

FTAMP 29.31.21; 29.31.23; 44.41.00

<https://doi.org/10.26577/RCPH2025953>

Қ. Диханбаев¹ , А. Рақымбекова² , М. Әмзе² , А. Ерсіні² ,
С. Батай³ , Е. Шабдан^{2,3*} 

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Астана Ұлттық лабораториясы, Назарбаев университеті, Астана, Қазақстан

³Астана IT университеті, Астана, Қазақстан

*e-mail: yerkin.shabdan@nu.edu.kz

ИНТЕРФЕЙСІНДЕ ЛАНТАНОЙД ЖОҒАРЫ-ТҮРЛЕНДІРУ НАНОБӨЛШЕКТЕРІ ИНТЕГРАЦИЯЛАНҒАН МЕТАЛЛ-ТОТЫҚ/КРЕМНИЙ ФОТОКАТОДТЫ КЕШЕНДІ ДАЙЫНДАУ ЖОЛЫ

Бұл ұсынылған жұмыста металл - ототық / кремний гетероқұрылымы негізіндегі интеграцияланған фотокатодтың дайындалу жолы ұсынылды. SnO_2 жұқа қабаты p-n⁺ - Si төсенішінің алдыңғы бетіне магнетронды шашырату әдісімен тұндырылып, УК аймақ фотондарын сіңіру мен қоса коррозиядан қорғау қамтамасыз етілді. Артқы интерфейске $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+} @ \text{PbS}$ лантанойдты жоғары-түрлендіру нанобөлшектері (Ln-UCNPs) спин-айналдыру әдісімен кіріктіріліп, жақын инфрақызыл диапазон аймақ (NIR, 1550 нм) фотондарын көрінетін жарыққа түрлендіру арқылы кең спектрлі жұту қамтылды. Сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) талдауы SnO_2 қабатының түйіршікті морфологиясын (қалыңдығы ~ 140 нм) және p-n⁺ өткелінің тереңдігін (~ 0,6 мкм) растады. Вольт-амперлік сипаттамалар (I-V) өлшеулері тунельдік заряд тасымалын және Шоттки барьерін көрсетті. Спектралдық талдау фотосезімталдықтың 400 – 1100 нм диапазонда, әсіресе 870 – 900 нм шыңында өскенін анықтады. Сондай-ақ, фото электрхимикалық сынақтары Ln - UCNPs интеграциясы фототок тығыздығын ~ 5 есе арттырып, суды бөлу тиімділігін жақсартқанын дәлелдеді. Сонымен, бұл кешенді құрылым Si негізді фотоэлектродтардың тұрақтылығы мен спектрлік тиімділігін арттыруда перспективті шешім болып табылады.

Түйін сөздер: металл тотығы/кремний гетероқұрылымдары, лантанойд жоғары-түрлендіруі (ап-конверсиясы), фотоэлектрхимиялық суды бөлу, сутегі энергиясы, нанобөлшектер.

K. Dikhanbayev¹, A. Rahimbekova², M. Amze², A. Yersin²,
S. Batay³, E. Shabdan^{2,3*}

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Astana National Laboratory, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

³Astana IT University, Astana, Kazakhstan

*e-mail: yerkin.shabdan@nu.edu.kz

Method for preparing a complex metal-oxide/silicon photocathode integrated with lanthanide upconversion nanoparticles at the interface

This study presents the fabrication of an integrated silicon photocathode based on a metal - oxide/silicon heterostructure. A SnO_2 thin film was deposited on the front surface of a p-n⁺-Si substrate via magnetron sputtering to enable UV photon absorption and corrosion protection. Lanthanide up-conversion nanoparticles (Ln-UCNPs, $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+} @ \text{PbS}$) were integrated at the rear interface using spin-coating to convert near-infrared (NIR, 1550 nm) photons into visible light, achieving broad-spectrum absorption. SEM analysis confirmed the granular morphology of the SnO_2 layer (~140 nm thick) and the p-n⁺ junction depth (~0.6 μm). Current-voltage (I-V) measurements revealed enhanced tunneling charge transport and a Schottky barrier. Spectral response analysis demonstrated improved photosensitivity across

400 – 1100 nm, peaking at 870 – 900 nm. Photoelectrochemical (PEC) tests showed that Ln-UCNPs integration increased photocurrent density by ~5 times, significantly enhancing water splitting efficiency. This integrated structure offers a promising approach to improving the stability and spectral efficiency of Si-based photoelectrodes.

Keywords: metal oxide/silicon heterostructures, lanthanide up-conversion, photoelectrochemical water splitting, hydrogen energy, nanoparticles.

К. Диханбаев¹, А. Рақымбекова², М. Амзе², А. Ерсин², С. Батай³,
С. Токтарбай¹, Е. Шабдан^{2,3*}

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Национальная лаборатория Астаны, Назарбаев Университет, Астана, Казахстан

³Астана IT Университет, Астана, Казахстан

*e-mail: yerkin.shabdan@nu.edu.kz

Способ приготовления комплексного металлооксид/кремниевое фотоэлектрода, интегрированного с лантаноидными наночастицами апконверсии на интерфейсе

Данное исследование представляет изготовление интегрированного кремниевого фотоэлектрода на основе гетероструктуры металл – оксид / кремний. Тонкая плёнка SnO₂ была нанесена на переднюю поверхность подложки p-n⁺-Si методом магнетронного распыления для обеспечения поглощения УФ-фотонов и защиты от коррозии. Лантаноидные наночастицы ап-конверсии (Ln - UCNPs, NaYF₄: Er³⁺@PbS) были интегрированы на задний интерфейс с использованием метода спин-коатинга для преобразования фотонов ближнего инфракрасного диапазона (NIR, 1550 нм) в видимый свет, что позволило достичь широкополосного поглощения. Анализ с помощью СЭМ подтвердил гранулярную морфологию слоя SnO₂ (толщиной ~ 140 нм) и глубину p-n⁺-перехода (~ 0,6 мкм). Измерения вольт-амперных характеристик (I-V) выявили усиленный туннельный перенос заряда и барьер Шоттки. Анализ спектральной чувствительности продемонстрировал улучшенную фоточувствительность в диапазоне 400 – 1100 нм с пиком на 870 – 900 нм. Фотоэлектрохимические тесты показали, что интеграция Ln-UCNPs увеличила плотность фототока примерно в ~ 5 раз, значительно повысив эффективность расщепления воды. Эта интегрированная структура предлагает перспективный подход к улучшению стабильности и спектральной эффективности кремниевых фотоэлектродов.

