Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 621.383.51

Кошкарова
Вероника Михайловна

# Формирование и свойства наноструктур на основе широкозонных полупроводников и кремния, модифицированных редкоземельными и благородными металлами, для фотовольтаики

**АВТОРЕФЕРАТ**
на соискание степени магистра
по специальности 7-06-0717-01 «Нанотехнологии и наноматериалы»

_____

Научный руководитель
Бондаренко Анна Витальевна
Д.т.н., доцент

_____

Минск 2026

# ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ведутся активные работы по усовершенствованию существующих методов преобразования солнечной энергии в электрическую, это обусловлено тем, что солнце, является неиссякаемым, абсолютно безопасным источником энергии. Ставка на солнечную энергетику должна рассматриваться не только как беспроигрышный, но в долговременной перспективе и как безальтернативный выбор для человечества. Преобразования солнечной энергии в электрическую осуществляется с помощью полупроводниковых фотоэлементов, эффективность которых напрямую зависит от спектрального согласования между излучением и характеристиками материала фотоэлемента.

Возможность регулировать химические и физические свойства в наноразмерных материалах оказывает значительное влияние на целый ряд технологий, включая оптоэлектронику, катализ и фотонику. В области фотовольтаики одно из важных направлений исследований наноматериалов связано с расширением эффективного спектрального диапазона фотоэлементов. Главным образом модификация спектрального диапазона заключается в использовании покрытий, обладающих свойством переизлучения света с понижением энергии для излучения ультрафиолетового диапазона и повышением энергии для излучения инфракрасного диапазона. Это позволяет преобразовать излучение в область максимальной спектральной чувствительности фотоэлемента. Для решения данной задачи применяют различные наноструктуры, такие как квантовые точки, люминесцентные молекулы органических красителей, а также стекла и оксидные матрицы, легированные ионами лантанидов. Особый интерес представляют комбинированные системы, в которых люминесцентные свойства редкоземельных ионов дополняются плазмонными эффектами от наночастиц благородных металлов, способных локально усиливать электромагнитное поле и увеличивать сечение поглощения.

В связи с вышесказанным целью данной магистерской диссертации являлось получение и исследование структурных и оптических свойств функциональных нанокомпозитных покрытий из наночастиц серебра и диоксида титана, легированного редкоземельными элементами, нанесенных на кремний, для расширения спектрального диапазона поглощения кремниевых фотовольтаических элементов.

Магистерская диссертация выполнена самостоятельно и проверена в системе «Антиплагиат». Процент оригинальности соответствует норме, установленной кафедрой МНЭ, и указан в приложении А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы магистерской диссертации.** Актуальность данной темы определяется тем, что в силу технологичности и доступности кремний по-прежнему остается основным материалом современной фотовольтаики, однако на текущий момент существует острая необходимость в разработке новых функциональных наноматериалов, входящих в состав кремниевых солнечных элементов и фотодиодов, для повышения эффективности их работы. Серьезной проблемой фотовольтаических устройств является ограниченный диапазон поглощения оптического излучения, что негативно сказывается на эффективности их работы. Одним из перспективных решений указанной проблемы предлагается применение покрытий, включающих в себя ап-конверсионные нанокристаллы, легированные редкоземельными элементами, и плазмонные наноструктуры из благородных металлов, которые могут усилить поглощение излучения мягкого ультрафиолетового (УФ) и видимого диапазонов. Кроме того, подобные покрытия позволят повысить эффективность преобразования инфракрасного (ИК) света, для которого кремний прозрачен, в излучение видимого диапазона.

**Цели и задачи исследования.** Цель работы заключалась в получении и исследовании структурных и оптических свойств функциональных нанокомпозитных покрытий из наночастиц серебра и диоксида титана, легированного редкоземельными элементами, нанесенных на кремний, для расширения спектрального диапазона поглощения кремниевых фотовольтаических элементов.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Выполнить анализ современного состояния исследований в области формирования ап-конверсионных и плазмонных наноструктур с использованием кремния и широкозонных полупроводников, а также их применения в фотовольтаике с целью обоснования выбора методов синтеза.

2. Разработать методики формирования нанокомпозитных покрытий на поверхности кремния и получения пористого кремния на пластине с *p-n* переходом.

