

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы Дауренбекова Дулата Хайретеновича "**Люминесценция и механизмы преобразования солнечного излучения в синтезированных полупроводниковых наночастицах**", представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D060400 – Физика

Актуальность темы исследования. В настоящее время поиск источников возобновляемой энергии и путей повышения их эффективности является весьма актуальной проблемой современной физики и техники. Преобразование энергии солнечного излучения в электрическую, традиционно осуществляется полупроводниковыми фотоэлектрическими преобразователями (ФЭП). Максимальный КПД такой конверсии световой энергии в электрическую для поликристаллического кремния составляет 12-18%, что значительно уступает традиционным источникам энергии. Этот факт вынуждает исследователей искать новые технические решения, позволяющие повысить эффективность ФЭП. Одним из таких решений является использование люминесцентных солнечных преобразователей (ЛСП). В общем случае, ЛСП представляет собой пластину из светопрозрачного материала с внедренными люминесцирующими веществами, имеющими широкую полосу поглощения в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Типичный полупроводниковый солнечный фотоэлемент не может работать в режиме максимального КПД на всем спектральном диапазоне солнечного излучения. Неотъемлемым условием функционирования ЛСП является люминесцентное преобразование коротковолновой части солнечного света в более длинноволновую. В этом случае ЛСП позволяет преобразовать часть энергии из ближней ультрафиолетовой и синей области в красную область спектра, в которой большинство полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей имеет лучший отклик.

Известно, что полупроводниковые наноструктуры, такие как квантовые точки, квантовые ямы и др., демонстрирует отличные от объемного материала физические свойства, обусловленные квантово-размерными эффектами. Большой практический интерес представляют квантовые точки, стабилизированные органическими молекулами, так называемые коллоидные квантовые точки.

Физико-химические свойства, как люминесценция и поглощение КТ зависят от размера, формы нанокристаллов и условия их синтеза. Коллоидные квантовые точки интересны для создания лазеров, светодиодов, оптоэлектронных преобразователей, маркеров, в том числе и для биологических объектов. Благодаря большой вариативности методов синтеза можно получать КТ, излучающие в широком спектральном диапазоне. В зависимости от используемых реактивов КТ могут быть растворены в

различных растворителях и внедрены во всевозможные матрицы, поэтому в зависимости от задачи синтезируются различные КТ.

Для энергетической промышленности представляет большой интерес использование чистой энергии. В данный момент большое распространение получили солнечные батареи третьего поколения. В конструкцию таких СБ непосредственно внедряются наноразмерные материалы. Квантовые точки, нанотрубки, фуллерены и красители внедренные в структуру солнечных элементов могут улучшить их эксплуатационные характеристики. При создании СБ на основе полимер-фуллеренов можно получить КПД до $\sim 10\%$, но фуллерены не стабильны и быстро деградируют. Также весьма актуально создание СБ по типу ячеек Гретцеля, где в качестве основы применяются наноструктурированный слой TiO_2 или ZnO , а в качестве покрытия – сенсibiliзирующий краситель. Красители сильно уступают КТ, как в оптических свойствах, так и по фотостабильности. Эффективность преобразования солнечной энергии в таких элементах составляет 12% . Также один из перспективных направлений в формировании новых СБ предполагает использование полупроводниковых (КТ), полученных методом коллоидного синтеза. У таких элементов КПД составляет максимум $6-6,2\%$. Тем не менее использование КТ в непосредственном конструировании СБ удобно для встраивания в жидкофазные технологии.

Преобразование энергии солнечного излучения в электрическую традиционно осуществляется полупроводниковыми фотоэлектрическими преобразователями (ФЭП) на основе поликристаллического, монокристаллического, аморфного и гидрогенизированного кремния. Полупроводниковые элементы не могут работать в режиме максимального КПД во всем спектральном диапазоне солнечного излучения. «Рабочий» спектральный диапазон солнечного излучения для ФЭП определяется шириной запрещенной зоны (E_g) полупроводника. Эта область начинается от красной границы (фундаментального поглощения) фотоэффекта полупроводника. Таким образом, энергетический интервал, используемый в ФЭП для преобразования солнечной энергии в электрическую, составляет 30% от всей солнечной радиации падающей на Землю. Оставшаяся часть энергии солнечного излучения тратится на нежелательный нагрев материала ФЭП. Для защиты от нагрева, поверхность ФЭП покрывается специальной отражательной пленкой. КПД таких ФЭП в открытых атмосферных условиях составляет $10-12\%$.

