және олар күн сәулесінен түсетін фотондардың заряд тасымалдаушы бөлшектерге айналу үлесін көрсетеді. Бұл деректер 320 нм-ден 900 нм-ге дейінгі спектрлік диапазонда фотондарды жұту және заряд тасымалдаушыларын генерациялау тиімділігін сипаттайды.

Мысалы, 500 нм толқын ұзындығында ETL қабаты әртүрлі тотығу температураларында өңделген құрылғылар үшін IQE мәндері келесідей: 500 °C-та — 16.55%, 450 °C-та — 11.56%, 400 °C-та — 6.57%, 350 °C-та — 5.39% және 300 °C-та — 4.62%. Бұл мәндер аталған толқын ұзындығындағы фотондардың заряд тасымалдаушыларға айналу тиімділігін көрсетеді. IQE мәнінің жоғары болуы заряд тасымалдаушылардың көп мөлшерде түзілуін және, сәйкесінше, күн батареясының жалпы өнімділігінің артуын білдіреді.

IQE көрсеткіштерінің өзгеру үрдісі I–V сипаттамаларымен сәйкес келеді. SnO<sub>x</sub> ETL қабатының тотығу температурасы артқан сайын IQE мәндері де өсетіні байқалады. Бұл заряд тасымалдау қасиеттерінің жақсаруымен түсіндіріледі.

### **3-бөлім бойынша қорытынды:**

Жұмыста термиялық күйдіру температурасының SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының морфологиялық, құрылымдық, оптикалық және электрондық қасиеттеріне айтарлықтай әсері анықталды. Күйдіру температурасының көтерілуі кристаллдылықты жақсартып, түйіршектердің өлшемін ұлғайтуға, стехиометрияны қалыпқа келтіруге және тыйым салынған аймақ енін кеңейтуге ықпал етеді. Бұл өзгерістер электрондардың қозғалғыштығын арттырып, рекомбинациялық шығындарды азайтады. 500 °С-та күйдірілген қабыршақтар органикалық күн ұяшықтарында ең жоғары фотоэлектрлік көрсеткіштерді көрсетіп, осындай материалдарды жоғары өнімді оптоэлектрондық құрылғыларда қолданудың перспективтілігін дәлелдейді.

## **4 SnO<sub>2</sub> ҚАБЫРШАҚТАРЫН АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫҢ ПОЛИМЕРЛІ КҮН ЭЛЕМЕНТТЕРІНІҢ ФОТОВОЛЬТАИКАЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІНЕ ӘСЕРІ**

Оксидті қабыршақтардың беткі қасиеттері золь-гель технологиясында қолданылатын спирттің алкильдік тізбегінің ұзындығына тәуелді екені белгілі [88]. Осыған байланысты, электронды тасымалдау қабаты ретінде қызмет ететін SnO<sub>2</sub> қабыршақтарын қалыптастыру шарттарын, атап айтқанда, спиртті еріткішті таңдау мәселесі өзекті болып табылады. Бұл жұмыста аталған факторлардың полимерлік күн элементтерінің құрылымдық, оптикалық және электрлік сипаттамаларына әсері зерттелді.

### **4.1 Спиртті еріткіштердің SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының морфологиясы мен құрылымына әсері**

Спиртті еріткіштердің SnO<sub>2</sub> қабыршақтарындағы интерфейс бетіне әсері олардың химиялық, физика-химиялық және құрылымдық қасиеттеріне байланысты, бұл өз кезегінде қабыршақтардың морфологиясын, дефектілігін және электрондық сипаттамаларын анықтайды.

23-суретте әртүрлі спиртті еріткіштерді қолдана отырып, прекурсорлардан синтезделген және 500 °С температурада ауа атмосферасында термиялық күйдіруге ұшыраған SnO<sub>2</sub> жұқа қабыршақтарының СЭМ-суреттері көрсетілген. Алынған микроструктураларды талдау қабыршақтардың бетінің сипаты қолданылған еріткіштің табиғатына тәуелді екенін айқын көрсетеді. Мысалы, этано, бутанол немесе изопропанол спирттерін қолданған кезде әртүрлі тығыздық, біркелкілік және дәндердің мөлшері бар қабыршақтар түзіледі. Морфологияның айырмашылықтары еріткіштің түрінің прекурсордың гидролизі мен конденсация процесіне, сондай-ақ қабыршақ түзілу кезінде еріткіштің булану жылдамдығына әсерімен байланысты. Нәтижесінде әрбір жүйе микроструктуралық ерекшеліктерді көрсетеді, бұл SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының сапасын және қасиеттерін бақылауда еріткішті дұрыс таңдаудың маңыздылығын білдіреді.

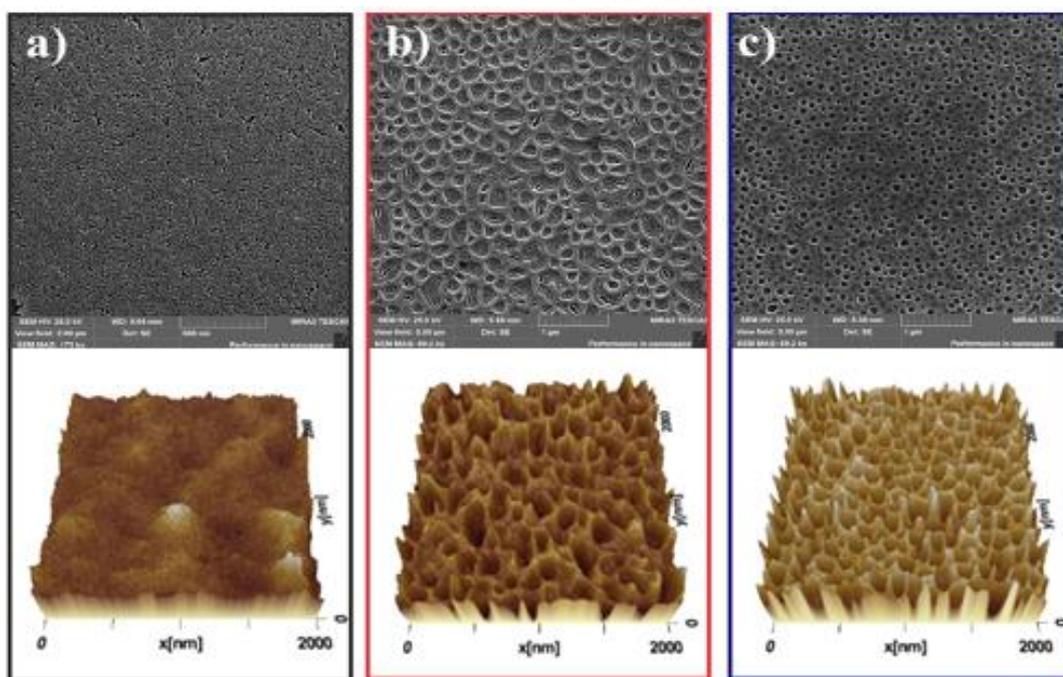
Біздің жағдайда, әртүрлі спиртті еріткіштерден алынған прекурсорлардан spin-coating әдісімен алынған қабыршақтармен жұмыс істегендіктен, барлық үлгілерде морфологияның өзгеруі байқалады [89, 90]. Қабыршақтардың әртүрлі морфологиясының себебі қолданылған спирттердің қайнау температурасының әртүрлі болуында жатыр (6-кесте). Мысалы, бутанолдың қайнау температурасы 117,3 °С болғандықтан, ол центрифугалау кезінде түзіліп жатқан қабыршақтың беттік керілуін төмендетеді. Бұл жағдайда қабыршақты қыздыру температурасы біртіндеп артқан сайын еріткіштің булануы баяу жүреді. Нәтижесінде, қабыршақтың беттік қабатында еріткіштің булануы баяулайды. Қыздыру температурасы артқан кезде беткі аймақта көпіршіктер пайда болып, олар жарылып, терең емес микроқуыстар қалыптастырады. Ал изопропанолдың қайнау температурасы 82°С болғандықтан, оның төмен қайнау температурасынан еріткіш жылдам буланып, еріткіш бетіне біркелкі тарала алмайды. Бұл бетінде көпіршіктердің пайда болып, жарылуына әкеліп, артында

пинхолдар қалады. Этанолдың қайнау температурасы  $78^{\circ}\text{C}$  болғандықтан, еріткіштің тез булануы нәтижесінде беттік керілу градиенттері қабыршақтың жарықтарын тудырады, бұл этанолда қабыршақ түзу кезінде байқалады.

Кесте 6- Әртүрлі еріткіштердің қайнау температурасы

Спирт	Этанол	Бутанол	Изопропанол
Қайнау $T, ^{\circ}\text{C}$	$78^{\circ}\text{C}$	$117.3^{\circ}\text{C}$	$82^{\circ}\text{C}$
Ескертпе – Дереккөздер негізінде құрастырылған [91-93]			

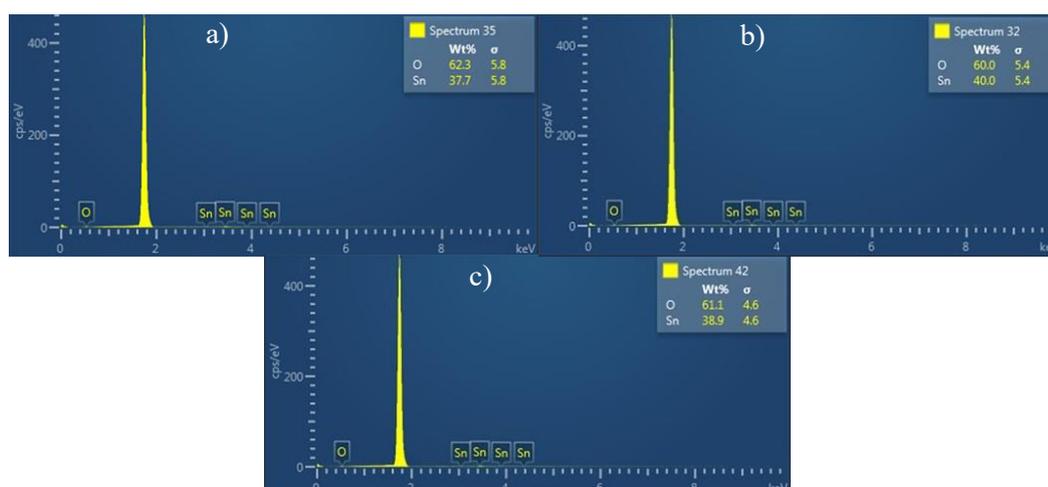
23-суреттің төменгі жағында әртүрлі спиртті еріткіштерді қолдана отырып синтезделген және  $500^{\circ}\text{C}$ -та термиялық өңдеуден өткен жұқа  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарының беткі АСМ-суреттері көрсетілген. Беттің морфологиялық ерекшеліктерін сандық талдау үшін орташа квадраттық кедірбұдырлық (RMS) мәндері есептелді, олар қабыршақтардың тегістігі немесе тегіс еместігі дәрежесін бағалауға мүмкіндік береді. Осы деректерді салыстырғанда, қолданылған еріткіштің түрі беттің қалыптасуына айтарлықтай әсер ететінін байқауға болады: дәндердің көлемі мен формасы, сондай-ақ қабыршақтың жалпы біркелкілігі өзгереді. Осылайша, RMS мәндері  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарының морфологиясын сипаттауда маңызды параметр болып табылады және беттің құрылымының бастапқы спиртті еріткіштің табиғатына тәуелділігін көрсетеді.



Сурет 23— Әртүрлі спирттік еріткіштерде алынған  $\text{SnO}_2$  қабыршықтарының морфологиясының АСМ және СЭМ суреттері  
 а) Этанол, б) Бутанол, в) Изопропанол

500 °C-та термиялық күйдіруден кейін этанол, бутанол және изопропанол спирттік еріткіштері үшін SnO<sub>2</sub> қабыршықтарының RMS мәні тиісінше 1.9, 2.8 және 2.3 құрайды.

АСМ суреттерінің деректері бойынша, бутанол спирті негізінде алынған SnO<sub>2</sub> қабыршағының орташа квадратты кедірбұдырлығы ең жоғары екені көрінеді. SnO<sub>2</sub> қабыршағының физикалық бетінің түзілуі синтез кезінде қабыршақ бетіндегі интерфейсті анықтайды, ол фотоактивті OSC қабатымен шекарада зарядтың тиімді бөлінуі мен тасымалдануына әсер етеді. Сондықтан, қабаттардың RMS мәнінің қолданылған спирт еріткішінің түріне байланысты өзгеруі OSC-ның фотоэлектрлік параметрлеріне ықпал етеді.



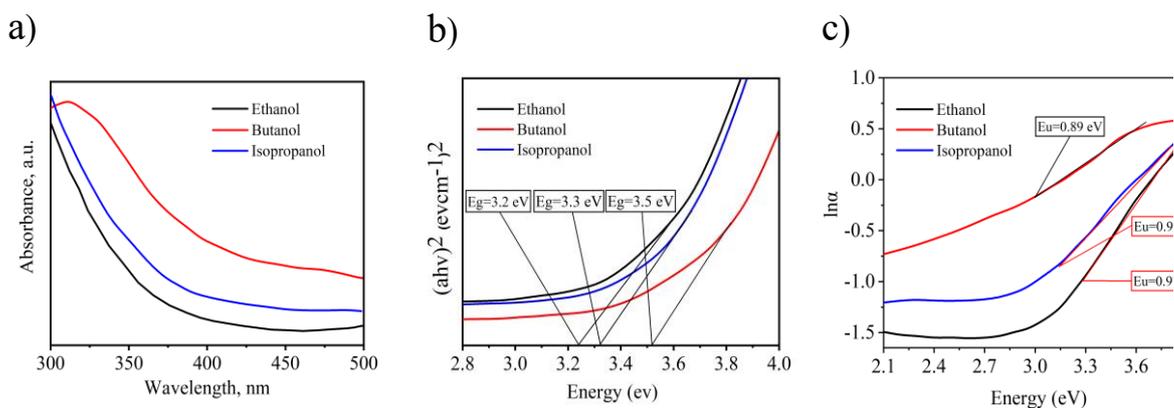
Сурет 24— Әртүрлі спирттік еріткіштерде алынған SnO<sub>2</sub> қабыршықтарының EDX талдауы  
 б) Этанол , б) Бутанол, с) Изопропанол

FTO/шыны төсемесіне келетін EDX сигналдарын жою және қабыршақтардың сенімді EDX-талдауын жүргізу мақсатында, қабыршақтар Si төсемелерінің бетінде синтезделді. Сондықтан байқалған қарқынды Si шыңы қолданылған төсемеден туындайды. EDX талдау нәтижелері бойынша, O/Sn қатынасы 1.5–1.6 диапазонында өзгереді. Бұл нәтижелерден дайындалған қабыршақтардың стехиометриялық қасиеттері жоғары екенін тұжырымдауға болады.