Ключевые слова: гетероструктуры оксид металла/кремния, ап-конверсия лантаноидов, фотоэлектрохимическое расщепление воды, водородная энергия, наночастицы.

Кіріспе

Күн энергиясын жасыл энергия ретінде фотоэлектрохимиялық (ФЭХ) суды бөлу арқылы сутегі энергиясына түрлендіруді зерттеу қазіргі күнде зерттеушілерді тартатын келелі және тартымды бағыттардың бірі [1,2]. ФЭХ суды бөлуде кремний(Si) фотоэлектродтарын қолдана отырып, суды күн энергиясымен бөлу әдісі қарқынды зерттеулерге ие перспективті әдісі ретінде қарастырылып келеді [3,4]. Si – кеңінен қолжетімді коммерциялық жартылай өткізгіш. Ол оңай құрылымдалады, басқарылатын электр өткізгіштігі бар және функционалды қабықшалар үшін төсеніш ретінде қолайлы. Сонымен қатар, Si шектелген энергия зонасы 1,1 эВ-қа ие және күн спектрімен салыстырмалы түрде жақсы сәйкес келетін жарық сіңіру қасиетіне ие [5]. Алайда, Si-

дің ертнді ортада химиялық тұрақтылығы төмен, себебі ол сулы ерітіндіде күн сәулесі немесе анодтық кернеу әсерінен тез тотығады [6]. Соңғы кезде оны металл тотық/Si гетероқұрылымды фотоэлектродта құру арқылы ФЭХ су бөлу өнімділігін жақсарту үшін зерттеу жиі қарастырылуда. Мысалы TiO₂/Si, Fe₂O₃/Si, WO₃/Si сияқты құрылымдар немесе ко-катализаторлар арқылы жарық сіңіру және фототок тығыздығы және сутегі электродының тиімділігін арттырады [7,8]. Z-схемасы бойынша заряд тасымалы металл тотық қабатындағы электрон-ұяшық рекомбинациясын азайтып, Si-дің коррозиядан қорғалуын және интерфейс тиімділігін арттырады [9-11].

Метел қалайы тотық (SnO_2) кең зоналы (3,4 эВ) жартылай өткізгішін метал тотықтарын қолданып зерттеу бір жақты немесе аз қарастырылған. Ол біріншеден бізге Si қабатын коррозиядан қорғауды мүмкіндік береді, сонымен қатар ультра күлгін(УК) аймақты жұтуға қабілетті. Егер біз SnO_2 -мен ультра күлгін(УК) аймақ, Si өзі көрінетін жарық аймақ, ал Si-дің 1100 нм-ден жоғары жақын инфрақызыл (ЖИК) аймағын жоғары-түрлендіру (ЖТ) нано-бөлшектерді арқылы жұтатын болсақ, онда біз жарық спектріндегі қажетті толық спектрді бір тұтас жұтуға қабілетті кешенді фотоэлектродды дайындаған болар едік. Міне біз осы зерттеуді орналастыру арқылы Si-ді электролиттерде төзімді, кең спетрірді фотонды тимді меңгерген, ФЭХ суды бөлуде шектемелері жоқ құрылғы жинадық. Оның тағы бір себебі зерттеулер жоғарда айтқанымыздай наноинженерлік жобалар арқылы бұл мәселені әр тарапты шешім етседе, бір кешенді құрылым ұйымдастырмағанын көрсетті. Сол мақсатта, біз беткі қабат $\text{SnO}_2/\text{p-n}^+\text{-Si}$ гетероқұрылымдарын құра отырып, фотокоррозияны тежепеп, УК аймақ фотонды меңгеру, сонымен қоса Si-дің артқы интерфейсіне стратнгиялық түрде фотонды ЖТ нано-бөлшектреді интеграциялау арқылы ЖИК-ды қарпуды қамтыған бір кешенді жобаланған фотоэлектродты зерттеу.

Бұл жұмыстан, біз осы айтылған УК, ЖИК, көрінетін жарық аймақ Si-дің өзінде қамтылған бір тұтас селективті орналастыру жасап толыққанды құрылымды жүзеге асырдық. Нақтылап айтқанда, p-Si де p-n^+ -өткелді құра отырып, оның реакцияға түсетін электролидпен беттесу бетіне SnO_2 түзіп, ал артқы бетіндегі контакты интерфейсі арасында күкіртті қорғасын, PbS , кванттық нүктесі сенсблизациялайтын ЖТ лантанойд нанобөлшектерін ($\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}@\text{PbS}$, Ln-UCNPs) кіріктіре отырып, құрылымның заряд тасымалын жақсартуға, тотығуын азайтуға тырыстық. Құрылымды жинап қалыптастыруға диффузиялық буландыру, магнетронды шашырату жүйесімен тұндыру, әйнек құбырлы пеші (CVD) арқылы күйдіру, химиялық жеміру және спиндік-айналдыру арқылы қаптау әдістері қолданылды. Талдаулар зертханалық мүмкіндігімізше, сканирлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) арқыл морфологиялық құрылымды, заряд ағындының бейнесі мен зоналық қалыптасуы қарапайым вольтамперлік сипаттамасымен (ВАС) тұжырымдалса, фотондардың қарқындылығы спектрлік талдау арқылы жасалды, және де суды ыдыратуға қабілеттілігі электрохимиялық потоциостат құрылымы арқылы ток