Для увеличения КПД солнечных элементов разрабатываются различные технологий преобразования оставшейся части солнечного спектра в красное и инфракрасное (ИК) излучение для дополнительного создания электронно-дырочных пар в ФЭП, которые преобразуются в электрическую энергию. В связи с этим разрабатываются различные технологий преобразования спектра солнечного излучения в красное излучение или прямого использования ультрафиолетовой и видимой части спектра. Например, люминесцентный преобразователь (ЛП) в виде тонкой пленки, помещенный на поверхность ФЭП, может с большей эффективностью поглощать ультрафиолетовую и

видимую часть солнечного спектра и испускать излучение в оранжево-красном диапазоне, которое попадая на ФЭП, создает в нем дополнительные электронно-дырочные пары. Излучателем в таких матрицах могут быть специально введенные примеси - редкоземельные ионы, квантовые точки (CdSe, PbS, CdTe и др). Основной матрицей могут служить органические полимеры, пористые оксиды и другие соединения.

В последние годы актуальным является повышение КПД кремниевых фотоэлектрических ячеек используются люминесцирующие наночастицы кремния или КТ, наносимые в виде тонкого покрытия на поверхность ФЭП. Например, наночастицы кремния размерами 2,85 нм при возбуждении УФ, или светом видимого диапазона излучает красное свечение. Электрическое напряжение, снимаемое с таких элементов существенно выше, по сравнению с обычными солнечными элементами поликристаллического кремния.

Цель диссертационного исследования и научные результаты

Исследование природы собственной и примесной люминесценции квантовых точек полупроводников CdSe, CdTe, ZnSe, CdSe-Cu, CdSe/ZnS и SiO₂-Eu, Tb используемых в люминесцентных покрытиях на промышленных солнечных элементах для увеличения КПД.

В соответствии с целью диссертации впервые получены следующие **научные результаты:**

1. На основе измерения кинетики роста квантовых точек CdSe и CdTe методами *in-situ* экспериментально установлена зависимость сдвига полосы люминесценции от линейного размера синтезированных КТ, в широком температурном интервале от 170 до 270 °С

2. Показано, что в ЛМКК частицах активированных ионами Eu³⁺ и Tb³⁺ спектры возбуждения примесной полосы излучения, совпадают по положению с полосой возбуждения собственного излучения матрицы. На основе экспериментальных исследований предполагается, что энергия собственного излучения ЛМКК частиц эффективно передается примесям Eu³⁺ и Tb³⁺.

3. Обнаруженные полосы излучения с максимумом при 780 нм в легированных КТ CdSe-Cu связываются с излучением экситона возле примеси меди, расположенной на поверхности КТ.

4. На основе анализа экспериментальных данных установлены оптимальные технологические параметры системы «CdSe/ZnS + полимер» для использования в качестве люминесцентного покрытия солнечных ячеек.

5. Использование тонких пленок типа «CdSe/ZnS + полимер» и «CdTe+полимер», в качестве люминесцентного покрытия солнечных ячеек, приводит к увеличению КПД солнечных ячеек на 5-6% по сравнению с исходными образцами.

Объектами исследования являются полупроводниковые квантовые точки CdSe, CdTe, SiO₂-Eu³⁺, Tb³⁺, CdSe-Cu, CdSe/ZnS.

Предмет исследования – изучение природы спектров излучения и возбуждения коллоидных квантовых точек внедренных в раствор и полимерные матрицы при возбуждении ультрафиолетовым и видимым

излучением. Измерение кинетики роста наночастиц методом *in-situ*, для установления зависимости положения полосы люминесценции от размера квантовых точек CdSe и CdTe. Легирование квантовых точек CdSe примесью меди. Изучение механизмов передачи энергии электронного возбуждения от ЛМКК частиц к примесям редкоземельных ионов. Установление оптимальных технологических параметров люминесцентного покрытия для солнечных элементов. Применение люминесцентных пленок на основе КТ CdSe/ZnS и CdTe в качестве покрытия, для увеличения КПД солнечных элементов.