#### 4.2. Спиртті еріткіштердің SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының оптикалық қасиеттеріне әсерін зерттеу

25-суретте (а) әртүрлі спирттер негізінде алынған және 500 °C температурада термиялық күйдіруден өткен SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының УК және көрінетін аймақтардағы жұтылу спектрлері көрсетілген. 25-суретте (б) SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының оптикалық тыйым салынған аймағының графиктері келтірілген. Қабыршықтардың оптикалық тыйым салынған аймақтарының мәндері Таук әдісі бойынша есептелген [94] (25-сурет б). Eg мәндері SnO<sub>2</sub> қабыршықтары үшін этанол, бутанол және изопропанол спирттік еріткіштерінде тиісінше 3.2 эВ, 3.5 эВ және 3.3 эВ құрады. Тыйым салынған

аймақтың бұл мәндері бұрын алынған мәліметтермен (Аллен және басқалар) [96] сәйкес келеді.



Сурет 25— Жұтылу спектрлері, Таук графиктері және Урбах диаграммасы

а) Жұтылу

б) Таук графиктері

с) Урбах диаграммасы

Біз алған нәтижелер бутанол спиртінің пайдалану арқылы алынған қабыршақтардың этанол және изопропанол спирттері негізінде алынған қабыршақтарға қарағанда тыйым салынған аймақтың ( $E_g$ ) ең үлкен мәніне ие екенін көрсетеді.  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарындағы  $E_g$  мәнінің артуы Бурштейн–Мосс әсерімен түсіндірілуі мүмкін [97]. Белгілі болғандай, n-типті жартылай өткізгіштерде, мысалы  $\text{SnO}_2$ -де, дефектілер тығыздығының төмендеуі өткізгіштік аймағындағы еркін электрондар концентрациясының артуына алып келеді [98]. Бұл Ферми деңгейінің жоғары энергетикалық аймаққа ығысуына және сәйкесінше  $E_g$  мәнінің артуына себеп болады [98].

Тыйым салынған аймақтың еніне қарағанда фотон энергиясы төмен болған жағдайда ( $\omega < E_g$ ), заряд тасымалдаушылардың жұтылу коэффициенті (жұтылу көрсеткіші) Урбах тәуелділігіне сәйкес кемиді [115]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{\sigma \cdot (E - E_0)}{k_B T}\right)$$

мұнда  $E = \hbar\omega$  — сәуле шығару фотонының энергиясы;

$\alpha_0$  — энергия мәніндегі жұтылу коэффициенті  $E = E_0$ ;

$k_B$  — Больцман тұрақтысы;

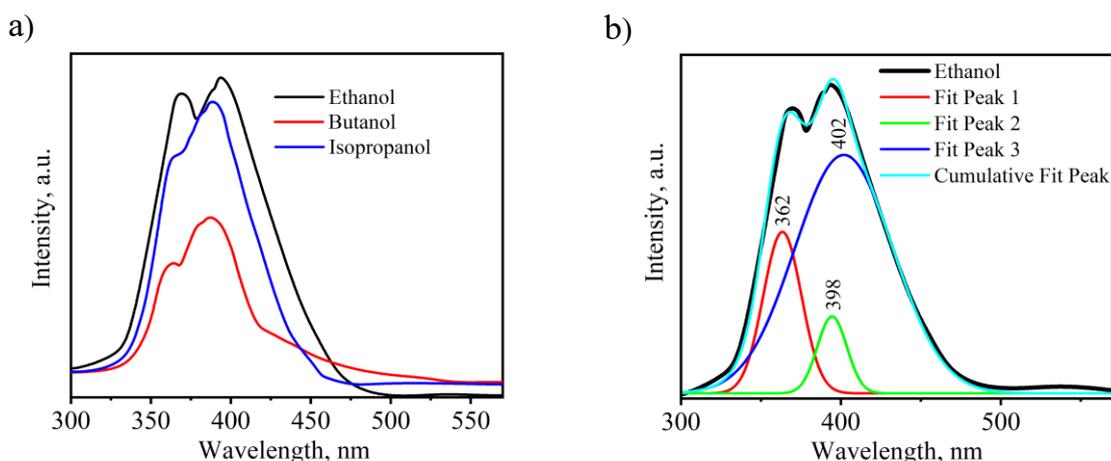
$T$  — жұмыс істеу температурасы;

$\sigma/k_B T$  — жұтылу коэффициентінің тәуелділік дәрежесін сипаттайтын және материалдың параметрлеріне байланысты Урбахтың көлбеуі.

Жұтылу спектрлері зерттелген қабыршақтардағы тәртіпсіздіктің дәрежесін есептеу үшін қолданылды, ол Урбах энергиясымен сипатталады және тыйым салынған аймақта локализацияланған күйдің енін білдіреді [98]. Бұл мәнің үлкен болуы зерттелген материал құрылымындағы тәртіпсіздіктің жоғары дәрежесін білдіреді. Бұл тәртіпсіздік түрлі себептерге байланысты болуы

мүмкін, мысалы, ластану немесе қабыршақтың өзіндегі құрылымдық ақаулар. Айта кету керек, Урбах энергиясы OSC тиімділігіне елеулі әсер етеді [99]. 25-суретте (с) әртүрлі спирттерді қолдана отырып алынған SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының Урбах энергиясының тәуелділіктері көрсетілген. Суреттен көрініп тұрғандай, бутанол спиртінің қолдану арқылы дайындалған қабыршақтардың Урбах энергиясы этанол және изопропанол спирттерін қолдану арқылы алынған қабыршақтарға қарағанда ең төмен болып табылады. Бұл бутанол спирті негізіндегі қабыршақтардың құрылымында тәртіпсіздіктің төмен екенін дәлелдейді.

Әртүрлі спирт ерітінділерін қолдану арқылы алынған SnO<sub>2</sub> қабыршақтарында ақаулар болғандықтан, олар фотолюминесценцияға ие [100]. 26-суретте (а) SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының фотолюминесценция спектрлері берілген. Үлгілерді 350 нм ұзындықтағы AvaLight-DHe көзінен фотоқоздырылады. 5-суреттен (а) көрінетіндей, SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының фотолюминесценция спектрлерінде 365 және 395 нм-де екі интенсивті максимум бар. Ең жоғары жарық шығару интенсивтілігі прекурсор ретінде этанол қолданылған үлгілерде байқалады, одан кейін изопропанол және бутанол негізіндегі қабыршақтар келеді. Бутанол негізіндегі қабыршақтардың ең төмен интенсивтілігі ақаулардың аз екенін көрсетеді [100, 101].



Сурет 26— Әртүрлі спирттерде алынған SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының люминесценция спектрлері

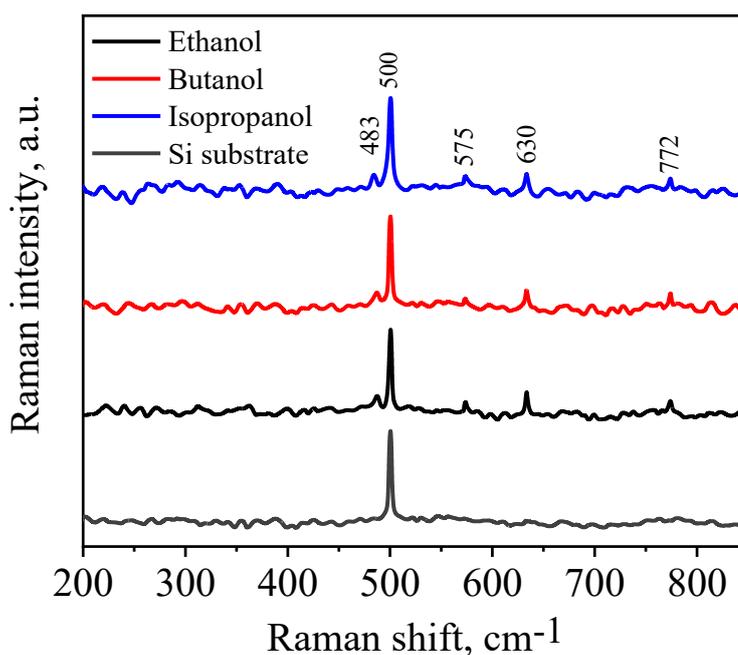
а) SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының люминесценциясы

б)Этанол спиртінде SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының деконволюция спектрлері

Үлгілердің сәуле шығару спектрлері Гаусс функциясын қолданып деконволюциялау әдісімен өңделді (26-сурет, б). Анализ нәтижесінде 362 нм, 398 нм және 402 нм-де үш жарық шығару орталығы анықталды. 362 нм-дегі жарық шығару орталығы экситон-экситон соқтығысу процесінде экситондардың рекомбинациясы салдарынан аймақ шетіндегі эмиссиямен түсіндіріледі [98–104]. 398 нм-дегі жарық шығару орталығы мен 402 нм-дегі кең жолақ қабыршақтағы құрылымдық ақаулармен, мысалы, SnO<sub>2</sub>-дегі қалайы аралық түйіндері немесе оттегі вакансияларымен байланысты болуы мүмкін

[103, 105, 106]. Оттегі вакансиялары мен қалайы вакансиялары арасындағы өзара әрекеттестік тыйым салынған аймақта тұзақтардың пайда болуына әкеліп, бұл спектрдің көрінетін диапазонында жарық шығару туғызады [107]. Осылайша, прекурсор ретінде этанол мен изопропанол қолданылған қабыршақтарда дефект концентрациясы жоғары болып, бұл бутанол қолданылған SnO<sub>2</sub> қабыршағына қарағанда фотолюминесценцияның жоғары интенсивтілігімен түсіндіріледі.

27-суретте әртүрлі спирт еріткіштерінен синтезделген SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының Раман спектрлері көрсетілген. Барлық зерттелген қабыршақтардың спектрлерінде Si төсемесінен 500 см<sup>-1</sup> жиілігінде интенсивті шың байқалады. SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының бетінде синтез процесінде ақаулықтар пайда болып, олар тұзақ күйін қалыптастырады және OSC тиімділігіне теріс әсер етеді. Мұндай жағдайда Раман спектроскопиясы SnO<sub>2</sub> қабыршақтарындағы оттегі вакансиялары сияқты беткі ақаулардың және белсенді Раман режимдерінің бар-жоғын анықтауда маңызды құрал болып табылады. Алынған Раман спектрінде рутил фазасына жататын SnO<sub>2</sub> үшін сәйкес келетін, 483, 630 және 772 см<sup>-1</sup>-де үш айқын шыңдар анықталды, олар сәйкесінше E<sub>g</sub>, A<sub>1g</sub> және B<sub>2g</sub> тербеліс модаларына жатады [108, 109].



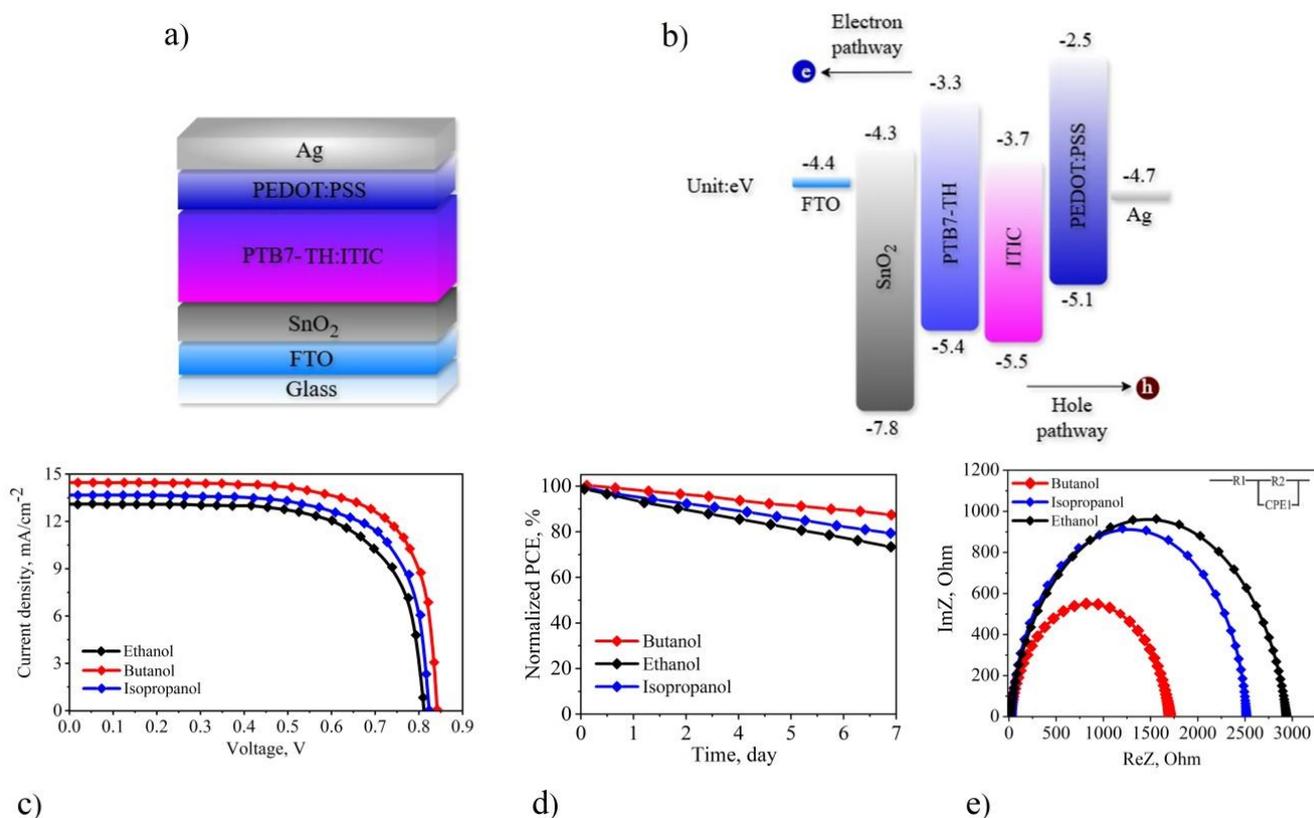
Сурет 27— Әртүрлі спирттік еріткіштерде алынған SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының Раман спектрлері

Сонымен қатар, зерттелген қабыршақтарда 575 см<sup>-1</sup>-де әлсіз байқалатын, оттегі вакансиялары кластерлерінің болуына сезімтал мода анықталды [110-114]. Бұл моданың интенсивтігі ең үлкен мәнге этанол спиртінен алынған SnO<sub>2</sub> қабыршақтарында ие. Бұл этил спиртінен дайындалған қабыршақтарда оттегі вакансияларының беткі концентрациясының жоғары екенін көрсетеді. Ал, ең

төменгі интенсивтік мән бутанол спиртiнен алынған қабыршақтарда байқалды, бұл оттегі вакансияларының беткі концентрациясының төмен екенін білдіреді.