тығызды мен кернеулік талдауы жасалды. Нәтиже SiO_2 ферми деңгейінің бекітілуін болдырмай, тунельдік ағыс пайда болады деп тұжырымдалды [12-14]. Монохроматикалық жарықтандыру арқылы ашық тізбек кернеуі өлшеніп гетероқұрылымның ФЭХ тиімділігін көрсетті. Гетероқұрылым қалыптасу тиімділігі ВАС қисығы арқылы жақсы қалыптасқанын дәлелденді. Фотондардың тиімділігі мүмкіндігінше спектрлік талдау арқылы жақсы нәтиже бергенін көрсетті. ФЭХ суды бөлудің әлеуеті фотоэлектрхимиялық токтығызды мен кенреу салыстырмасынан анықталды. Осы зерттеу бізге қолда бар тәжірибханалық қарапайым құрылғылар арқылы біршама жақсы фотокатодты қалыптастырғанымызды дәлелдеді. Осы мақсатта біз SnO_2 жұқа қабықтардағы су бөлу кезіндегі ФЭХ қасиеттерге әсерін, морфологиялық, фототок тығыздығы, ВАС, фотондардың заряд динамикасына әсері сияқты өнімділікті анықтауға тырыстық. Осы арқылы таңдалған жұқа қабықша SnO_2 , интерфейсіке орналасқан Ln-UCNPs наноұнтақ және Si-фотоэлектродтардың өзара арасындағы жүйелі орналастур фотоэлектродтарды жобалау бағалауларын анықтауға бағыт береді деп тұжырымдаймыз.

Тәжірибе бөлімі

p-n^+ - Si өткелді дайындау

$\text{p-типті Si-да p-n}^+$ өткелін дайындау жартылай өткізгіш технологияларының стандартты әдістері [15] арқылы қарапайым тәжірибханалық жағдайда жүзеге асырылады, біздің дайындаған технологиялық әдістеріміз негізінде p-типті Si төсеніш деионизацияланған су, ацетонда ультрадыбыспен 30 минут, және изопропил спиртінде тазартып, содан кейін аргон газын пайдаланып кептіріп алған соң барып, фосфор диффузиясы (POCl_3 буы, 900°C , 5 мин) қолдан жасалған әйнек құбырлы пеште жүріді, сол арқылы оның бетінде p^+ аймағын құрып, p-n^+ -өткелді Si төсеніш қалыптасты. Осы p-n^+ -өткелді Si дайын төсенішті келесі қадамға қолдандық.

$\text{SnO}_2/\text{p-n}^+$ - Si дайындау

$\text{SnO}_2/\text{p-n}^+$ -өткелді Si дайындау үшін, SnO_2 нысаны қолданылды. Алдымен p-n^+ -Si төсеніш деионизацияланған су, ацетонда 30 минут бойы ультрадыбыспен, және изопропил спиртінде тазартып, аргон газын пайдаланып кептіруден кейін, ол магнетронды шашырату жүйесінде (Kurt J. Lesker) дайындалды. SnO_2 жұқа қабықшалары 40/10 нм (минутына стандартты текше сантиметр) Ar/O_2 қоспасында реактивті радио жиіліктік шашырату әдісімен тұндырылды, мұнда

O₂ үлгі орнында, ал Ar SnO₂ нысанасында енгізілді. Соңында қалыңдығы шамамен 100нм болатын метал тотықтар қалыптасты. Бұл тұндыру үшін шашырату процесінің параметрлері 1-кестедегідей. Соңында қалыптасқан SnO₂/p-n⁺-Si құрылым үлгілері минутына 5°C жылдамдықпен температураның біртіндеп жоғарылауымен аргон атмосферасында 450°C температурада 2 сағат бойы күйдірілді. Бұл процесс CVD көмегімен жүзеге асырылды.

1-кесте. SnO₂ тұндыру үшін шашырату процесінің параметрлері

нысан	SnO ₂
қайнары:	2RF
негізгі қысым:	4E-7 mT
қуат:	30
тұндыру қысым:	5 mT
шашырату уақыты:	6 мин
бұрысш:	110
айналуы:	20

SnO₂/p-n⁺-Si/Ln-UCNPs/Al дайындау

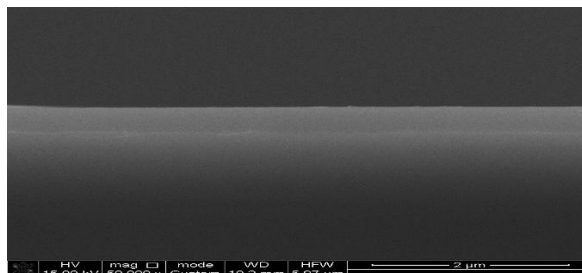
Келесі кадам, дайын 1x0,6 кв.см ауданды құрайтын SnO₂/p-n⁺-Si төсенішінің артқы контакті жақ бетінде, ішке қарай тереңдігі шамамен 20мкм, 0,4x0,4 кв.см ойық жеміру әдісі арқылы дайындалды, оған бір бөлік су (H₂O), 1 бөлік 27% аммоний гидроксиді (NH₄OH), 1 бөлік 30% сутегі асқын тотығы (H₂O₂), сондай-ақ 39%HF ертінілері негізінеде жасалады. Қалған жемірілген ойықтан тыс басқа жиек бөлігі албюмини-инди контактісімен жабылды. Контактты жасалмас бұрын ойыққа спин-айналдыру жабыны әдісі арқылы дайын синтездеген наноұнтақ (Ln-UCNPs) орналастырылды [16]. Соңында оның беті алюминий-инди контактісімен қажетті қыздыру негізінде толық жабылды. Сонымен қатар, оның бетіне тізбекті қалыптастыруға инди арқылы мыс сым бекітілді. Сосын алдыңғы SnO₂ жұқа қабат бетінен сумен жанасуға 0,4x0,4 кв.см аудан ашық қалдырылып (артқы ойыққа түспа түс келеді), қалған барлық бөлігі қатаң түрде каптон таспамен жабынды. Гетероқұрылымды күрделі интеграцияланған фотоэлектродымыз осылайша дайын болды.