3. Исследовать структурные характеристики полученных образцов методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии.

4. Выполнить анализ электрических и оптических свойств фотовольтаического элемента, покрытого полученными нанокомпозитными покрытиями.

5. Разработать рекомендации по дальнейшему использованию результатов выполнения исследований в фотовольтаике.

**Объектом исследования** являлись функциональные нанокомпозитные покрытия, сформированные на поверхности кремния, включающие в себя наночастицы серебра и диоксида титана, легированного редкоземельными элементами.

**Предметом исследования** являлись структурные, электрические и оптические свойства нанокомпозитных покрытий на основе наночастиц серебра и диоксида титана, легированного редкоземельными элементами, нанесенных на поверхность кремния.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в формировании функциональных нанокомпозитных покрытий с плазмонными и ап-конверсионными свойствами на противоположных сторонах кремниевого фотоэлемента. Плазмонное покрытие на стороне *n*-типа проводимости должно увеличивать эффективность поглощения коротковолнового излучения видимого диапазона. Сторона *p*-типа проводимости, модифицированная покрытием, обладающим одновременно ап-конверсионными и плазмонными свойствами, будет способствовать преобразованию прошедшего через кремний инфракрасного излучения в излучение видимого диапазона, что позволит расширить спектральную область эффективного фотопреобразования.

**Положение, выносимое на защиту:**

1. Модификация поверхности фотовольтаического элемента на основе поликристаллического кремния покрытием из химически осажденных наночастиц серебра со средним размером 13 нм и порошка диоксида титана с кристаллической структурой типа анатаз, легированного эрбием и иттербием в процессе гидротермального синтеза, состоящего из частиц размером от 0,12 до 2,2 мкм, позволяет добиться выраженного поглощения света в области 400 нм, а также увеличения максимума квантовой эффективности до 72 % и выходной мощности при воздействии ИК и видимого излучения до 5,5 мВт/см$^2$.

**Личный вклад магистранта** заключается в проведении всех исследований, описанных в диссертации.

**Структура и объем работы.** Структура диссертационной работы определяется поставленными целью и задачами, а также последовательностью выполнения исследования. Работа состоит из введения, трех глав, заключения и библиографического списка. Общий объем диссертации – 68 страниц. Работа содержит 46 рисунков и 1 приложение. Библиографический список включает в себя 75 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, связанная с необходимостью повышения эффективности кремниевых фотоэлементов путем расширения их спектрального диапазона поглощения. Выявлены основные факторы, сдерживающие применение ап-конверсионных и плазмонных наноструктур в фотовольтаике. Предложен способ преодоления указанных ограничений за счет двусторонней модификации кремниевых структур и сочетания плазмонных и ап-конверсионных эффектов.

В **общей характеристике работы** сформулированы цели и задачи диссертационной работы, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлено положение, выносимое на защиту диссертационной работы.

В **первой** главе представлены результаты анализа существующих методов повышения эффективности кремниевых фотоэлементов с применением ап-конверсионных и плазмонных наноструктур. Рассмотрены физические принципы работы широкозонных полупроводников, механизмы люминесценции и ап-конверсии в системах с ионами редкоземельных металлов, а также методы синтеза диоксида титана, легированного эрбием и иттербием. Дополнительно проанализированы особенности формирования и свойства пористого кремния, а также возможности использования плазмонных наноструктур серебра для усиления оптического отклика.

Во **второй** главе описаны методики выполнения исследований. Представлены способы получения пористого кремния посредством анодирования, формирования нанокомпозитных покрытий на основе диоксида титана с редкоземельными металлами, а также осаждение наноструктур серебра. Изложены методы характеризации полученных образцов, включая сканирующую электронную микроскопию, рамановскую спектроскопию, рентгеновскую дифрактометрию, спектрофотометрию отражения и пропускания, а также измерения квантовой эффективности и вольт-амперных характеристик.

В **третьей** главе представлены экспериментальные результаты. На основе данных сканирующей электронной микроскопии охарактеризована морфология полученных образцов. Методами рамановской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии изучена кристаллическая структура диоксида титана. Проведен анализ оптических свойств, включая спектры отражения и пропускания, а также спектральные зависимости квантовой эффективности. Установлено максимальное значение квантовой эффективности. Приведены вольт-амперные характеристики, демонстрирующие увеличение мощности при комбинированном освещении. Полученные результаты подтверждают

работоспособность предложенной стратегии двусторонней модификации кремниевых фотоэлементов.