### 4.3. Полимерлі күн элементтеріндегі SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының электротасымалдау қасиеттеріне спиртті еріткіштердің әсері

SnO<sub>2</sub> негізіндегі ETL қабыршақтарындағы тыйым салынған аймақта пайда болатын аймақтар электрондарды тұтатын орталықтар болып табылады және бұл OSC тиімділігін төмендетеді [97]. Әртүрлі спирттерден алынған SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының құрылымдық ақаулығының OSC ішіндегі электрондық тасымалға әсерін анықтау мақсатында FTO/SnO<sub>2</sub>/PTB7-TH:ITIC/PEDOT:PSS/Ag күн элементтері дайындалды (28-сурет, а).



Сурет 28— OSC FTO/SnO<sub>2</sub>/ PTB7-TH:ITIC/Pedot:PSS/Ag BAC

а) ұяшықтың құрылысы

б) құрылғының жұмыс диаграммасы

с) BAC

д) OSC тұрақтылығы

е) импеданс спектрлері

PTB7-TH:ITIC фотоқабылдағыш қабатын фотоқоздыру жасаған кезде электрон-кемтік жұбы пайда болады, ол кейін SnO<sub>2</sub>/PTB7-TH:ITIC және PTB7-TH:ITIC/PEDOT:PSS шекарасында бос заряд тасымалдаушыларға бөлінеді. Нәтижесінде электрондар SnO<sub>2</sub> ETL қабатына инъекцияланады, ал кемтіктер PEDOT:PSS HTL қабатына өтеді (28-сурет, б). Осы процесс нәтижесінде

зерттеліп отырған тізбекте фотожүктеме пайда болады. 28-суретте (с) күн элементтерінің вольтамперлік сипаттамалары көрсетілген. ВАС параметрлері 1-кестеде берілген. Кестеден көрініп тұрғандай, ВАС параметрлері әртүрлі спирт еріткіштерден алынған SnO<sub>2</sub> негізіндегі ETL қабатына байланысты өзгеріп отырады. 3-кестеге сәйкес, бутанол спиртінен алынған SnO<sub>2</sub> ETL қабаты бар OSC ең жоғары 8,7% түрлендіру тиімділігін көрсетеді, ал этил және изопропил спиртінен алынған ETL қабаты бар OSC-тарға қарағанда. Ең төмен тиімділік этанол спиртінен алынған SnO<sub>2</sub> ETL қабаты бар OSC-тарда байқалды.

Кесте 7- Әртүрлі спирттік еріткіштерден алынған SnO<sub>2</sub> ВАС параметрлері

Үлгілер	$U_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{max}$ (V)	$J_{max}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE%
Этанол	0.81±0.01	12.9±0.05	0.66±0.01	10.8±0.05	0.68	7.1±0.05
Бутанол	0.84±0.01	14.7±0.05	0.74±0.01	11.8±0.05	0.71	8.7±0.05
Изопропанол	0.82±0.01	13.6±0.05	0.7±0.01	11.2±0.05	0.7	7.8±0.05

28-суреттегі (d) бөлігінде PCE деградациясы көрсетілген. 28-суреттегі (d) графигінен көрініп тұрғандай, деградация процесі бутанолда алынған SnO<sub>2</sub> негізіндегі ETL қабаты бар құрылғыда баяу жүреді. Алғашқы 120 сағат ішінде PCE өзінің бастапқы мәнінің шамамен 40%-ын жоғалтады. Басқа құрылғыларда деградация дамуы әлдеқайда жылдам өтеді.

Айта кету керек, ұяшықтарды жасау процесінде барлық технологиялық параметрлер тұрақты күйде сақталады, сондықтан вольт-амперлік сипаттамалардағы байқалатын өзгерістер SnO<sub>2</sub> негізіндегі ETL қабыршақтарының құрылымдық ақауларымен байланысты. SnO<sub>2</sub> қабыршақтары құрылымының ақаулығы органикалық күн элементтеріндегі заряд тасымалдау динамикасына қалай әсер ететінін толығырақ зерттеу үшін OSC құрылғыларының электрлік импеданс спектрлері өлшенді.

28(e)-суретте органикалық күн элементтерінің өлшенген импеданс спектрлері (нүктелер) көрсетілген. Электрлік тасымалдау сипаттамалары импеданс спектрлері бойынша (8-кесте) импеданс диаграммаларын аппроксимациялау арқылы есептелді. Модельдік талдау 28(e)-суреттегі эквивалентті электрлік сұлбаға сәйкес жүргізілді, мұндағы:

$R_0$  – сыртқы электродтардың эквивалентті кедергісі ( $R_{FTO} + R_{SnO_2} + R_{Pedot:PSS} + R_{Ag}$ ),

$R_{tr}$  – PTB7-TH:ITIC/SnO<sub>2</sub> және PTB7-TH:ITIC/Pedot:PSS шекарасында электрон тасымалын сипаттайтын кедергі.

8-кестеде FTO/SnO<sub>2</sub>/PTB7-TH:ITIC/Pedot:PSS/Ag құрылымындағы құрылғының электр-физикалық сипаттамалары берілген. Органикалық күн элементі көпқабатты құрылғы болып табылады, сондықтан  $R_s$  және  $R_{rec}$  мәндерін нақты бір қабатқа немесе интерфейске жатқызу қиын. Дегенмен, біздің жағдайда  $R_s$  мәніне PTB7-TH:ITIC қабатының кедергісі әсер ететінін, ал  $R_{tr}$  мәні PTB7-TH:ITIC/ETL және PTB7-TH:ITIC/HTL интерфейстерімен байланысты екенін айтуға болады.  $R_{tr}$  кедергісінің өзгеру үрдісі PTB7-TH:ITIC/ETL интерфейсіннің қасиеттерінің заряд тасымалына әсерін көрсетеді,

себебі зерттеліп отырған элементтердегі басқа функционалды қабаттар бірдей жағдайда тұндырылған, тек SnO<sub>2</sub> қабаты өзгеше болды.

Кесте 8- Әртүрлі спирттік еріткіштерден алынған SnO<sub>2</sub> импеданс спектрлерінің параметрлері

Үлгілер	$R_w$ , (Ohm)	$R_{tr}$ , (Ohm)	$C$ , (pF)	$\tau_D$ , (ps)	$D_n$ , (cm <sup>2</sup> ,s <sup>-1</sup> )	$\mu$ , (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> ,s <sup>-1</sup> )
Этанол	246	3910	11.3	2.7	2.62	0.11
Бутанол	241	864	3.61	8.6	8.24	3.2
Изопропанол	240	3136	28.2	6.7	1.07	0.48

$R_{tr}$  — РТВ7-ТН:ІТІС/SnO<sub>2</sub> интерфейсында өтудің кедергісін сипаттайтын көрсеткіш, SnO<sub>2</sub> қабыршақтарын дайындау үшін қолданылған спирттік еріткіштің түріне байланысты өзгереді.  $R_{tr}$  мәні неғұрлым аз болса, фазалар шекарасындағы электрон тасымалы соғұрлым тиімді болады. 2-кестеден көрініп тұрғандай, бутанол спиртінде алынған SnO<sub>2</sub> негізіндегі ETL қабаты бар күн элементтерінің  $R_{tr}$  кедергісі ең төмен болып келеді. Бұл SnO<sub>2</sub> қабыршағының өткізгіштігі артып, құрылымдық ақаулардың азаюымен байланысты. Керісінше, этанол спиртінде алынған SnO<sub>2</sub> қабыршағы құрылымында ақаулардың көп болуына байланысты РТВ7-ТН:ІТІС/SnO<sub>2</sub> интерфейсында рекомбинация жоғары, сондықтан  $R_{tr}$  көрсеткіші ең үлкен мәнге ие болады.

Импеданс спектроскопиясы арқылы  $\tau_D = RC$  тұрақтысы есептеледі, ол OSC ішіндегі электрондардың өмір сүру уақытына сәйкес келеді.  $\tau_D$  мәні бутанол спиртінде алынған SnO<sub>2</sub> негізіндегі ETL бар OSC үшін жоғарырақ болып, құрылымдағы ақаулардың тығыздығы аз болғандықтан электрондардың тасымалдануы жақсы екенін көрсетеді.

SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының негізгі электрлік тасымалдау параметрлерінің бірі – заряд тасымалдаушылардың қозғалғыштығы. Заряд тасымалдаушылардың қозғалғыштығын өлшеудің бірнеше әдісі бар [116], бірақ олардың әрқайсысының белгілі бір кемшіліктері бар [112]. Бұл жұмыста біз импеданс спектроскопия әдісін қолдандық, ол  $\mu$  шартты қозғалғыштығын анықтауға мүмкіндік береді, бұл әдіс келесі зерттеулерде [117] сипатталған.

Диффузия коэффициенті  $D_n$  келесі формула бойынша анықталды:

$$D_n = \frac{L^2}{\tau_D} \quad (1)$$

мұнда  $L$  – қабыршақ қалыңдығы,

$\tau_D$  – зарядтың OSC арқылы өтуінің тиімді уақыты.

$\mu$  – электрондардың шартты қозғалғыштығының мәні келесі теңдеу бойынша анықталды:

$$\mu = \frac{C * D_n}{k_B * T} \quad (2)$$

мұнда  $C$  – сыйымдылық,  
 $k_B$  – Больцман тұрақтысы,  
 $T$  – температура.

$\text{SnO}_2$  негізіндегі ETL қабаты әртүрлі спирттерден алынған OSC үлгілеріндегі қозғалғыштық мәндері 2-кестеде келтірілген. Кестеде көрсетілгендей, электрондардың шартты қозғалғыштығы ең жоғары мәні бутанолдан синтезделген  $\text{SnO}_2$  негізіндегі ETL бар OSC-де ие. Ал ең төменгі электрондардың шартты қозғалғыштығы этанолда синтезделген  $\text{SnO}_2$  негізіндегі ETL бар OSC-де болып табылады. Бұл электрондардың шартты қозғалғыштығындағы айырмашылықтар PTB7-TH:ITIC/ $\text{SnO}_2$  интерфейсында түзілген ақаулар электрондардың шашырау ықтималдығының әртүрлілігімен түсіндіріледі.

Импеданстық талдау нәтижелері BAC деректерімен сәйкес келеді. Фотоқоздыру кезінде электрондар PTB7-TH:ITIC қабатынан  $\text{SnO}_2$ -ге инжекцияланып, сыртқы электрод FTO-ға таралады. Дегенмен, электрондар мен кемтіктердің интерфейсында рекомбинация процесі жүреді, ол  $\text{SnO}_2$  қабыршасының құрылымындағы ақаулық дәрежесіне тәуелді. Рекомбинация әдетте  $\text{SnO}_2$ -дағы беткі ақаулар деңгейлері арқылы жүреді. Сондықтан бутанолдан алынған  $\text{SnO}_2$  негізіндегі ETL бар OSC-тің жоғары фотоэлектрлік көрсеткіштері қабыршақтардың құрылымындағы ақаулардың аздығымен байланысты деп айтуға болады. Бұл PTB7-TH:ITIC/ $\text{SnO}_2$  интерфейсында электрондардың рекомбинациясының төмен жылдамдығына әкеледі.

#### **4-бөлім бойынша қорытынды:**

Зерттеу көрсеткендей,  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарын синтездеуде қолданылған спиртті еріткіштің түрі олардың морфологиялық, оптикалық және электрондық қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Ең тиімді полимерлік күн элементтері бутанолдан синтезделген  $\text{SnO}_2$  қолданғанда алынған, бұл ақау концентрациясының аздығы, кристалдылығының артуы және интерфейсте зарядтардың рекомбинациясының төмендігімен түсіндіріледі. Бұл нәтижелер күн элементтері мен басқа да оптоэлектрондық құрылғылардың қасиеттерін оңтайландыру үшін еріткішті дұрыс таңдау маңызды екенін айқындайды.

## **5. SnO<sub>2</sub> ҚАБЫРШАҚТАРЫ НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИМЕРЛІ КҮН ЭЛЕМЕНТТЕРІНЕ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ ЗАРЯД ТАСЫМАЛДАНУЫ МЕН РЕКОМБИНАЦИЯСЫНА ӘСЕРІ**

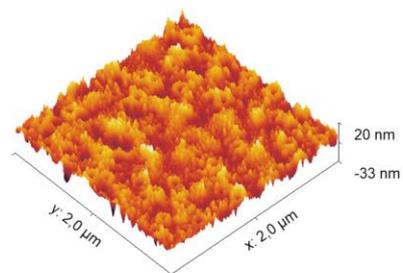
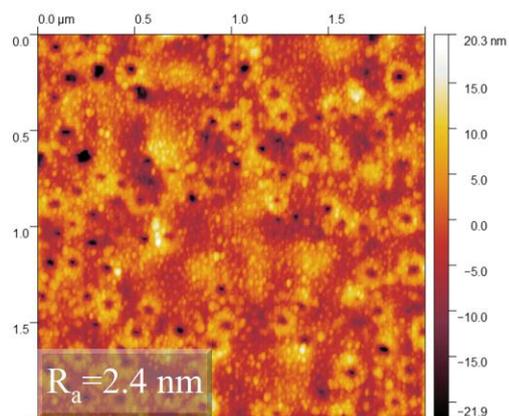
Қазіргі кезде оксидті композиттік қабықшалар фотондық құрылғыларға, күн элементтеріне, термиялық бөгет жабындарына, газға сезімтал сенсорлар мен катализаторларға арналған функционалды қабыршақтар ретінде белсенді зерттелуде. Бұл тұрақты даму мен жоғары технологиялар саласындағы маңызды бағыт болып табылады.

Ең көп қолданылатын материалдарға Sn, Mo, W, Mn, Ni, Bi, In, Cu оксидтері жатады [118], олардың қасиеттері мен алу әдістері қазіргі уақытта жақсы зерттелген. Сонымен қатар, SnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> сияқты қоспа оксидті қабаттарды қолдану олардың адсорбциялық қабілетін жақсартуға мүмкіндік береді [119–121], сондықтан қазіргі зерттеулер мультикомпонентті металлооксидтерді қалыптастыруға бағытталған.

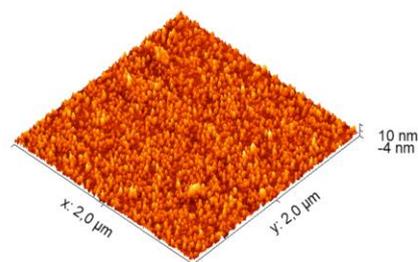
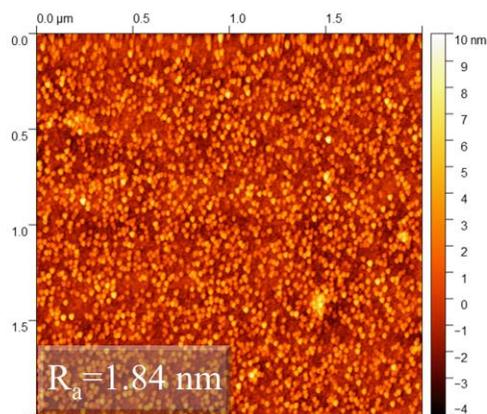
Белгілі болғандай, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектеріндегі локализацияланған теріс зарядтар жергілікті электр өрісін тудырады, бұл ETL SnO<sub>2</sub> қабатындағы негізгі емес заряд тасымалдаушылардың рекомбинациясын бәсеңдетеді. Осы арқылы құрылғылардағы токтың ағып кетуін азайтады. Сондықтан SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> қабықшаларындағы заряд тасымалдау механизмін зерттеу және оларды полимерлі күн элементтерінде қолдану әлеуетін бағалау маңызды болып табылады.