Нәтижелер және талқылау

Гетеро бірккен құрылымдарды талдау

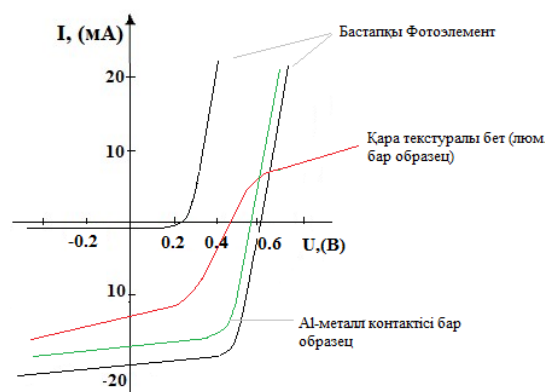
Алдымен дайындалған SnO₂/p-n⁺-Si/Ln-UCNPs/Al құрылғыны әдістеме реттері бойынша әрбір құрылымның СЭМ морфологияларын,

ашық ауадағы ВАС және p-n өткелінің спектралдық сипаттамала талдаудың рет-ретімен баяндайық. p-n⁺-Si үлгілердің көлденең қимасының СЭМ бейнесі 1-суретте көрсетілген. Үстіңгі қабаты n-типті қабықша, қалыңдығы шамамен 0,6 мкм. Төменгі жағы p-типті базалық қабат. Бұл мән бастапқы қалыптасқан p-n-ның тереңдігін растайды.



1-сурет. p-n-қалыптасуының көлденең қимасының СЭМ түсірілімі

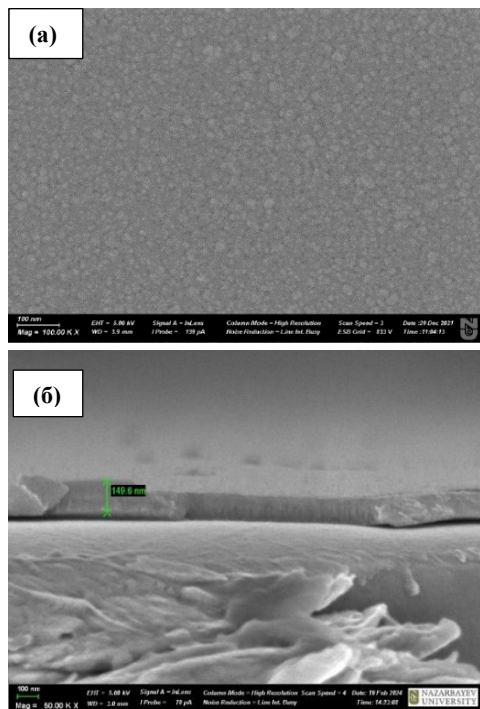
Біз қарапайым әдіс ВАС тексеру жасау арқылы p-Si де p-n⁺ қалыптасқанын тексердік. 2-суреттегі уәкілдік қара сызықтармен оның ВАС тармақтарының өзгерілуі зерттеулері берілді, яғни, бастапқы фотоэлемент сызықтары қараңғы және жарық түсірілген жағдайдағы сипаттамасы мен толтыру факторы күн элементінің өлшемдеріне дәл түседі. Нәтиже бізге оның p-n⁺-ның қалыптасуы ойлағандай болғанын білдіреді.



2-сурет. p-n⁺-Si, SnO₂/ p-n⁺-Si және SnO₂/p-n⁺-Si/Ln-UCNPs/Al құрылымдарының ВАС бойынша өзгерісі

Сосын тәжірибе реті бойынша, p-n⁺-Si үстіндегі SnO₂ жапқышын қарайық. Ол SnO₂/p-n⁺-Si қабатының аргонда 450°C температурада 1 сағат жасытудан кейінгі үлгінің тік және көлденең қимасының СЭМ арқылы жалпы бейнесі 3-суреттегідей морфологияны берді. Нақтылап айтқанда, 3а-суретте SnO₂/p-n⁺-Si үстінен қарағандағы СЭМ бейнесі бізге бір текті тесіктері

бар түйіршік құрылымды біреді, Олардың бетінің кедір-бұдырлары, шамамен 5,2 нм құрады, олар атомдық күш микроскопия арқылы анықталды. Демек, $\text{SnO}_2/\text{p-n}^+\text{-Si}$ құрылымның меншікті бетінің ауданы жоғарырақ, зерттеулер бойынша бұл ФЭХ белсенділігіне тиімді болады деген сөз. Ал қырынан көлденең қима түсірілімі (3б-сурет), арасындағы тесіктері бар айқын бөлініп тұрған құрылымды морфологияны көрсетеді. Көлденең