Научная новизна

– методом *in-situ* установлена зависимость длинноволнового сдвига люминесценции от размеров квантовых точек CdSe и CdTe;

– энергия собственного излучения ЛМКК частиц эффективно передается примесям Eu^{3+} и Tb^{3+} ;

– полоса излучения с максимумом при 780 нм в легированных КТ CdSe-Cu связана с излучением экситона возле примеси меди, расположенной на поверхности КТ;

– установлены оптимальные технологические параметры системы «CdSe/ZnS + полимер» для использования в качестве люминесцентного покрытия солнечных ячеек;

– предлагаемые люминесцентные покрытия «CdSe/ZnS+полимер» и «CdTe+полимер» увеличивает КПД солнечных элементов на 5-6% по сравнению с солнечными элементами без покрытия;

Задачи исследования: Основные задачи диссертационной работы состоят в следующем:

1. Исследовать природу спектра излучения и возбуждения, кинетику роста и зависимости положения спектра люминесценции от размера КТ CdSe и CdTe.

2. Исследовать спектр излучения, возбуждения ЛМКК частиц активированных примесями Eu^{3+} , Tb^{3+} и передачи энергий собственного электронного возбуждения от матрицы к примесям.

3. Изучить спектры излучения и возбуждения, легированных медью КТ CdSe.

4. Изучить квантовый выход люминесценции в системе CdSe/ZnS в зависимости от параметров наращивания оболочки.

5. Исследовать влияние люминесцентных покрытий на КПД промышленных СЭ.

На защиту выносятся

1. Кинетика роста наночастиц, показывающая оптимальное увеличение размеров квантовых точек, для получения длинноволновых полос люминесценции.

2. Природа полосы люминесценции с максимумом при 780 нм в КТ CdSe-Cu связывается с излучением экситона возле примеси меди расположенной на поверхности КТ.

3. Оптимальные параметры квантовых точек CdSe/ZnS, внедряемых в полимерные матрицы, выступающих в качестве люминесцентного покрытия для солнечных элементов.

4. Применение люминесцентных пленок на основе КТ CdSe/ZnS и CdTe в качестве покрытия, приводит к увеличению КПД солнечных ячеек на 5-6% по сравнению с ячейками без покрытия.

Практическое значение полученных результатов

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планом НИР по грантовому финансированию МОН РК, по бюджетной программе 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность» по теме «Разработка технологии получения нового люминесцентного материала для повышения КПД фотоэлектрических преобразователей на основе кремния» (гос. рег. 0112РК02285, 2012-2014 г)

Благодаря способности трансформации высокоэнергетического излучения солнечного спектра в излучение в оранжево-красном диапазоне, люминесцентные пленки на основе квантовых точек могут быть использованы в качестве покрытия для солнечных элементов, для увеличения их КПД. Полученные люминесцентные покрытия были апробированы на промышленно выпускаемых солнечных ячейках отечественного производства.

Личный вклад соискателя

Докторант принимал личное непосредственное участие в синтезе и экспериментальных исследованиях полупроводниковых наночастиц, проявляя высокую ответственность и целеустремленность. Результаты исследований и их интерпретация обсуждались совместно с научными консультантами. В ходе выполнения диссертационной работы докторант изучил спектроскопические методы исследования, освоил технологии синтеза КТ и получил навыки работы на современных исследовательских установках и приборах в НИИ «Энергетики и функциональных материалов» ЕНУ им Л.Н. Гумилева, МГУ им. М.В. Ломоносова и БашГУ г. Уфа.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследования, проведенных в рамках диссертационной работы, докладывались и обсуждались на:

- 17th International conference on luminescence and optical spectroscopy of condensed matter. Poland, Wroclaw. - 13-18 July 2014.

- The 4th International conference on the physics of optical materials and devices ICOM 2015. – Montenegro, Budva. – 2015.

- II Всероссийской научной молодежной конференции «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» Россия, Уфа. – 1-4 декабря 2014.

- 9 Международная конференция «Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды – ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса» и 12 Международная научная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – Усть-Каменогорск. – 20-23 Мая 2015.

- 13 Международная научная конференция «Физика твердого тела». – Астана. - 26-28 Апреля 2016.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликованы 11 печатных изданий, из них 1 статья в зарубежном журнале с высоким импакт-фактором, 5 статей в периодических изданиях Республики Казахстан, рекомендованных Комитетом по контролю и аттестации в сфере образования и науки МОН РК, 2 тезиса в материалах международных конференций в странах дальнего зарубежья (не стран СНГ), 3 статьи в материалах международных конференций (СНГ).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех разделов, заключения и списка использованных источников. Объем диссертации составляет 110 страниц, включая 79 рисунков, 15 таблиц и списка использованных источников, состоящий из 162 наименований.