### **5.1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерімен легірілген SnO<sub>2</sub> қабыршақтарының құрылымдық сипаттамасы**

29-суретте жартылай жанасу режимінде атомдық-күштік микроскопия (АКМ) әдісімен алынған фазалық-контрастты кескіндер ұсынылған: SnO<sub>2</sub> қабықшасы (3a-сурет) және SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25%) (29b-сурет) үлгілері үшін. АКМ-зонд арқылы алынған кескін үлгімен зондтың өзара әрекеттесуі кезінде энергия жоғалуына байланысты туындайтын беткі қасиеттердің өзгерісін көрсетеді. Бұл өзара әрекеттесу қабықша құрылымының Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің болуымен байланысты ерекшеліктерін бейнелеуге мүмкіндік береді.



a)



b)

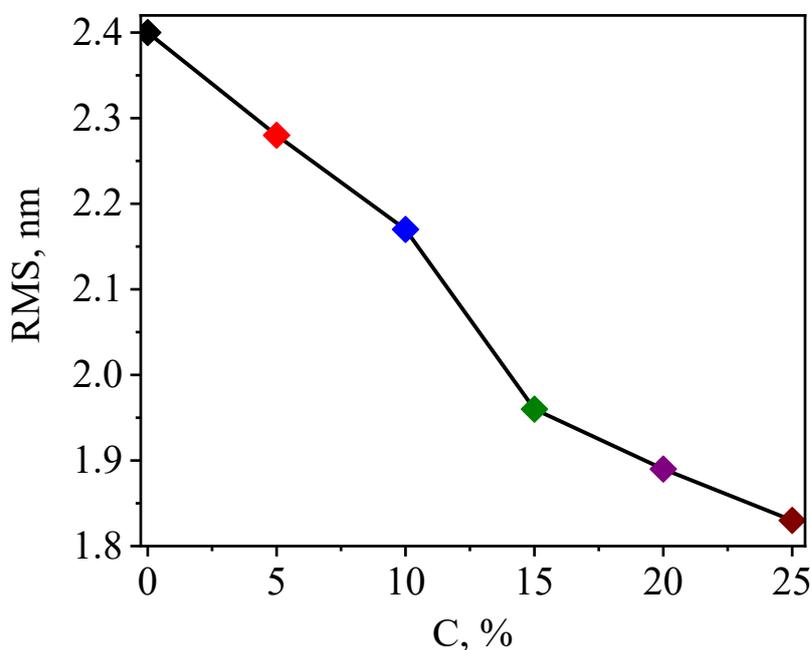
Сурет 29—  $\text{SnO}_2$  (a) және  $\text{SnO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  (25%) (b) қабыршақтарының АҚМ кескіні

Суретте  $\text{SnO}_2$  және  $\text{SnO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  қабықшаларының концентрацияға байланысты беткі кедір-бұдырлығының өзгеру графигі берілген.

30-суретте  $\text{SnO}_2$  және  $\text{SnO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  жұқа қабыршақтарының беткі кедір-бұдырлығының концентрацияға тәуелділігі көрсетілген. Алынған деректерді талдау  $\text{Al}_2\text{O}_3$  қоспасының қабықша құрылымына енгізілуі беткі морфологиялық сипаттамалардың айтарлықтай өзгеруіне алып келетінін көрсетеді. Атомдық-күштік микроскопия мәліметтері бойынша,  $\text{SnO}_2$  қабықшалары үшін орташа квадраттық кедір-бұдырлық (RMS) мәні 2,4 нм-ді құрайды, бұл бетінің айтарлықтай бұдырлы және біркелкі еместігін білдіреді. Ал  $\text{SnO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  композиттік қабықшалары (25 масс.%) үшін бұл көрсеткіш 1,83 нм-ге дейін төмендейді.

Бет морфологиясын талдау нәтижесінде,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  қоспасы қабыршақтардың кедір-бұдырлығын азайтуға ықпал ететіні анықталды. Бұл бет құрылымының тегістелуін білдіреді. Қоспалау кезінде кедір-бұдырлықтың азаюы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -тің құрылымды реттеуге және біркелкі қабықша түзуге әсер етуімен түсіндіріледі.  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{SnO}_2$  қабықшаларының бетінде кездесетін микросанылауларды толтырып, олардың өлшемін кішірейтеді, нәтижесінде беткі текстура жақсарып,

біркелкілік артады. Соның арқасында беткі ақаулар мен бұдырлықтың тығыздығы азайып, бұл материалдың электрлік сипаттамаларына оң әсер етеді.

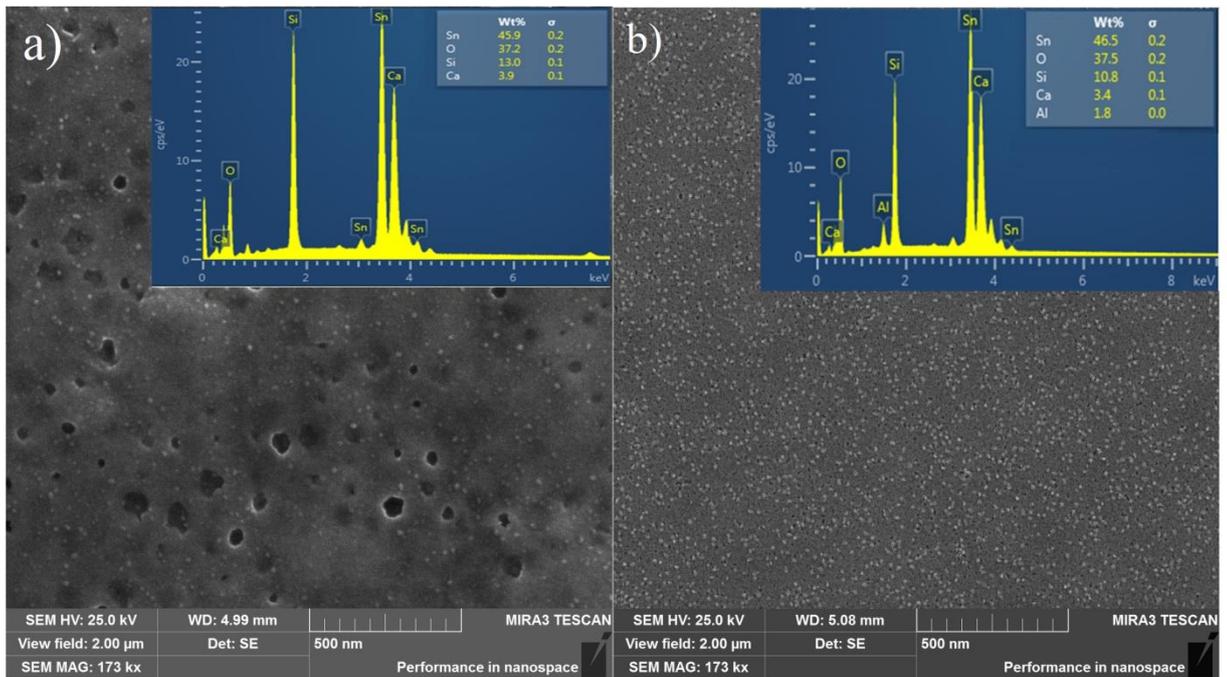


Сурет 30—  $\text{SnO}_2$  және  $\text{SnO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  қабықшаларының кедір-бұдырлығының концентрацияға тәуелділігі

31-суретте  $\text{SnO}_2$  және  $\text{SnO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  (25 масс.%) қабыршақтарының беткі морфологиясының СЭМ кескіндері көрсетілген. СЭМ-суреттерді талдау  $\text{SnO}_2$  қабықшақтарының бетінде микросаңылаулары бар екенін көрсетеді, бұл жұқа қабыршақты құрылымдарға тән ерекшелік болып табылады [122].  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -тің әртүрлі концентрацияларындағы  $\text{SnO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  қабыршақтарын салыстыру нәтижесінде,  $\text{SnO}_2$ -ке 25 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  қосу беткі құрылымның біркелкілігін арттыратыны анықталды: қабыршақтар тегістеліп, ұсақ түйіршікті сипатқа ие болады. Бұл  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерімен қоспалау кезінде бет морфологиясының өзгеретінін көрсетеді.

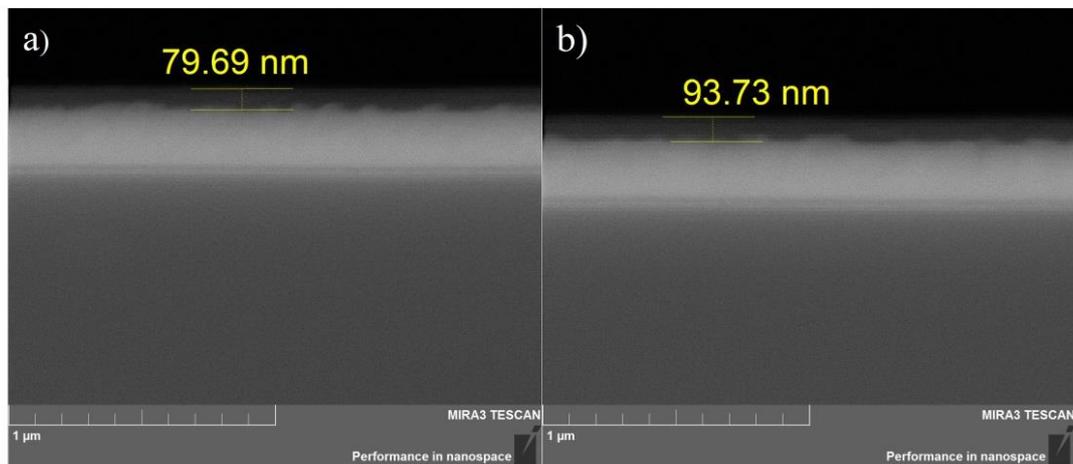
Бұл нәтижелер қабықша құрылымындағы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерінің  $\text{SnO}_2$  бетінде кездесетін микросаңылаулар мен бос кеңістіктерді біртіндеп толтыратынын көрсетеді.

$\text{SnO}_2$  құрамындағы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерінің сандық мөлшері EDX талдауы негізінде анықталды (31-суреттегі 2a және 2b кіріспелерінде көрсетілген). Композиттік қабыршақ құрамына Sn, Si, Ca, Al және O сияқты элементтер кіреді. Нанобөлшектердің концентрациясы артқан сайын қосымша элементтердің концентрациясы да ұлғаяды.



Сурет 31— $\text{SnO}_2$  және  $\text{SnO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  (25%) жұқа қабықшаларының СЭМ кескіндері

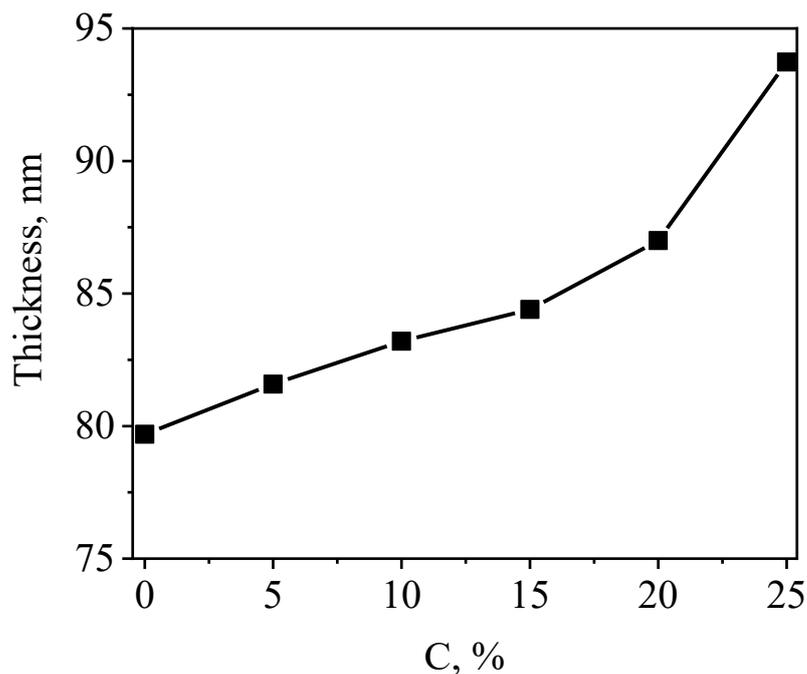
32-суретте  $\text{SnO}_2$  және  $\text{SnO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  (25%) жұқа қабықшақтарының көлденең кескіндері көрсетілген.



Сурет 32—  $\text{SnO}_2$  және  $\text{SnO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  (25%) көлденең қимасының кескіндері

Зерттелген қабыршақтардың көлденең қимасы сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен алынған және нанобөлшектердің концентрациясына байланысты қабаттың қалыңдығының өзгеретінін көрсетеді.  $\text{SnO}_2$  құрамындағы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  мөлшері ұлғайған сайын қабыршақтың қалыңдығы да артады: бастапқы қабаттың қалыңдығы шамамен 79,69 нм болса, нанобөлшектердің концентрациясы жоғарылаған кезде бұл мән 93,73 нм-ге жетеді.

33-суретте алынған композиттік қабыршақтардың қалыңдығының  $\text{SnO}_2$  және  $\text{SnO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  концентрациясына тәуелділігі көрсетілген.