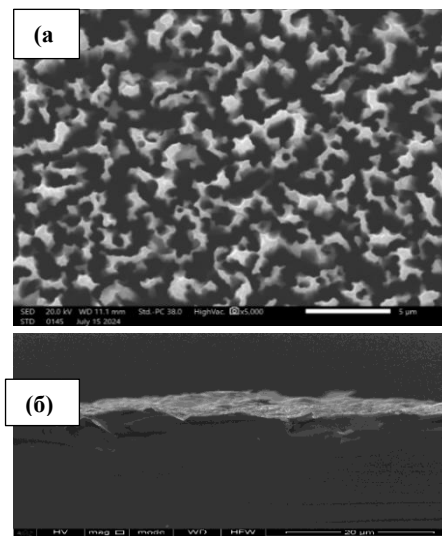
қима кескіндерінен жұқақабықшаның жақсы жабысқанын көруге болады. SnO_2 қабаттарының қалыңдығы шамамен 140 нм. Бұл бізге SnO_2 жұқақабықшасы $\text{p-n}^+\text{-Si}$ бетінде қапталған және осылайша түйіршіктер морфологиясын беріп тұрғанын айқындайды.

3-сурет. $\text{SnO}_2/\text{p-n}^+\text{-Si}$ бетінің (а) және көлденең қималарының (б) морфологиясы

Ал ВАС сипаттамасынан беттік маңыздысы SnO_2 жұқақабықшасының орналасуы заряд тасымалдаушылардың ағыны тунельдік эффектiсi бойынша жоғарлайды, сондықтан ВАС эффективтілігін өсіретінін жасыл сызықта орныққанын білдіреді. Осыған қарамастан p-n ауысуы идеялық фотоэлектрлік сипаттамасын көрсетті, мұнда зиянды кері тогының азайғанан байқатты, сонымен қатар толықтырғыш коэффициентінің жоғарлағанын көрсетті. SnO_2 барьер Шоткалы арқылы жүреді деп тұжырымдаймыз.

$\text{SnO}_2/\text{p-n}^+\text{-Si}$ құрылғыларының кері беті, яғни артқы контакты бетін біз ойған едік, яғни p-Si қабаты жағын. Оның жеміруден кейінгі бетінен

қарағадағы СЭМ морфологиясы 4а-суреттегідей. Ал ол жерге $\text{Ln-UCNPs (NaYF}_4\text{:Er}^{3+}\text{@PbS)}$ наноұнтақты салғаннан кейінгі морфологиясының қалыптасуын анық көре алмадық. Өйткені қолда бар СЭМ-нің ұрықсат ету қаблеттігі төмен болғандықтан, оны көре алмаушылық шектемесі боуы, себебі квантты нүкте мен наноұнтақтарды өлшемі айтарлықтай кіншкентай, шамамен 6-25 нм шамасында болды. Бұны біз алдыңғы зерттеулеріміде атомдық күш және трансимициялық тунельдеуші микроскоптармен зерттеген едік [16]. Келесі де біз төменгі тылды қабатының микробейнесін түсірідік. яғни біртұтас жиектелген алюминий-индий контактісінің СЭМ бейнесі 4б-суреттегідей бейнені көрсетілді. Мұнда төменгі біртұтас алюминий-индий контактісінің қабықшасы байқадық және де қыр бетінің сынық сколды жарық бетін көрсетті.

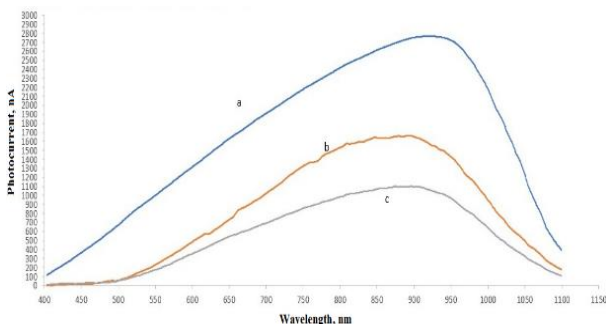


4-сурет. $\text{SnO}_2/\text{p-n}^+\text{-Si}$ құрылымның асты p-Si жақ ойықтың беттік суреті (а) және төменгі біртұтас алюминий-индий контактісінің бейнесі (б)

Олардың ВАС 2-суреттегі қызыл тармақталған сызықтармен көрсетілген. ВАС нәтижелері айтарлықтай өзгеріс барын көрсетті. қызыл сызық - алғашқы контактының жиектей жабылып, наноұнтақтар кіріктірілген, бірақ беті толықтай жабылмаған кездегі тұйықталған тогының өсуі бұзылғанан байқадық, оның тармақтары сәйкес азайды. Өйткені нанобөлшек беті толық контактымен жабылмағандығы үдерісінде кемігенін көрсетеді. Осыған қарамастан қалыптастырылған наноқұрылымының фотосезгіштігі күн элементінің азда болса тиімділігін көрсетеді. Әрі бұл котнақтының беттік ішке кері шағылысуының өсуінің нәтижесінде

болғанын дәлелдейді. Ал алюминий-индий метал контактсы жиектей наноұнтақтармен қоса толық жабылуы біршама орнына келген, деседі бастапқы p-n⁺-Si күйіндегі қара сызықтармен берілгендей сипаттама бере алмады, бұны біз артқы p-Si де қалыптасқан дефектілердің себебі деп түсінеміз. Алайда ол жердегі нанобөлшектердің жасырлуы, бізге ЖИК аумақтағы 1550 нм-дегі толқын аймағы энергиясын ЖТ арқылы Si көрінетін аймағына фотондардың тасымалдауы арқылы тиімділікті арттыру үшін қолданылған еді. Келесі қадамда контакт жабылғаннан кейін біршама жақсы болғанын жасыл сызық арқылы бейнелейді.