В **заключении** подведены итоги диссертационной работы, сформулированы основные выводы и охарактеризованы достигнутые результаты, а также обозначены направления дальнейших исследований.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работ в рамках диссертации решены задачи по формированию и исследованию нанокомпозитных покрытий из $TiO_2$, легированного редкоземельными элементами (*Er* и *Yb*), и наночастиц *Ag*, нанесенных на поверхность подложек из моно- и поликристаллического *Si* до и после формирования на них пористого слоя.

Электрохимическим травлением получены слои мезопористого и макропористого *Si*. Методами гидротермального и золь-гель синтеза сформированы наночастицы $TiO_2$, легированного редкоземельными элементами, обладающие кристаллической структурой анатаза. При этом гидротермальный метод позволил получить наночастицы, продемонстрировавшие более интенсивную ап-конверсионную люминесценцию, чем в случае золь-гель синтеза. Методом иммерсионного осаждения на поверхности *Si* сформированы наноструктуры *Ag* со средними размерами от 13 до 70 нм в зависимости от типа подложки. Рамановская спектроскопия подтвердила наличие примесей *Er* и *Yb* в наночастицах $TiO_2$. Рентгеновская дифрактометрия показала, что легирование редкоземельными элементами не влияет на их кристаллическую структуру.

Анализ оптических свойств, полученных наноматериалов показал, что для всех типов подложек коэффициент пропускания до 900 нм стремится к нулю, после чего начинает возрастать, что обусловлено приближением к краю полосы поглощения (фундаментального поглощения) кремния. В спектрах отражения для поликристаллических образцов с пористым слоем зафиксирован выраженный плазмонный резонанс в области 400 нм, тогда как для образцов без пористого кремния его амплитуда снижена. Установлено, что значение максимума квантовой эффективности соответствует 72 % для непористого образца и 68 % для образца с пористым слоем. При этом формирование пористого кремния позволяет добиться несколько более высокого значения квантовой эффективности по сравнению с планарной подложкой исключительно в коротковолновой области спектра за счет снижения коэффициента отражения.

Измерения электрических характеристик подтвердили, что комбинация ИК и видимого излучения обеспечивает наибольшую выходную мощность фотоэлемента – 5,5 мВт/см$^2$ для непористого образца и 3,6 мВт/см$^2$ для пористого образца. Эти данные свидетельствует об эффективности плазмонных и ап-конверсионных механизмов.

Таким образом, предложенная и экспериментально обоснованная концепция модификации кремниевых фотоэлементов, позволяет расширить спектральный диапазон фотопреобразования и повысить мощность кремниевых фотоэлектрических устройств. Перспективы дальнейших исследований связаны с оптимизацией состава и морфологии нанокомпозитных покрытий.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Dubkov S., Gromov D., Malahov N., Novikov D., Tarasov A., Gavrilov S., Scryleva E., Murashka V., Koshkarova V., Bandarenka H.V. Silver mask-mediated synthesis and plasmonic nanoparticles decoration of ZnO nanosheaves // J. Compos. Sci. – 2025. – Vol. 9, № 12. – P. 686. – DOI: 10.3390/jcs9120686.

2. Бондаренко А.В., Даулетбекова А.К., Бурко А.А., Лапутько Д.Д., Шапель А.А., Кошкарова В.М., Акилбеков А.Т., Джунисбекова Д.А., Абдрахметова А.А., Баймуханов З.К. Химическое контактно-обменное осаждение меди на пористый кремний для формирования нанокомпозитных плёнок // Вестник НЯЦ РК. – 2025. – № 3. – С. 25–36. – DOI: 10.3390/jcs9120686.

3. ГКР-активные наноструктуры Au/Ag/макропористый кремний для детектирования бактерий в апельсиновом соке, Кошкарова В.М., Борисюк А.А., Лапутько Д.Д., Мурашко В.Н., Григорьева А.В., Шапель А.А., Бондаренко А.В. // Сборник тезисов докладов X Международной конференции «Электромагнитные свойства наноматериалов», 8-12 июня 2026 года г. Минск, Беларусь.