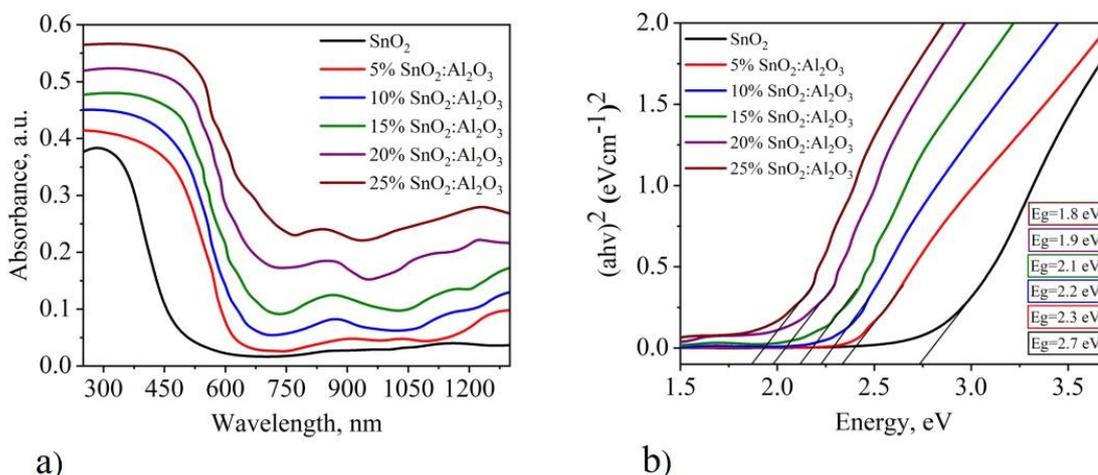


Сурет 33— Қабыршақ қалыңдықтарының SnO<sub>2</sub> және SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрациясының тәуелділігі

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерін енгізу SnO<sub>2</sub> кристаллиттерінің өсуін өзгертіп, тығыз құрылымның қалыптасуына және жабын қалыңдығының артуына ықпал етеді. Сонымен қатар, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектері кристалдану орталықтары ретінде қызмет етіп, қабыршақтың микроструктурасын өзгерте алады. Алынған нәтижелер көрсеткендей, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрациясын реттеу арқылы SnO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> қабыршақтарының қалыңдығы мен құрылымдық параметрлерін бақылауға болады, бұл олардың күн элементтерінде қолданылуы үшін маңызды фактор болып табылады.

## 5.2 SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композиттік қабыршақтарының оптикалық қасиеттері

34-суретте SnO<sub>2</sub> қабыршақтары мен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің әртүрлі концентрациясымен (5%, 10%, 15%, 20%, 25%) SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композиттік қабыршақтарының жұтылу спектрлері көрсетілген. Спектрлер талдауынан байқалғандай, барлық зерттелген үлгілер  $\lambda < 600$  нм аймағында салыстырмалы түрде жоғары жұтылу коэффициентіне ие, ол Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің мөлшері ұлғайған сайын артады. Бұл қабыршақтардың жалпы қалыңдығының өзгеруіне байланысты. Сонымен қатар, графикте оптикалық жұтылу шекарасының толқын ұзындығы көрсетілген, ол спектрдің артатын бөлігінің сызықтық экстраполяциясы арқылы анықталған. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің концентрациясына байланысты жұтылу шекарасының орны 10-кестеде келтірілген. Оптикалық жұтылу шекарасы — бұл аралық ауысымның энергетикалық шегін білдіреді және тыйым салынған аймақтың негізгі енін көрсетеді.



Сурет 34— SnO<sub>2</sub> және SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%, 10%, 15%, 20%, 25%) жұтылу спектрі және Таук графигі

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрациясының ұлғаюымен жұтылу жиегінің үлкен толқын ұзындығына қарай заңды түрде ығысуы байқалады, бұл материалдың оптикалық тыйым салынған энергиясының өзгергенін көрсетеді. Атап айтқанда, SnO<sub>2</sub> қабыршағы үшін жұтылу жиегінің толқын ұзындығы 320 нм болса, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің концентрациялары 5%, 10%, 15%, 20% және 25% болған қабыршақтарда бұл параметр сәйкесінше 419 нм, 451 нм, 482 нм, 498 нм және 506 нм дейін артады.

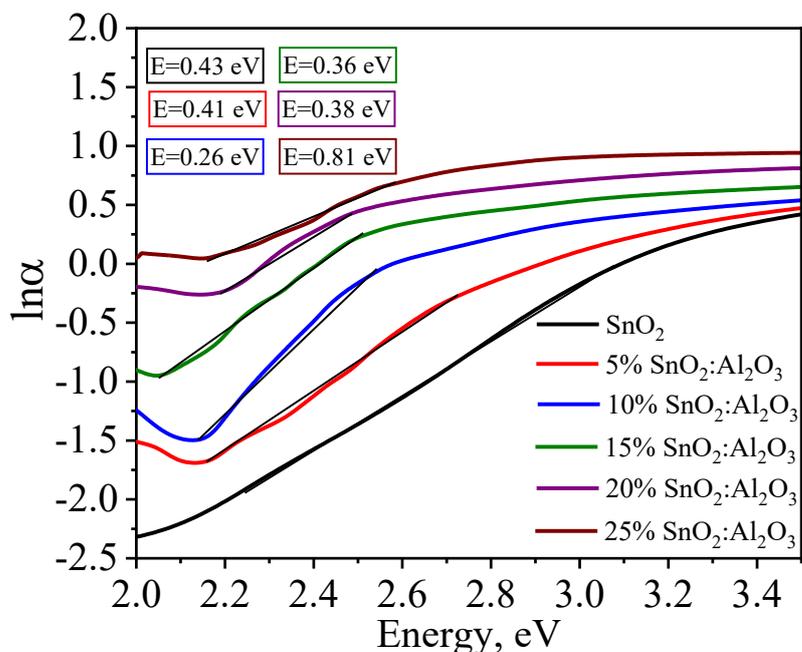
Кесте 11. SnO<sub>2</sub> және SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%, 10%, 15%, 20%, 25%) оптикалық параметрлері

Үлгілер	$\lambda$ , nm	$D_{\lambda}$ , оптикалық тығыздық	Оптикалық тыйым салу аймағы (eV)
SnO <sub>2</sub>	320	0.37	2.83
5% SnO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	419	0.41	2.33
10% SnO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	451	0.44	2.24
15% SnO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	482	0.47	2.12
20% SnO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	498	0.51	1.98
25% SnO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	506	0.56	1.87

34b-суретте SnO<sub>2</sub> және концентрациялары 5%, 10%, 15%, 20%, 25% SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> жұқа қабыршақтарындағы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің концентрациясына байланысты тыйым салынған аймақ енінің өзгерісі көрсетілген. Оптикалық тыйым салынған аймақ енінің өзгерісі материалдың электрлік қасиеттерін сипаттауға мүмкіндік береді, себебі ол валентті аймақпен өткізгіштік аймақ арасындағы энергия айырмасымен тікелей байланысты. 11-кестеде келтірілген деректерге сәйкес, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің концентрациясының артуы оптикалық тыйым салынған аймақ енінің бірте-бірте төмендеуіне әкеледі: SnO<sub>2</sub> қабыршағы үшін бұл көрсеткіш 2.83 эВ болса, композиттік қабыршақтарда

$\text{Al}_2\text{O}_3$  концентрациясының ұлғаюымен 1.87 эВ-ге дейін төмендейді. Оптикалық тыйым салынған аймақ енінің төмендеуі электрондардың валентті аймақ өткізгіштік аймаққа өтуін жеңілдетеді, нәтижесінде материалдың өткізгіштігі артады [123].

$\text{SnO}_2$  қабыршағындағы құрылымдық ретсіздіктің әсерін анықтау үшін Урбах энергиясы есептелді. 34-суретте  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерінің концентрациясына байланысты Урбах энергиясының графигі ұсынылған.



Сурет 35—Урбах деңгейі

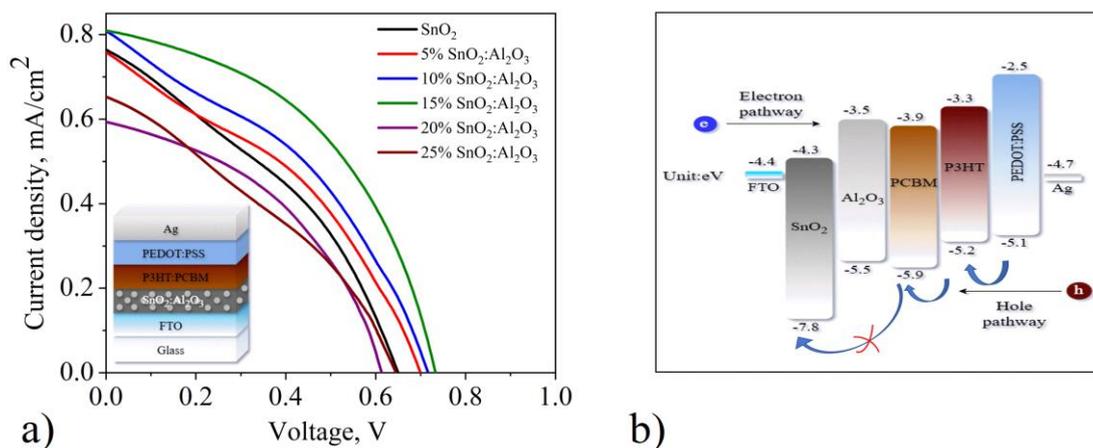
35-суреттен Урбах энергиясының Таук графигіне (33b-сурет) қарағанда аномальды тәуелділікке ие екені көрінеді. Урбах энергиясының мәні  $\text{SnO}_2$ -дегі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  концентрациясы 10%-ға дейін төмендейді. Осы концентрациядан асқан соң Урбах энергиясының артуы байқалады. Мұндай құбылыс легірлеуші немесе модификациялық қоспалардың концентрациясы ұлғайған кезде материалдағы ретсіздік пен ақаулық дәрежесінің өзгеруімен түсіндіріледі, бұл бірнеше себептерге байланысты болуы мүмкін.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектері 10%-ға дейінгі концентрацияда  $\text{SnO}_2$ -дегі саңылау орындарын толтырып, құрылымды жартылай реттейді, нәтижесінде тыйым салынған аймақтағы локализацияланған күй тығыздығы төмендейді. Соның нәтижесінде Урбах энергиясы төмендеп, композиттік қабыршақтың құрылымы реттелгенін көрсетеді. Алайда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерінің концентрациясы 10%-дан асқанда қабыршақтың қалыңдығы ұлғаюына байланысты алыс реттің қатты бұзылуы пайда болып, аралық фазалық ақаулықтар саны артады. Бұл Урбах энергиясының өсуіне, яғни жұтылудың «құйрығының» кеңеюіне әкеледі. Осылайша, Урбах энергиясының концентрацияға аномальды тәуелділігі екі фактордың бәсекелестігімен түсіндіріледі:

1. Төмен концентрацияда құрылымдық ретсіздіктің азаюы («торды тазалау» эффектісі).
2. Жоғары концентрацияда ретсіздік пен ақаулардың артуы (тордың қатты бұзылуы, қоспалардың кластерленуі).

### 5.3 FTO/SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P3HT:PCBM/Pedot:PSS/Ag құрылымды полимерлі күн элементтерінің электр тасымал және фотоэлектрлік сипаттамалары

36-суретте SnO<sub>2</sub> негізіндегі ETL-мен және әртүрлі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшек концентрациясымен FTO/SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P3HT:PCBM/Pedot:PSS/Ag құрылымды полимерлі күн элементтерінің ВАС графиктері көрсетілген. ВАС параметрлері 12-кестеде көрсетілген. SnO<sub>2</sub> қабыршағына 15% дейін Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерін легірілеу қысқа тұйықталу токының тығыздығының 40%-ға өсуіне ықпал етеді. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшек концентрациясының одан әрі өсуі қысқа тұйықталу ток тығыздығының төмендеуіне әкеледі. SnO<sub>2</sub> бар элементтің тиімділік коэффициенті 1,9% болса, 15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> қосылғанда 2,5%-ке дейін артады. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерін қосқанда қысқа тұйықталу тоғының өсуі мен элементтің тиімділік коэффициентінің артуы композиттік қабыршақтағы еркін заряд тасымалдаушылар концентрациясының артуымен байланысты [124]. Сонымен қатар, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектері беттік ақаулар санын азайтады, бұл электрондар мен кемтіктердің рекомбинация мүмкіндігін төмендетеді.

15%-дан жоғары Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің концентрациясының ұлғаюымен тиімділік коэффициентінің төмендеуі құрылымдық және аралық фазалық ақаулардың пайда болуына байланысты, олар заряд тасымалдаушылардың рекомбинациясын күшейтеді [124].



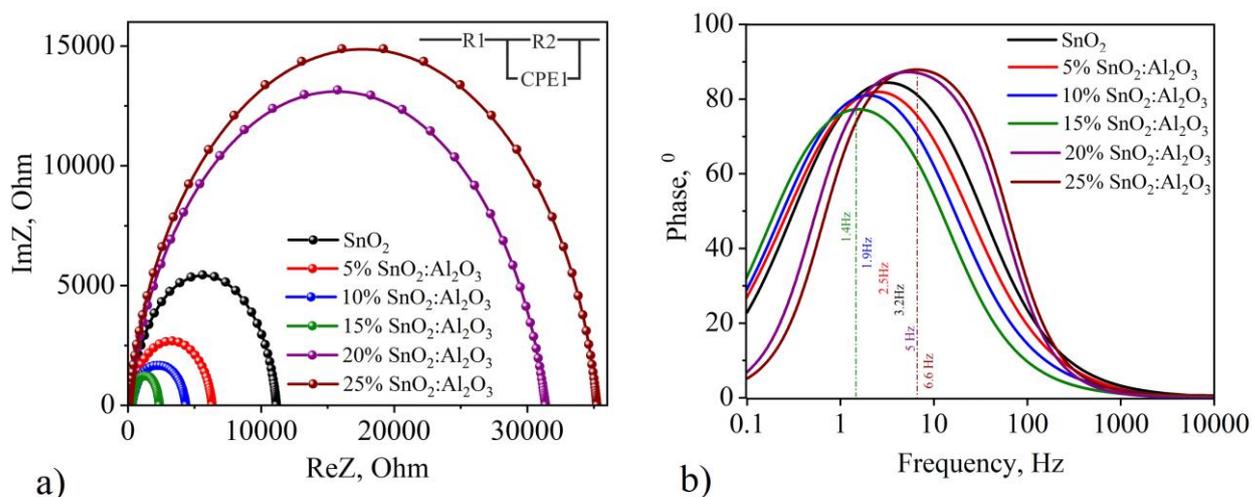
Сурет 36— SnO<sub>2</sub> және SnO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%, 10%, 15%, 20%, 25%) вольт-амперлік сипаттамасы

Кесте 13- SnO<sub>2</sub> және SnO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%, 10%, 15%, 20%, 25%) вольт-амперлік параметрлері

Үлгілер	$U_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{max}$ (V)	$J_{max}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE%
SnO <sub>2</sub>	0.65±0.01	7.65±0.05	0.41±0.01	4.4±0.05	0.37	1.9±0.05

5% SnO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7±0.01	7.55±0.05	0.43±0.01	4.6±0.05	0.38	2±0.05
10% SnO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.72±0.01	8 ±0.05	0.46±0.01	4.9±0.05	0.39	2.3±0.05
15% SnO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.73±0.01	8.1±0.05	0.51±0.01	5.4±0.05	0.46	2.8±0.05
20% SnO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.64±0.01	6.55±0.05	0.37±0.01	3.9±0.05	0.35	1.5±0.05
25% SnO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.61±0.01	5.9±0.05	0.38±0.01	4.1±0.05	0.43	1.6±0.05

Полимерлі күн элементтерінде SnO<sub>2</sub>-дің электрондық тасымалына Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің әсерін зерттеу үшін электрлік импеданс спектрлері өлшенді (36-а сурет).