SnO₂ бетінің жанында пайда болған электрондық заряд тасымалдаушылары электр өрісімен тартылып, алдыңғы беттегі инверсиялық қабатқа қарай таралады да ток қозғалысын арттырады. Ал, кең зоналы SnO₂ барлық түскен фотондарын жұтылдырады. Ең маңызды сипаттамаларының бірі оның спектралдық сипаттамасы, яғни толқын ұзындығы мен фотосезімталдығының арасындағы немесе толқын ұзындығы мен заряд тасымалдаушылардың жиналу коэффициентінің арасындағы тәуелділік болып табылады. Бұл тәуелділік монохраматор МДР-23 қондырғысында нүктелі өлшеу бойынша орындалды. 5-суретте алғашқы p-n өткелі бар түпнұсқалы үлгінің спектралдық сипаттамасы көрсетілген, бұл толқын ұзындығының 400-1100 нм диапазон аралығында өлшенді. Олардың спектралдық сезімталдығы 500 нм қысқа толқынды аймағынан басталғанын байқадық, яғни қысқа толқынды фотондардың нашар жұтылатынын көрсетті, одан әрі спектр тармағы бірқалыпты 900 нм-ге дейін өсіп, одан әрі ұзын толқынның облысының 1100 нм дейін күрт кеміді оның максималды фотосезімталдығы 870-900 нм спектр шыңында қалыптасқан. 5а-суретте SnO₂/p-n⁺-Si/Ln-UCNPs/Al біріккен кездегі, 5б-суретте SnO₂/p-n⁺-Si кездегі, ал 5с-суретте p-n⁺-Si элементтің өзі болған кездегі жағдай – бұл бізге бір қарап спектрлік тиімділіктің қанша өскенін береді.



5-сурет. Құрылымдарының спектрлік сипаттамалары, мұндағы а) SnO₂/p-n⁺-Si/Ln-UCNPs/Al, б) SnO₂/p-n⁺-Si, в) p-n⁺-Si

Максималды фотосезімшілтігі фототоктың 2700 бірлігіне дейін өскенін көрсетті. Сонымен қатар, қысқа және жақын инфрақызыл толқын ұзындығында біршама көтерілгенін көрсетті, яғни фототоктың жиналу қаблеттілігінің өсуі SnO₂/p-n⁺-Si құрылғыларының жағары эффективтілігін көрсетеді. Бұл нәтиже вольтамперлік сипаттамасын өлшеу барысында кері токтың көтерілгендігін көсеткен болатын. Осы тұжырымды спектралдық сипаттамасымен дәлелденгенін көсеттік.

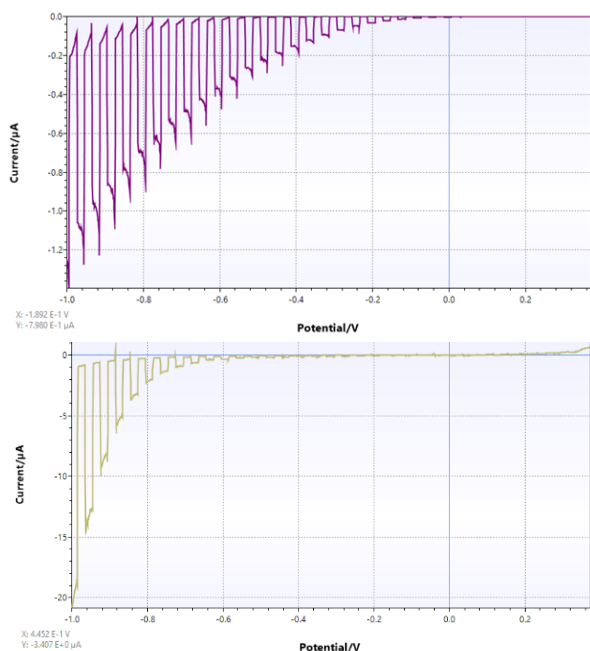
Фотозлектрохимиялық өлшеулер

ФЭХ сынақтар су бөлу тиімділігі әсерін бағалау үшін жүргізілді. Бұл электролитпен жанасатын және су бөлу немесе коррозия реакцияларына қатыса алатын беттік қорғалу мен фотонның тиімді қарпылуын түсіндіреді деп тұжырымдаймыз. Бұдан басқа, бұл жерде SnO₂ қабаты табиғатына байланысты фотокатод бетін қорғайды. Тәжірибе бөлме температурасында ФЭХ өнімділігі кварц терезесі бар үш электродты ФЭХ ұяшығы арқылы бағаланды. Күн сәулесінің жарықтандыруын модельдеу үлгінің орналасқан жерінде калибрленген жарық қарқындылығы 100 мВт см⁻² болатын 100 Вт ксенон шамын пайдаланатын АМ 1,5 класс А күн симуляторы (TLS130В реттелетін жарық көзі) арқылы қол жеткізілді. Жарық көзі де калибрленген анықтамалық ұяшық пен өлшегіш арқылы калибрлеуден өтті. Кесілген модельденген күн сәулесінің экспозициясы 0,5 Гц жиілікте жұмыс істейтін сырттан басқарылатын ысырма арқылы жүргізілді. Монохроматикалық жарық экспозициясына басқарылатын барлық толқын ұзындығында жұмыс істейтін жарық көзін қолдану арқылы қол жеткізілді. Қарсы электрод Pt сымы болды, ал Ag/AgCl/ қаныққан KCl электроды анықтамалық электрод ретінде қызмет етті. pH шамамен 0,3 болатын 0,5 молярлық H₂SO₄-тен тұратын электролит ерітіндісі пайдаланылды. Осы зерттеудегі ФЭХ нәтижелерінде ұсынылған барлық потенциалдар сәйкес қатынасты пайдаланып қайтымды сутегі бөліну электродына (ҚСЭ) қатысты жасайды.

$$\Phi_{\text{КСЭ}} = \Phi_{\text{Ag/AgCl}} + \Phi^{\circ} \text{Ag/AgCl} \\ \text{қарсы ҚСЭ} + 0,059 \cdot \text{pH}$$

$\Phi^{\circ} \text{Ag/AgCl}$ 25 °C кезінде ҚСЭ-мен салыстырғанда 0,197 В болып өлшенді. Вольтамметрия эксперименттері 10 мВ с⁻¹ сканерлеу жылдамдығын пайдаланып, ҚСЭ-ге қарсы 0,4-1,6 В потенциал диапазонында

жүргізілді [6]. Зерттеуде ФЭХ суды бөлу үшін Si негізіндегі фотоэлектродтардың тұрақтылығын арттыруға арналған стратегиясын көрсетті. Вольтамперометрия сынағының нәтижелері $\text{SnO}_2/\text{p-n}^+\text{-Si/Ln-UCNPs/Al}$ мен $\text{SnO}_2/\text{p-n}^+\text{-Si/Al}$ үлгілерінің монохроматикалық жарық-сүтегі бөліну реакциясы қатысты кезінде фотоактивті екенін көрсетеді (6-сурет). $\text{SnO}_2/\text{p-n}^+\text{-Si/Ln-UCNPs/Al}$ үлгісі $\text{SnO}_2/\text{p-n}^+\text{-Si/Al}$ үлгісімен салыстырғанда айтарлықтай жоғары фототок көрсетеді. Бұл жұмыстар бізге Ln-UCNPs арқылы ЖИҚ-дан көрінетін жарыққа түрлендіргіш нанобөлшектер мен Si гетероқұрылымды фотоэлектродты біріктіріп күн-энергиясын тиімді түрлендірген фотоэлектрод құрылғыны оңтайландырып жобасын жасаудағы тамаша іргелі механизмдерді түсіндіреді.



6-сурет. Реттелетін имитацияланған күн сәулесінің жарықтандыруы кезіндегі $\text{SnO}_2/\text{p-n}^+\text{-Si/Ln-UCNPs/Al}$ (төменде) мен $\text{SnO}_2/\text{p-n}^+\text{-Si/Al}$

(жоғарыда) гетероструктурасы фототок тығыздығы пайда болуы

Фототоктардың токтың азаюы жарықпен пайда болған тасымалдаушылардың рекомбинацияланатынын білдіреді, бұл барлық тасымалдаушылардың төменгі қолданылатын потенциалдарда артқы контактіге толығымен тасымалданбағанын көрсетеді. Екі жағдайдағы фототок тығыздығы өлшенеді. Ln-UCNPs бар жағдайда фототок тығыздығы қараңғы токпен тығыз сәйкес келеді, бұл Si фотогенерацияланған заряд тасымалдаушылар суды бөлу процесіне тікелей қатыспайды деп болжайды. бұл тек $\text{SnO}_2/\text{p-n}^+\text{-Si/Al}$ кезінде байқалатын тығыздықтан шамамен бес есе көп.

Қорытынды

Зерттеу нәтижесінде $\text{SnO}_2/\text{p-n}^+\text{-Si/Ln-UCNPs/Al}$ интеграцияланған фотокатодтың дайындалуы және оның фотоэлектрохимиялық қасиеттері толық сипатталды. SnO_2 қабаты УК фотондарын сіңіріп, Si-ді коррозиядан қорғаса, Ln-UCNPs ЖИҚ фотондарын көрінетін аймаққа түрлендіріп, спектрлік қамтуды кеңейтті. Морфологиялық (СЭМ), электрлік (ВАС) және спектралдық талдаулар құрылымның біртекті қалыптасқанын, заряд тасымалын жақсартқанын растады. ФЭХ өлшеулері фототок тығыздығының айтарлықтай өсуін (~5 есе) және суды бөлу көрсетілді. Осылайша, ұсынылған кешенді фотоэлектрод күн энергиясын суды бөліп газ шығару тиімді түрлендіруде қолжетімді, тұрақты және кең спектрлі шешім ұсынады. Болашақ зерттеулер нанобөлшектердің концентрациясын оңтайландыруға және ұзақ мерзімді тұрақтылықты бағалауға бағытталуы тиіс.

Алғыс

Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі қаржыландырған (Грант № AP19679202).

Әдебиеттер References

- 1 M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, and N. S. Lewis, Solar Water Splitting Cells, *Chem. Rev.* **110**(11), 6446–6473 (2010). <https://doi.org/10.1021/cr1002326>.
- 2 A. Kudo and Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* **38**(1), 253–278 (2009). <https://doi.org/10.1039/B800489G>.
- 3 R. Fan, Z. Mi, M. Shen, Silicon based photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting. *Optics Express.* **27**, 4, A51-A80 (2019). <https://doi.org/10.1364/OE.27.000A51>.
- 4 S. Peng, D. Liu, Z. Ying, K. An, C. Liu, J. Feng, H. Bai, K. Ho Lo, H. Pan, Industrial-Si-based photoanode for highly efficient and stable water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science.* **671**, 434-440 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.05.185>.