Сурет 37— SnO<sub>2</sub> және SnO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%, 10%, 15%, 20%, 25%) импеданс спектрі және Боде графигі

37(a)-суретте FTO/SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P3НТ:PCBM/Pedot:PSS/Ag құрылымды органикалық күн элементтерінің импеданс годографтары көрсетілген. Электрофизикалық параметрлер спектр деректеріне негізделе отырып есептелді (13-кесте), 37(a)-суреттегі кірістірмеде берілген эквивалентті электрлік сұлбасы қолданылды.

Осы сұлбада: R<sub>w</sub> — сыртқы электродтардың эквивалентті кедергісі (R<sub>FTO</sub>, R<sub>SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>, Pedot:PSS және Ag-ны қосқанда), ал R<sub>т</sub> — P3НТ:PCBM/SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және P3НТ:PCBM/Pedot:PSS қабаттарының шекарасындағы электрон тасымалына байланысты кедергі. 13-кестеде FTO/SnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P3НТ:PCBM/Pedot:PSS/Ag құрылымының электрофизикалық параметрлері берілген. Органикалық күн элементі көпқабатты құрылым болып табылады. Фотоактивті қабат пен электродтар бірдей жағдайда тұндырылғандықтан, R<sub>w</sub> мәні барлық жағдайда шамамен бірдей. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрациясының ұлғаюымен оның аз ғана өзгеруі қабыршақтың қалыңдығының шамалы өзгеруіне байланысты. R<sub>т</sub> мәнінің өзгеруі P3НТ:PCBM/ETL интерфейсінің электрон тасымалына әсерін көрсетеді. R<sub>т</sub>-дің төмендеуі шекарада электрон тасымалының жақсарғанын білдіреді. 1-кестеден көрініп тұрғандай, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерінің концентрациясы 15% масс. болған

ETL бар элементтер ең төменгі  $R_{\text{т}}$ -ге ие, бұл өткізгіштігі жақсартылған және ақаулығы аз қабыршақ түзілуін көрсетеді. Алайда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерінің концентрациясы 15% масс.-дан асқанда PЗНТ:PCBM/ $\text{SnO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$  шекарасында рекомбинацияның артуы байқалады, бұл құрылымдық және аралық фазалық ақаулардың пайда болуымен байланысты.

Қабыршақтардың негізгі электрлік тасымал параметрлерінің бірі — заряд тасымалдаушылардың қозғалғыштығы. Қозғалғыштықты өлшеудің бірнеше әдісі бар [125], бірақ әрқайсысының кемшіліктері де бар [126]. Бұл жұмыста біз заряд тасымалдаушылардың шартты қозғалғыштығын  $\mu$  анықтау үшін импеданс спектроскопия әдісін қолдандық, зерттелген үлгілер туралы толық сипаттамасы [127] еңбегінде берілген.

14-кестеден көрініп тұрғандай, заряд электрондарының шартты қозғалғыштығы  $\text{SnO}_2$  негізіндегі ETL-мен,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшек концентрациясы 15% масс. болған OSC үшін максималды мәнге жетеді. Ал  $\text{Al}_2\text{O}_3$  концентрациясы 25% масс. болған OSC үшін шартты қозғалғыштық ең төменгі деңгейде. Бұл 15% масс.-дан асқан  $\text{Al}_2\text{O}_3$  концентрациясында OSC-дегі электрондардың шартты қозғалғыштығының төмендеуі PЗНТ:PCBM/ $\text{SnO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$  интерфейсында пайда болған ақаулардағы электрондардың шашырау ықтималдығының әртүрлі дәрежелерімен түсіндіріледі.

36(b)-суретте Боде графигінің талдауы көрсетілген, ол OSC-дегі заряд тасымалдаушылардың өмір сүру ұзақтығын бағалауға мүмкіндік береді. 36(b)-суреттен көрініп тұрғандай,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерінің концентрациясы 15% масс. болған ETL бар элементтің фазалық бұрышының максимум мәні таза  $\text{SnO}_2$  негізіндегі ETL-мен салыстырғанда төменгі жиіліктер аймағына ығыстырылған, бұл заряд тасымалдаушылардың өмір сүру уақыттарының ұзағырақ екенін көрсетеді. Бұл заряд рекомбинациясының тиімді басылғанын білдіреді. Осылайша, деректер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерін енгізу арқылы электрон тасымалы арналарының кеңістіктік бөлінуінің маңыздылығын анық көрсетеді. Кесте 14.  $\text{SnO}_2$  және  $\text{SnO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%, 10%, 15%, 20%, 25%) импеданс параметрлері

Үлгілер	$R_w$ , (Ohm)	$R_{tr}$ , (Ohm)	C, (pF)	$\tau_D$ , (ps)	$D_n$ , ( $\text{cm}^2, \text{s}^{-1}$ )	$\mu$ , ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{V}^{-1}, \text{s}^{-1}}$ )
$\text{SnO}_2$	68	11107	2.2517E-08	153	39.74	1.5
5% $\text{SnO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$	72	6247	1.8231E-08	131	46.35	1.8
10% $\text{SnO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$	81	4219	1.4762E-07	119	50.9	2
15% $\text{SnO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$	87	2694	1.0923E-07	95	64	2.5
20% $\text{SnO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$	64	31328	3.103E-08	198	30.64	1.2
25% $\text{SnO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$	59	33105	3.719E-08	219	27.73	1.1

Осылайша, жүргізілген зерттеу ETL-де  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерін қолданудың полимерлі күн элементтерінің тиімділігіне қалай әсер ететінін көрсетеді. Алынған деректер оптоэлектрондық құрылғыларды, соның ішінде интегралды микросхемаларды, микроэлектрондық оптикалық жүйелерді, сондай-ақ

органикалық фотоөткізгіштерді, датчиктер мен жарықдиодтарды (OLED) жасауда қолданылуы мүмкін.

**5-бөлім бойынша қорытынды:**

Жүргізілген зерттеу SnO<sub>2</sub> қабыршақтарын золь-гель әдісімен синтездегенде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерімен легірілеу бет морфологиясының жақсаруына, оптикалық тыйым салынған аймағының енінің азаюына және тасымал қасиеттерінің жақсаруына ықпал ететінін көрсетті, ең тиімді концентрация 15% екені анықталды. Алайда осы шектен асып кеткенде рекомбинацияның артуы және күн элементтерінің тиімділігінің төмендеуі байқалады, бұл аралық фазалық ақаулардың артуымен байланысты. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшек концентрациясын оңтайландыру композиттік материалдардың оптоэлектрондық құрылғылардағы тиімділігін арттырудың негізгі факторы болып табылады.

## Қорытынды

Жүргізілген зерттеулер негізінде келесі **қорытындылар** жасалды:

1.  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарының морфологиясына, құрылымына және оптикалық қасиеттеріне термиялық күйдіру температурасының әсері зерттелді. Зерттеу нәтижелері бойынша қабыршақ морфологиясы күйдіру температурасына тәуелді екенін көрсетті. Термиялық күйдіру температурасы  $500^\circ\text{C}$  кезінде түйіршік өлшемі ұлғайған, құрылымдық ақаулардың мөлшері төмендеген, кристалдық сапасы жақсарған және Sn мен O арасындағы стехиометриялық арақатынас оңтайлы қабыршақтар қалыптасатыны анықталған.

2. Термиялық күйдіру температурасының  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарының электрөткізгіштік қасиеттеріне әсері анықталды.  $T=500^\circ\text{C}$ -де күйдірілген  $\text{SnO}_2$  негізіндегі құрылғы ең жоғары фотоэлектрлік көрсеткіштерді көрсетті, бұл электрондардың қозғалғыштығының артуы және рекомбинацияның төмендеуімен байланысты.

3.  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарын синтездеуде қолданылатын спирт еріткіштерінің полимерлі күн элементіндегі электрондық тасымалдауға әсері зерттелді. Қабыршақтардың морфологиясы микросаңылаулар мен қыртыстардың болуымен сипатталады. Қабыршақтардың оптикалық тыйым салынған аймағының ені спирт еріткішінің табиғатына байланысты екені көрсетілді. Бутанол еріткішінен алынған  $\text{SnO}_2$  қабықшаларының Урбах энергиясы ең төмен мәнге ие болды, бұл еріткіштің қайнау температурасы ең жоғары болып табылады.

4. Қабыршақтардың люминесценция және Раман спектрлерінде 362 нм, 398 нм және 402 нм толқын ұзындықтарында үш сәулелену орталығы анықталды, олардың қарқындылығы  $\text{SnO}_2$ -дегі ақаулардың қайта бөлінуіне байланысты өзгереді. Бақыланатын беткі ақаулар оттегі вакансияларының түзілуімен байланысты, ал олардың концентрациясы қолданылған спирт түріне тәуелді.

5.  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарының құрылымындағы ақаулардың полимерлі күн элементінің ВАС әсер ететіні көрсетілді. Этанолдан алынған қабықшалар үшін қысқаша тұйықталу тоғы ( $J_{sc}$ )  $8,3 \text{ mA/cm}^2$ , изопропанол үшін –  $8,9 \text{ mA/cm}^2$ , ал бутанол үшін –  $10,5 \text{ mA/cm}^2$  құрады.  $\text{SnO}_2$  ETL қабаты ретінде қолданылған күн элементтері арасында, бутанолдан алынған  $\text{SnO}_2$  негізіндегі құрылымдар ең жоғары тиімділікті көрсетті. Бұл  $\text{SnO}_2$  құрылымындағы ақаулардың аз болуына және P3HT:PCBM/  $\text{SnO}_2$  шекарасында электрондардың рекомбинациясының төмен болуына байланысты.

6. Әртүрлі мөлшерде  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектері бар композитті  $\text{SnO}_2$  қабыршақтарын алу технологиясы әзірленді.  $\text{SnO}_2$  құрамына  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерін легірлеу материал бетінің біркелкі және тегіс болуына ықпал ететіні көрсетілді.  $\text{SnO}_2$  құрылымындағы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оптикалық тыйым салынған аймағының енін 2,33 эВ-тен 1,87 эВ-ке дейін төмендетуге әкеледі. Нанобөлшектердің құрылымдық ретсіздікті азайтатын шекті концентрациясы 15 масс. % мөлшерінде анықталды.

7. Импеданстық спектроскопия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерінің концентрациясы 15 масс. % болғанда рекомбинацияның төмендеп, заряд тасымалдаушылардың қозғалғыштығының артатынын көрсетті. Алайда,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерінің жоғары концентрацияларында (15%-дан жоғары) кері әсер байқалады — рекомбинацияның артуы мен қозғалғыштықтың төмендеуі, бұл фаза аралық ақаулардың түзілуімен байланысты.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  концентрациясы 15 масс. % болғанда күн ұяшығының тиімділігі 2,5% құрады.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанобөлшектерінің мөлшерін одан әрі арттырғанда қабыршақтағы қалыңдық пен ақаулар тығыздығының өсуіне байланысты тиімділіктің төмендеуі анықталды.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 A.A. Bayod-Rújula, Chapter 8 - Solar photovoltaics (PV), in: F. Calise, M. D. D'Accadia, M. Santarelli, A. Lanzini, D. Ferrero (Eds.), *Solar Hydrogen Production*, Academic Press, 2019, pp. 237–295, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814853-2.00008-4>
- 2 J. Ramanujam, D.M. Bishop, T.K. Todorov, O. Gunawan, J. Rath, R. Nekovei, E. Arregiani, A. Romeo, Flexible CIGS, CdTe and a-Si: H based thin film solar cells: A review, *Prog. Mater. Sci.* 110 (2020), 100619, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100619>
- 3 Z. Pan, H. Rao, I. Mora-Ser' o, J. Bisquert, X. Zhong, Quantum dot-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.* 47 (20) (2018) 7659–7702, <https://doi.org/10.1039/C8CS00431E>
- 4 J. Jeong, M. Kim, J. Seo, H. Lu, P. Ahlawat, A. Mishra, Y. Yang, M.A. Hope, F. T. Eickemeyer, M. Kim, Y.J. Yoon, I.W. Choi, B.P. Darwich, S.J. Choi, Y. Jo, J. H. Lee, B. Walker, S.M. Zakeeruddin, L. Emsley, U. Rothlisberger, A. Hagfeldt, D. S. Kim, M. Grätzel, J.Y. Kim, Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells, *Nature* 592 (7854) (2021) 381–385, <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03406-5>
- 5 J. Hardy, M. King, S. Hurst, C. R. daCunha, Optimizing the Optical Properties of Tin Oxide Aerogels through Defect Passivation, *Journal of Electronic Materials* (2024). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2410.00883>
- 6 R. Suresh, V. Ponnuswamy, R. Mariappan, Effect of solvent and substrate temperature on morphology of cerium oxide thin films by simple nebuliser spray pyrolysis technique, *Mater. Technol.* 30 (2015) 12–22, <https://doi.org/10.1179/1753555714Y.0000000183>
- 7 J. Zhang, L.Wang, C.Jiang, CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystal induced bilateral interface modification for efficient planar perovskite solar cells, *Adv.Sci.*, №8 (2021) 2102648 <https://doi.org/10.1002/advs.202102648>
- 8 B.Chaudhary, Poly(4-Vinylpyridine)-Based interfacial passivation to enhance voltage and moisture stability of lead halide perovskite solar cells, *ChemSusChem*, №10 (2017) 2473, <https://doi.org/10.1002/cssc.201700271>
- 9 J. Ramanujam, D.M. Bishop, T.K. Todorov, O. Gunawan, J. Rath, R. Nekovei, E. Arregiani, A. Romeo, Flexible CIGS, CdTe and a-Si: H based thin film solar cells: a review, *Prog. Mater. Sci.* 110 (2020), 100619, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100619>.
- 10 Z. Pan, H. Rao, I. Mora-Ser' o, J. Bisquert, X. Zhong, Quantum dot-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.* 47 (20) (2018) 7659–7702, <https://doi.org/10.1039/C8CS00431E>.
- 11 J. Jeong, M. Kim, J. Seo, H. Lu, P. Ahlawat, A. Mishra, Y. Yang, M.A. Hope, F. T. Eickemeyer, M. Kim, Y.J. Yoon, I.W. Choi, B.P. Darwich, S.J. Choi, Y. Jo, J. H. Lee, B. Walker, S.M. Zakeeruddin, L. Emsley, U. Rothlisberger, A. Hagfeldt, D. S. Kim, M. Grätzel, J.Y. Kim, Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells, *Nature* 592 (7854) (2021) 381–385, <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03406-5>.

12 J.Y. Kim, J.-W. Lee, H.S. Jung, H. Shin, N.-G. Park, High-efficiency perovskite solar cells, *Chem. Rev.* 120 (15) (2020) 7867–7918, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00107>.

13 P. Roy, N. Kumar Sinha, S. Tiwari, A. Khare, A review on perovskite solar cells: evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status, *Sol. Energy* 198 (2020) 665–688, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.080>.