- 5 S.Y. Noh, K. Sun, C. Choi, M. Niu, M. Yang, K. Xu, S. Jin, D. Wang, Branched TiO₂/Si nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Nano Energy* **2**, 351 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.010>.
- 6 Y. Yu, Z. Zhang, et al., Enhanced photoelectrochemical efficiency and stability using a conformal TiO₂ film on a black silicon photoanode. *Nat Energy* **2**, 17045 (2017). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.45>.
- 7 R. van de Krol, Y. Liang, An n-Si/n-Fe₂O₃ Heterojunction Tandem Photoanode for Solar Water Splitting. *CHIMIA Int. J. Chem.* **67**, 168 (2013). <https://doi.org/10.2533/chimia.2013.168>.
- 8 Y. Shabdan, A. Markhabayeva, N. Bakranov, N. Nuraje, Photoactive Tungsten-Oxide Nanomaterials for Water-Splitting. *Nanomaterials* **10**(9), 1871 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10091871>.
- 9 Z. Hajiahmadi, Y.T. Azar, Computational study of h-WO₃ surfaces as a semiconductor in water-splitting application. *Surfaces and Interfaces* **28**, 101695 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.surf.2021.101695>.
- 10 Y. Zhao, G. Brocks, H. Genuit, R. Lavrijsen, M.A. Verheijen, and A. Bieberle-Hütter, Boosting the Performance of WO₃/n-Si Heterostructures for Photoelectrochemical Water Splitting: from the Role of Si to Interface Engineering. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1900940 (2019). <https://doi.org/10.1002/aenm.201900940>.
- 11 Y. Zhao, S. Balasubramanyam, R. Sinha, R. Lavrijsen, M. A. Verheijen, A. A. Bol, A. Bieberle-Hütter, Physical and Chemical Defects in WO₃ Thin Films and Their Impact on Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 5887 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.aem.8b00849>.
- 12 H.K. Hassan, B.H. Hussein, E.M.T. Salman, A.H. Shaban, Photoelectric properties of SnO₂: Ag/P-Si heterojunction photodetector. *Energy Reports* **6**, 46–54 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.10.017>.
- 13 J. Day, S. Senthilarasu, T.K. Mallick, Improving spectral modification for applications in solar cells: A review. *Renewable Energy* **132**, 186e205 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.101>.
- 14 Y. Shabdan, Chang-Keun Lim, A. Beisenbayev, A. Yersin, N. Nuraje, PbS Quantum Dots and Er³⁺ in Core-Shell Nanocrystals for NIR-to-Visible Upconversion, 4th International Symposium on Emerging Materials and Devices. NLA, Nazarbayev University. Astana, Kazakhstan. May 28-30, (2025).
- 15 X. Ru, M. Yang, S. Yin, Y. Wang, C. Hong, F. Peng, Y. Yuan, C. Sun, C. Xue, M. Qu, J. Wang, J. Lu, L. Fang, H. Deng, T. Xie, S. (Frank) Liu, Z. Li, X. Xu, Silicon heterojunction solar cells achieving 26.6% efficiency on commercial-size p-type silicon wafer. *Joule* **8**, 1092–1104 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.01.015>.
- 16 A. Beisenbayev, M. Guli, S. Neuvonen and E. Shabdan, Synthesis of PbS Quantum Dot-Sensitized Er³⁺-Activated Core-Shell Nanocrystals for Enhanced Photon Upconversion. *ACS Omega*, (2025) (submitted).

Мақала тарихы:

Түсті – 28.10.2025

Қабылданды – 15.12.2025

Article history:

Received 28 October 2025

Accepted 15 December 2025

Авторлар туралы мәлімет:

1. **Қадыржан Диханбаев** – доцент, Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ Физика-техникалық факультеті электроника және астрофизика кафедрасы, Алматы, Қазақстан, e-mail: dksolar2017@gmail.com

2. **Асель Рақымбекова** – магистр, Назарбаев университеті Астана Ұлттық лабораториясының ғылыми қызметкері. Астана, Қазақстан, e-mail: assel.rakymbekova@nu.edu.kz

3. **Мағжан Әмзе** – магистр, Назарбаев университеті, Астана Ұлттық лабораториясының ғылыми қызметкері. Астана, Қазақстан, e-mail: magzhan.amze@nu.edu.kz

4. **Адия Ерсін** – магистр, Назарбаев университеті Астана Ұлттық лабораториясының ғылыми қызметкері. Астана, Қазақстан, e-mail: adiya.yersin@nu.edu.kz

5. **Сағидолла Батай** – PhD, Астана IT университеті зияткерлік жүйелер және киберқауіпсіздік департаментінің аға оқытушысы. Астана, Қазақстан, e-mail: b.sagidolla@astanait.edu.kz

6. **Еркін Шабдан** (корреспондент автор) – PhD, Назарбаев университеті, Астана Ұлттық лабораториясының аға ғылыми қызметкері, Астана IT университеті зияткерлік жүйелер және киберқауіпсіздік департаментінің қауымдастырылған профессоры. Астана қ., e-mail: erkin.shabdan@nu.edu.kz

Information about authors:

1. **Kadyrzhan Dikhanbayev** – Associate Professor, Department of Electronics and Astrophysics, Faculty of Physics and Technology, Al-Farabi Kazakh National University. Almaty, Kazakhstan, e-mail: dksolar2017@gmail.com

2. **Asel Rakymbekova** – Master, Researcher, Astana National Laboratory, Nazarbayev University. Astana, Kazakhstan, e-mail: assel.rakymbekova@nu.edu.kz

3. **Magzhan Amze** – Master, Researcher, Astana National Laboratory, Nazarbayev University. Astana, Kazakhstan, e-mail: magzhan.amze@nu.edu.kz

4. **Adiya Yersin** – Master, Researcher, Astana National Laboratory, Nazarbayev University. Astana, Kazakhstan, e-mail: adiya.yersin@nu.edu.kz

5. **Sagidolla Batay** – PhD, Senior Lecturer, Department of Intelligent Systems and Cybersecurity, Astana IT University. Astana, Kazakhstan, e-mail: b.sagidolla@astanait.edu.kz

6. **Yerkin Shabdan** (corresponding author) – PhD, Senior Researcher, Astana National Laboratory, Nazarbayev University, Associate Professor, Department of Intelligent Systems and Cybersecurity, Astana IT University. Astana, e-mail: erkin.shabdan@nu.edu.kz