14 P. Liu, W. Wang, S. Liu, H. Yang, Z. Shao, Fundamental understanding of photocurrent hysteresis in perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.* 9 (13) (2019), 1803017, <https://doi.org/10.1002/aenm.201803017>.

15 K. Mahmood, S. Sarwar, M.T. Mehran, Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties, *RSC Adv.* 7 (28) (2017) 17044–17062, <https://doi.org/10.1039/C7RA00002B>

16 W. Ke, G. Fang, Q. Liu, L. Xiong, P. Qin, H. Tao, J. Wang, H. Lei, B. Li, J. Wan, G. Yang, Y. Yan, Low-temperature solution-processed tin oxide as an alternative electron transporting layer for efficient perovskite solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (21) (2015) 6730–6733, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01994>.

17 J.P. Correa Baena, L. Steier, W. Tress, M. Saliba, S. Neutzner, T. Matsui, F. Giordano, T.J. Jacobsson, A.R. Srimath Kandada, S.M. Zakeeruddin, A. Petrozza, A. Abate, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, " A. Hagfeldt, Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering, *Energy Environ. Sci.* 8 (10) (2015) 2928–2934, <https://doi.org/10.1039/C5EE02608C>.

18 G. M. Stoian, "physical properties of magnetic as grown and oxygen annealed SnO<sub>2</sub>: CO thin films," Florida State University, 2013.

19 M. Farida, "Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO<sub>2</sub>) et du couple d'oxydes (TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>)," UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2012.

20 K. Rao, "Studies on Tin Oxide Films Prepared By Electron Beam Evaporation and Spray Pyrolysis Methods," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 3, pp. 295–301, 2004.

21 E. L. Peltzer y Blanca, A. Svane, N. E. Christensen, C. O. Rodriguez, O. M. Cappannini, and M. S. Moreno, Calculated static and dynamic properties of b-Sn and Sn-O compounds, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 48 (1993) 15712.

22 K. C. Mishra, K. H. Johnson, and P. C. Schmidt, Electronic structure of antimony-doped tin oxide, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 13972.

23 G. W. Watson, The origin of the electron distribution in SnO, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 758. 113

24 X. Q. Pan, L. Fu, Tin Oxide thin films grown on the (1-012) sapphire substrate, *J. Electroceram.* 7 (2001) 35.

25 Y. Mi, H. Odaka, and S. Iwata, Electronic structure and optical properties of ZnO, SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 3453.

26 K. J. Button, C. G. Fonstad, and W. Dreybrodt, Determination of electron masses in stannic oxide by submillimeter cyclotron resonance, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 4539.

27 G. Sanon, R. Rup, A. Mansingh, Band gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO<sub>2</sub>) films, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 5672.

- 28 Robbie, K., and M. J. Brett. "Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 15.3 (1997): 1460-1465
- 29 George, J., "Preparation of thin films", Marcel Dekker, Inc., New York (1992), p.13-19
- 30 J.A. Thornton "Deposition Technologies for Films and Coatings", R.F. Bunshah (Ed.), Publ. Noyes, Park Ridge, NJ, 1982.
- [31] D. I. Materia, B. Politechniki, and P. Poig, "PVD and CVD Technologies For Surface Processing Of Engineering Materials," Silesian University of Technology, 2012.
- 32 G. K. Wolf, K. Zucholi, M. Barth, and W. Ensinger, "Equipment for ion beam assisted deposition," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 21, no. 1–4, pp. 570–573, Jan. 1987.
- 33 R. W. and S. M. A Botman, J J L Mulders, "Purification of platinum and gold structures after electron-beam-induced deposition," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, 2006.
- 34 K. M. and M. O. Katsuhiro Yokota, Kazuhiro Nakamura, Tomohiko Kasuya, "Resistivities of titanium nitride films prepared onto silicon by an ion beam assisted deposition method," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 7, 2004.
- 35 Cinthya Anrango-Camacho, Karla Pavón-Ipiales, Bernardo A. Frontana-Uribe and Alex Palma-Cando. Recent Advances in Hole-Transporting Layers for Organic Solar Cells. *Nanomaterials* 2022, 12, 443.
- 36 G. Yang, H. Tao, P. Qin, W. Ke, G.J. Fang, *Mater. Chem.* 4 (2016) 3970–3990, <https://doi.org/10.1039/C5TA09011C>.
- 37 Y. Sun, J.H. Seo, C.J. Takacs, J. Seifert, A.J. Heeger, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1679–1683, <https://doi.org/10.1002/adma.201004301>.
- 38 Z. Liang, Q. Zhang, L. Jiang, G. Cao, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 3442–3476, <https://doi.org/10.1039/C5EE02510A>.
- 39 X. Liu, X. Li, Y. Li, C. Song, L. Zhu, W. Zhang, H.-Q. Wang, J. Fang, *Adv. Mater.* 28 (2016) 7405–7412, <https://doi.org/10.1002/adma.201601814>.
- 40 C. Jing-De, L. Yan-Qing, Z. Jingshuai, Z. Qianqian, X. Rui-Peng, L. Chi, Z. Yue-Xing, H. Jing-Sheng Xiaowei, Z.Y. Wei, T. Jian-Xin, *Adv. Mater.* 30 (2018), 1706083, <https://doi.org/10.1002/adma.201706083>.
- 41 S.H. Park, A. Roy, S. Beaupr'e, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger, *Nat. Photonics* 3 (2009) 297–303, <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.69>
- 42 Yi-Jiun Huang, Hsiu-Cheng Chen, Hsi-Kuei Lin, and Kung-Hwa Wei. Doping ZnO Electron Transport Layers with MoS2 Nanosheets Enhances the Efficiency of Polymer Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018.
- 43 D. Bi, W. Tress, M.I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J.-P.-C. Baena, J.-D. Decoppet, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, A. Hagfeldt, Efficient luminescent solar cells based on tailored mixedcation perovskites, *Sci. Adv.* 2 (1) (2016), e1501170, <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501170>.

44 H. Sun, D. Xie, Z. Song, C. Liang, L. Xu, X. Qu, Y. Yao, D. Li, H. Zhai, K. Zheng, C. Cui, Y. Zhao, Interface defects passivation and conductivity improvement in planar perovskite solar cells using Na<sub>2</sub>S-doped compact TiO<sub>2</sub> electron transport layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (20) (2020) 22853–22861, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03180>.

45 F. Giordano, A. Abate, J.P. Correa Baena, M. Saliba, T. Matsui, S.H. Im, S. M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, M. Graetzel, Enhanced electronic properties in mesoporous TiO<sub>2</sub> via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells, *Nat. Commun.* 7 (1) (2016), 10379, <https://doi.org/10.1038/ncomms10379>.

46 T. Singh, S. Oz, A. Sasinska, R. Frohnhoven, S. Mathur, T. Miyasaka, Sulfate-assisted interfacial engineering for high yield and efficiency of triple cation perovskite solar cells with alkali-doped TiO<sub>2</sub> electron-transporting layers, *Adv. Funct. Mater.* 28 (14) (2018), 1706287, <https://doi.org/10.1002/adfm.201706287>.

47 J.-Y. Seo, R. Uchida, H.-S. Kim, Y. Saygili, J. Luo, C. Moore, J. Kerrod, A. Wagstaff, M. Eklund, R. McIntyre, N. Pellet, S.M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Graetzel, " Boosting the efficiency of perovskite solar cells with CsBr-modified mesoporous TiO<sub>2</sub> beads as electron-selective contact, *Adv. Funct. Mater.* 28 (15) (2018), 1705763, <https://doi.org/10.1002/adfm.201705763>.

48 H. Tang, Q. Cao, Z. He, S. Wang, J. Han, T. Li, B. Gao, J. Yang, D. Deng, X. Li, SnO<sub>2</sub>-Carbon nanotubes hybrid electron transport layer for efficient and hysteresis-free planar perovskite solar cells, *Solar RRL*, Vol. 4, Issue 1 (2020) 1900415, <https://doi.org/10.1002/solr.201900415>

49 R. Guo, B. Dahal, A. Thapa, Y.R. Poudel, Y. Liu, W. Li, Ambient processed (110) preferred MAPbI<sub>3</sub> thin films for highly efficient perovskite solar cells, *All Faculty*. (2021) 400, <https://doi.org/10.1039/D0NA01029D>

50 Z. Qin, Y. Chen, X. Wang, X. Liu, Y. Miao, Y. Zhao, Incorporation of two-dimensional WSe<sub>2</sub> into MAPbI<sub>3</sub> perovskite for efficient and stable photovoltaics, *J. Phys. Chem. Lett.*, №12 (2021) 6883, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c02012>

51 X. Zhuang, R. Sun, D. Zhou, S. Liu, & etc., Synergistic effects of multifunctional lanthanides doped CsPbBrCl<sub>2</sub> quantum dots for efficient and stable MAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, №32 (2022) 2110346, <https://doi.org/10.1002/adfm.202110346>

52 B. Dahal, W. Li, Configuration of methylammonium lead iodide perovskite solar cell and its effect on the device's performance: a review, *Adv. Mater. Interfac.*, Vol.9, Issue 19 (2022) 2200042, <https://doi.org/10.1002/admi.202200042>

53 J. Xie, K. Huang, X. Yu & etc., Enhanced electronic properties of SnO<sub>2</sub> via electron transfer from graphene quantum dots for efficient perovskite solar cells, *ACS Nano*, №11 (2017) 9176, <https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b04070>

54 D. Liu, Y. Wang, X. Hu, SnO<sub>2</sub>-Based perovskite solar cells: configuration design and performance improvement, *Solar RRL*, Vol.3, Issue 2 (2019) 1800292, <https://doi.org/10.1002/solr.201800292>

55 J. Zhang, L. Wang, C. Jiang, CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystal induced bilateral interface modification for efficient planar perovskite solar cells, *Adv. Sci.*, №8 (2021) 2102648 <https://doi.org/10.1002/advs.202102648>

56 B. Chaudhary, Poly(4-Vinylpyridine)-Based interfacial passivation to enhance voltage and moisture stability of lead halide perovskite solar cells, *ChemSusChem*, №10 (2017) 2473, <https://doi.org/10.1002/cssc.201700271>

57 W. Ke, D. Zhao, A.J. Cimaroli, C.R. Grice, P. Qin, Q. Liu, L. Xiong, Y. Yan, G. Fang, Effects of annealing temperature of tin oxide electron selective layers on the performance of perovskite solar cells, *J. Mater. Chem.* 3 (47) (2015) 24163–24168, <https://doi.org/10.1039/c5ta06574g>.

58 C. Wang, D. Zhao, C.R. Grice, W. Liao, Y. Yu, A. Cimaroli, N. Shrestha, P.J. Roland, J. Chen, Z. Yu, P. Liu, N. Cheng, R.J. Ellingson, X. Zhao, Y. Yan, Low-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of tin oxide electron selective layers for highly efficient planar perovskite solar cells, *J. Mater. Chem.* 4 (31) (2016), 12080, <https://doi.org/10.1039/c6ta04503k>. –12087.

59 H. Yu, H.-I. Yeom, J.W. Lee, K. Lee, D. Hwang, J. Yun, J. Ryu, J. Lee, S. Bae, S. K. Kim, J. Jang, Superfast room-temperature activation of  $\text{SnO}_2$  thin films via atmospheric plasma oxidation and their application in planar perovskite photovoltaics, *Adv. Mater.* 30 (10) (2018), 1704825, <https://doi.org/10.1002/adma.201704825>.

60 X. Liu, K.-W. Tsai, Z. Zhu, Y. Sun, C.-C. Chueh, A.-K.-Y. Jen, A. Low-Temperature, Solution processable tin oxide electron-transporting layer prepared by the dual-fuel combustion method for efficient perovskite solar cells, *Adv. Mater. Interfac.* 3 (13) (2016), 1600122, <https://doi.org/10.1002/admi.201600122>.

61 S. You, H. Zeng, Z. Ku, X. Wang, Z. Wang, Y. Rong, Y. Zhao, X. Zheng, L. Luo, L. Li, S. Zhang, M. Li, X. Gao, X. Li, Multifunctional polymer-regulated  $\text{SnO}_2$  nanocrystals enhance interface contact for efficient and stable planar perovskite solar cells, *Adv. Mater.* 32 (43) (2020), e2003990, <https://doi.org/10.1002/adma.202003990>.

62 D. Liu, Y. Wang, H. Xu, H. Zheng, T. Zhang, P. Zhang, F. Wang, J. Wu, Z. Wang, Z. Chen, S. Li,  $\text{SnO}_2$ -based perovskite solar cells: configuration design and performance improvement, *Solar RRL* 3 (2) (2019), 1800292, <https://doi.org/10.1002/solr.201800292>.

63 J. Barbe, M.L. Tietze, M. Neophytou, B. Murali, E. Alarousu, A.E. Labban, M. Abulikemu, W. Yue, O.F. Mohammed, I. McCulloch, A. Amassian, S. Del Gobbo, Amorphous tin oxide as a low-temperature-processed electron-transport layer for organic and hybrid perovskite solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (13) (2017) 11828–11836, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13675>.

64 H. Min, D.Y. Lee, J. Kim, G. Kim, K.S. Lee, J. Kim, M.J. Paik, Y.K. Kim, K.S. Kim, M. G. Kim, T.J. Shin, S. Il Seok, Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on  $\text{SnO}_2$  electrodes, *Nature* (7881) (2021) 444–450, <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03964-8>.

65 Q. Jiang, X. Zhang, J. You,  $\text{SnO}_2$ , A wonderful electron transport layer for perovskite solar cells, *Small* 14 (31) (2018), 1801154, <https://doi.org/10.1002/sml.201801154>.

66 J. Duan, Q. Yue, Q. Xiong, L. Wang, L. Zhu, K. Zhang, J. Zhang, H. Wang, Surface modification of  $\text{SnO}_2$  blocking layers for hysteresis elimination of  $\text{MAPbI}_3$

photovoltaics, *Appl. Surf. Sci.* 470 (2019) 613–621, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.163>.

67 J. Li, T. Bu, Y. Liu, J. Zhou, J. Shi, Z. Ku, Y. Peng, J. Zhong, Y.B. Cheng, F. Huang, Enhanced crystallinity of low-temperature solution-processed  $\text{SnO}_2$  for highly reproducible planar perovskite solar cells, *ChemSusChem* 11 (17) (2018) 2898–2903, <https://doi.org/10.1002/cssc.201801433>.

68 J. Chen, X. Zhao, S.G. Kim, N.G. Park, Multifunctional chemical linker imidazoleacetic acid hydrochloride for 21% efficient and stable planar perovskite solar cells, *Adv. Mater.* 31 (39) (2019), e1902902, <https://doi.org/10.1002/adma.201902902>.

69 Y. Zhang, L. Xu, Y. Wu, Q. Zhou, Z. Shi, X. Zhuang, B. Liu, B. Dong, X. Bai, W. Xu, D. Zhou, H. Song, Double-layer synergistic optimization by functional black phosphorus quantum dots for high-efficiency and stable planar perovskite solar cells, *Nano Energy* 90 (2021), 106610, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106610>.

70 J. Tao, X. Liu, J. Shen, H. Wang, J. Xue, C. Su, H. Guo, G. Fu, W. Kong, S. Yang, Functionalized  $\text{SnO}_2$  films by using EDTA-2M for high efficiency perovskite solar cells with efficiency over 23, *Chem. Eng. J.* 430 (2022), 132683, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132683>.

71 S. Sonmezoglu, S. Akin, Suppression of the interface-dependent nonradiative recombination by using 2-methylbenzimidazole as interlayer for highly efficient and stable perovskite solar cells, *Nano Energy* 76 (2020), 105127, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105127>

72 Rekha B. Rajput, Shweta N. Jamble, R. B. Kale, A review on  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  heterostructures as a photocatalyst for the degradation of dyes and organic pollutants, *Journal of Environmental Management* Vol. 307, 2022, 114533

73 Akbari-Saatlu M, Heidari M, Mattsson C, Zhang R, Thungström G. Sub-ppb  $\text{H}_2\text{S}$  Sensing with Screen-Printed Porous  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$  Nanocomposite. *Nanomaterials*. 2024; 14(21):1725. <https://doi.org/10.3390/nano14211725>

74 Yuanfu Deng, Chengcheng Fang, Guohua Chen, The developments of  $\text{SnO}_2$ /graphene nanocomposites as anode materials for high performance lithium ion batteries: A review. *Journal of Power Sources*. Vol. 304, 2016, Pages 81-101. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.017>

75 Rozati, S.M. & Akesteh, S. (2007), *Mater. Charact.*, 58(4), 319.

76 Bohle, D.S. & Spina, C.J. (2007). The Relationship of Oxygen Binding and Peroxide Sites and the Fluorescent Properties of Zinc Oxide Semiconductor Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (41), 12380; <https://doi.org/10.1021/ja0747223>

77 Fonoberov, V.A., Alim, K.A., Balandin, A.A., Xiu, F.X., Liu, J.L. (2006). Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in  $\text{ZnO}$  quantum dots and nanocrystals. *Phys. Rev. B.*, 73(16), 165317–20; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.165317>

78 Klenk, R. (2001). Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells. *Thin Solid Films*, 387 (1-2), 135-40; [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01736-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01736-3)

79 Cowan, S.R, Schulz, P., Giordano, A.J., Garcia, A, Macleod, B.A, Marder, S.R, Kahn, A., Ginley DS, Ratcliff E.L. & Olsen D.C. (2014). Chemically Controlled

Reversible and Irreversible Extraction Barriers Via Stable Interface Modification of Zinc Oxide Electron Collection Layer in Polycarbazolebased Organic Solar Cells. *Adv Funct Mater.*, 24(29), 4671-80; <https://doi.org/10.1002/adfm.201400158>

80 Wu, B., Wu, Zh., Yang, Q.Y., Zhu, F.R., Ng, T.W., Lee, C.S., Cheung, S.H. & So, S.K. (2016). Improvement of Charge Collection and Performance Reproducibility in Inverted Organic Solar Cells by Suppression of ZnO Subgap States. *ACS Appl Mater Inter.*, 8(23), 14717-24; <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03619>

81 Xu, T., Tian, Zh., Elmi, O., Krzeminski, C., Robbe, O., Lambert, Y., Yakeda, D., Okada, E., Wei, B. & Stiévenard, D. (2017) Optical and electrical properties of nanostructured implanted silicon n+ -p junction passivated by atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physica E.*, 93, 190.

82 Wang, W.C, Lin, C.W, Chen, H.J, Chang, C.W, Huang, J.J, Yang, M.J, Tjahjono, B., Huang, J., Hsu, W.C. & Chen, M.J. (2013) Surface Passivation of Efficient Nanotextured Black Silicon Solar Cells Using Thermal Atomic Layer Deposition. *ACS Appl Mater Inter.* 5(19), 9752-9.

83 A. Debararaja, D.W. Zuhendri, B. Yulianto, Hiskia Nugraha, B. Sunendar, Investigation of Nanostructured SnO<sub>2</sub> Synthesized with Polyol Technique for CO Gas Sensor Applications//*Procedia Engineering*, vol. 170, 2017, pp. 60–64, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.011>.

84 A. Sari, G. Merad, Ab initio study of structural stability and electronic properties of Ti<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub> and TiMg<sub>x</sub>Cr<sub>2-x</sub> laves phase, *AIP Conf. Proc.* 1653 (2015), 020094, <https://doi.org/10.1063/1.4914285>. Published Online: 13 April 2015.

85 K.S. Yoo, S.D. Han, H.G. Moon, S.J. Yoon, C.Y. Kang, Highly sensitive H<sub>2</sub>S sensor based on the metal-catalyzed SnO<sub>2</sub> nanocolumns fabricated by glancing angle deposition, *Sensors* 15 (7) (2015) 15468–15477, <https://doi.org/10.3390/s150715468>.

86 L. Varila, S. Fagerlund, T. Lehtonen, J. Tuominen, L. Hupa, Surface reactions of bioactive glasses in buffered solutions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (Issue 11) (2012) 2757–2763, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.025>.

87 A. Kokil, K. Yang, J. Kumar, Techniques for characterization of charge carrier mobility in organic semiconductors, *J. Polym. Sci., Part B* 50 (15) (2012) 1130–1144, <https://doi.org/10.1002/polb.23103>.

88 Abdullin Kh.A., Bakranov N.B., Kudaibergenov S.E. et al. Facile Synthesis of Vertically Aligned ZnO Nanowires on Carbon Layer by Vapour Deposition // *World Academy of Science, Engineering and Technology*. – 2011. – Vol. 59. – P. 1506-1509.

89 Marikkannan M., Vishnukanthan V., Vijayshankar A., Mayandi J., Pearce J.M., A novel synthesis of tin oxide thin films by the sol-gel process for optoelectronic applications // *AIP Advances* 2015, 5, 027122. <https://doi.org/10.1063/1.4909542>

90 Wu Q., Cao F., Kong L., Yang X., Solvent-Regulated Electronic Structure and Morphology of Inorganic Hole Injection Layers for Efficient Quantum Dot Light-Emitting Diodes // *Advanced Photonics Research* 2021, Vol.2, 4, 2000124. <https://doi.org/10.1002/adpr.202000124>

- 91 Gao Z., Jiang Y., Meng Y., Du M., Liu. F., A Review of the Fabrication of Pinhole-Free Thin Films Based on Electrodeposition Technology: Theory, Methods and Progress // *Molecules* 2024, 29, 5615. <https://doi.org/10.3390/molecules29235615>
- 92 Alemu D., Wei H.Y., K.-C. Ho et al., Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells // *Energy & Environmental Science* 2012, Vol. 5, №11, 9662–9671. <https://doi.org/10.1039/C2EE22595F>
- 93 Mariano A.P., Qureshi N., Filho R.M., Ezeji T.C., Assessment of in situ butanol recovery by vacuum during acetone butanol ethanol (ABE) fermentation // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2022, Vol. 87, 3, 334–340. <https://doi.org/10.1002/jctb.2717>
- 94 Smallwood I.M., Handbook of organic solvent properties // NY.: Halsted Press 1996, 306.
- 95 Papadopoulos N.D., Tsakiridis P.E., Hristoforou E., Structural and electrical properties of undoped SnO<sub>2</sub> films developed by a low cost CVD technique with two different methods: Comparative study // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 2005, Vol.7, No.5, 2693–2706. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00555-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00555-9)
- 96 Harynski T., Olejnik A., Grochowska K., Siuzdak K., A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data // *Optical Materials* 2022, Vol.127, 112205. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112205>
- 97 Allen J.P., Scanlon D.O., Parker S.C., Watson G.W., Tin monoxide: Structural prediction from first principles calculations with van der waals corrections // *Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 19916-19924. <https://doi.org/10.1021/jp205148y>
- 98 Zhu Q., Lu J., Wang Y., Qin F., Shi Z., Xu C., Burstein-Moss effect behind Au surface plasmon enhanced intrinsic emission of ZnO microdisks // *Scientific Reports* 2016, 6, 36194. <https://doi.org/10.1038/srep36194>
- 99 Dixon S.C., Scanlon D.O., Carmalt C.J., Parkin I.P., n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview // *Journal of Materials Chemistry C*. 2016, 4, 6946–6961. <https://doi.org/10.1039/c6tc01881e>
- 100 Chantana J., Kawano Y., Nishimura T., Mavlonov A., Minemoto T., Impact of Urbach energy on open-circuit voltage deficit of thin-film solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2020, 210, 110502. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110502>
- 101 Subha T.D., Prabu R.T., Parasuraman S., Role of Urbach energy in controlling voltage output of solar cells // *Opt Quant Electron* 2023, 55, 794. <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05067-2>
- 102 Ahn C.H., Kim Y.Y., Kim D.C., Mohanta S.K., Cho H.K., A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods // *Journal of Applied Physics* 2009, 105, 013502. <https://doi.org/10.1063/1.3054175>
- 103 Li Y., Yin W., Deng R., Chen R., Chen J., Yan Q., Yao B., Sun H., Wei S.H., Wu T., Realizing a SnO<sub>2</sub>-based ultraviolet light-emitting diode via breaking the

dipoleforbidden rule // NPG Asia Materials 2012, 4, 30. <https://doi.org/10.1038/am.2012.56>

104 Thirumoorthi M., Thomas Joseph Prakash J., Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique // *The Journal of Asian Ceramic Societies* 2016, 4, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.01.001>

105 Vadivel S., Rajarajan G., Effect of W doping on structural, optical and photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub> nanostructure thin films // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2015, 26, 7127–7133. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2811-z>

106 Zhang H., Wu R., Xu H., Li F., Wang S., Wang J., Zhang T., A simple spray reaction synthesis and characterization of hierarchically porous SnO<sub>2</sub> microspheres for an enhanced dye sensitized solar cell // *RSC Advanced* 2017, 7, 12446–12454. <https://doi.org/10.1039/C6RA27235E>

107 Shewale P.S., Sim K.U., Kim Y.B., Kim J.H., Moholkar A.V., Uplane M.D., Structural and photoluminescence characterization of SnO<sub>2</sub>:F thin films deposited by advanced spray pyrolysis technique at low substrate temperature // *Journal of Luminescence* 2013, 139, 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.01.021>

108 Sakthiraj K., Hema M., Kumar K.B., Enhancement of room temperature ferromagnetism in tin oxide nanocrystal using organic solvents // *Applied Surface Science* 2017, 420, 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.096>

109 Her Y.C., Wu J.Y., Lin Y.R., Tsai S.Y., Low-temperature growth and blue luminescence of SnO<sub>2</sub> nanoblades // *Applied Physics Letters* 2006, 89, 043115. <https://doi.org/10.1063/1.2235925>

110 Kar A., Kundu S., Patra A., Surface defect-related luminescence properties of SnO<sub>2</sub> nanorods and nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 118–124. <https://doi.org/10.1021/jp110313b>

111 Kar A., Sain S., Kundu S., Bhattacharyya A., Pradhan S.K., Patra A., Influence of size and shape on the photocatalytic properties of SnO<sub>2</sub> nanocrystals // *ChemPhysChem*, 2015, 16, 1017–1025. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402864>

112 Dohcevi-Mitrovi Z.D., Araujo V.D., Radovic M., Askrabic S., Costa G.R., Influence of oxygen vacancy defects and cobalt doping on optical, electronic and photocatalytic properties of ultrafine SnO<sub>2</sub>- $\delta$  nanocrystals // *Processing and Application of Ceramics* 2020, 14, 2, 102–112. <https://doi.org/10.2298/PAC2002102D>

113 Aragon F.H., Coaquira J.A.H., Hidalgo P., da Silva S.W., Brito S.M.L., Gouvea D., Morais P.C., Surface-enhanced Raman scattering of SnO<sub>2</sub> bulk material and colloidal solutions // *Physical Review B* 2012, 85, 195423. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.195423>

114 Liu L.Z., Xu J.K., Wu X.L., Li T.H., Shen J.C., Chu P.K., Optical identification of oxygen vacancy types in SnO<sub>2</sub> nanocrystals // *Applied Physics Letters* 2013, 102, 031916. <https://doi.org/10.1063/1.4789538>

115 Yoshida M., Aguilar-Elguezabal A., Santiago P., Diaz R., Ascencio J.A., Structural analysis and growing mechanisms for long SnO<sub>2</sub> nanorods synthesized by

spray pyrolysis // *Nanotechnology* 2005, 16(6), 688. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/6/011>

116 Yadav A.A., Chavan U.J., Influence of substrate temperature on electrochemical supercapacitive performance of spray deposited nickel oxide thin films // *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2016, 782, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.10.006>.

117 Mahmoud S.A., Alshomer S., Tarawnh M.A., Structural and optical dispersion characterisation of sprayed nickel oxide thin films // *Journal of Modern Physics* 2011, 2, 1178–1186. <https://doi.org/10.4236/jmp.2011.210147>.

118 Laverty, S.J., Feng, H., & Maguire, P. (1997). *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2165.

119 Dawar, A.L., & Joshi, J.C. (1984). *J. Mater. Sci.* 19, 1.

120 Freeman, A.J., Poepelmeier, K.R., Mason, T.O., Chang, R.P.H., & Marks, T.J. (2000). *MRS Bull.* 25, 45.

121 Ginley, D.S., & Bright, C. *MRS Bull.* (2000). 25, 15.

122 Mahmoud, S.A., Alshomer, S. & Tarawnh, M.A. (2011). Structural and optical dispersion characterisation of sprayed nickel oxide thin films, *J.Mod.Phys.2* 1178–1186, <https://doi.org/10.4236/jmp.2011.210147>.

123 Rashad, M., Darwish, A.A. & Attia, A.A. (2017). Impact of film thickness on optical and electrical transport properties of noncrystalline GeSe<sub>1.4</sub>Sn<sub>0.6</sub> films, *J. Non-Cryst. Solids* 470, 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.015>.

124 Jun Seo, Arunachalam, M., Ahn, K.-S, Hyung Kang, S. (2021). Integrating heteromixed Cu<sub>2</sub>O/CuO photocathode interface through a hydrogen treatment for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction, *Appl. Surf. Sci.* 551, 149375.

125 Li P., Fan H. Porous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microstructures: Hydrothermal synthesis and enhanced Cl<sub>2</sub> sensing performance // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 29. – P. 83-89.

126 Weiher R.L., Ley R.P. Optical properties of indium oxide // *J. Appl. Phys.* – 1966. – Vol. 37, №1. – P. 299–302.

127 Muller H.K. Electrical and optical properties of sputtered In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films // *Phys. Stat. Sol.* – 1968. – Vol. 27, №2. – P. 723-731.]