УДК 537.312.5; 621.383

**Є.Ф. Венгер, В.М. Голотюк,
Т.Я. Горбач, А.І. Панін, П.С. Смертенко**

СЕНСИБІЛІЗАЦІЯ ТА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ ТА СТРУКТУР Si СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Досліджено морфологічні, фотоелектричні, оптичні та фотовольтаїчні властивості n^+—p—p^+-структур сонячного елемента та поверхні кремнію, які обумовлено формуванням гібриду органіка—кремній. Органічний шар утворювався хімічним осадженням з водного розчину новокаїнаміду за кімнатної температури. Показано, що унаслідок сенсибілізації та функціоналізації Si-поверхні органічною плівкою коефіцієнт корисної дії (ККД) в n^+—p—p^+-Si-структурі промислового сонячного елемента збільшувався з 15,7 до 16,66 %. На n-Si створено органічно-неорганічний гібрид з ККД до 5 % і фотолюмінесцентними характристиками.

Ключові слова: новокаїнамід, сенсибілізація поверхні, функціоналізація поверхні, органіка—кремній гібрид, сонячний елемент.

ВСТУП

Кремній не є ідеальним напівпровідником для сонячної енергетики. Проте, завдяки досконалому знанню властивостей найпоширенішого у земній корі елемента, розвинутим технологіям кремнієвого виробництва, можливостям його модифікації на нанорівні, ринок фотовольтаїки більш ніж півстоліття є на 90—95 % кремнієвим. Але спектр випромінювання Сонця та спектральна характеристика Si-фотоелемента не збігаються у максимумах, тому непрямозонний Si із шириною зони 1,12 еВ неефективно конвертує видиме синє та зелене випромінювання Сонця. Більше ніж 50 % цього випромінювання витрачається марно. Для кращого використання сонячної енергії застосовують мультипокриття з оксидів, нітридів, карбідів Si та інших широкозонних матеріалів, а також наноструктуровані матеріали [1—4].

У праці [5] було показано позитивний вплив органічних лікарських препаратів (тіаміндіфосфат та амінодарон) на характеристики сонячного елемента (СЕ), які могли вважатися відходами технологічного виробництва. Коефіцієнт корисної дії СЕ (ККД) ≤ 5—7 % після нанесення шарів лікарських препаратів збільшувався до 15 %. Відбувалась своєрідна «терапія» СЕ вітамінами, кардіо- та іншими препаратами. Крім того, унаслідок нанесення органічних лікарських препаратів (тіаміндіфосфат та метамізол) на патерн-поверхню n-Si отримуємо функціоналізацію поверхні кремнію, а ККД фотовольтаїчного ефекту становить 1,0 % [6].

Зауважимо, що нанесення відбувалось із хімічної ванни за кімнатної температури на противагу існуючим у сонячній енергетиці високотемпературним процесам у складній апаратурі з використанням екологічно небезпечних речовин для нанесення просвітлювальних покриттів.

У цій праці вивчається вплив ще одного органічного лікарського препарату новокаїнаміду на СЕ промислового виробництва, ККД яких знаходився у межах 15—16 %, та на патерн-поверхню n-Si підкладки.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У ході дослідження використовувались фрагменти Si СЕ (ВАТ «Квазар») розміром 13 см^2 з n^+—p—p^+-структурою, ККД яких 15,7 %, струм короткого замикання $J_{к.з}$ = 34,9 мА/см^2, напруга холостого ходу

© Є.Ф. Венгер, В.М. Голотюк, Т.Я. Горбач, А.І. Панін, П.С. Смертенко, 2012

$V_{x.x}$ = 0,607 В та фактор заповнення FF = 0,75 при АМ 1,5, а n-Si-підкладки з патерн-поверхнею мають вигляд тетрагональних пірамід. Зауважимо, що СЕ теж мали таку поверхню підкладки, яка є стандартною для фотовольтаїки [1—3, 7].

Зразки занурювали у 10 % розчин новокаїнаміду до утворення на їх поверхні сітки, як результату з'єднання вершин пірамід органічними нитками. Осадження на Si-поверхні виконувалися за кімнатної температури.

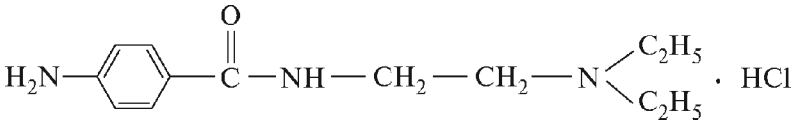
Фотовольтаїчні параметри зразків СЕ, утворених після осадження шару органіки, та структур на Si, які надалі будемо називати гібридами [8], вимірювали на автоматизованій установці за стандартних тестових умов, що відповідають АМ 1,5, 100 мВт/см^2, 25 °С. Залежність від рівня освітлення досліджувалась на тій самій установці з використанням нейтральних фільтрів. Фотопровідність досліджувалась у режимі струму короткого замикання у діапазоні 0,4—1,1 мкм. Для одержання спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) зразки опромінювали азотним лазером з довжиною хвилі 0,337 мкм. Спектри реєструвались ФЕП у режимі лічби фотонів. Наявність різних органічних груп аналізувалась інфрачервоним (ІЧ) фур'є-спектрометром у режимі відбиття світла у діапазоні 400—4000 см$^{-1}$.

Якщо такі характеристики реалізуються, то можна вважати, що поверхня Si стала сенсибілізованою, функціоналізованою, а також, що її можна використовувати як фотоперетворювач, фотоприймач або випромінювач світла [4, 9].

Морфологія поверхні фіксувалась оптичним мікроскопом з фотокамерою.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Новокаїнамід з хімічним складом 4аміно-N-[2-(діетіламіно)етіл]бензаміду гідрохлорид і молекулярною формулою [10]



належить з точки зору органічної хімії до гетероциклічних ароматичних вуглеводних (аренів), має одне бензенове кільце, аміногрупу NH_2, амідну групу CONH та залишки амінобензенової кислоти. З точки зору фізики новокаїнамід гідрохлорид — це донорно-акцепторний комплекс, де групи NH_2, $N(C_2H_5)_2$ — донори електронів, а CO — акцептори електронів. Тобто ця сполука скоріше має p- або n^--тип провідності і на n-типі Si за певних умов буде створювати бар'єрну структуру. При осадженні на n^+-Si, яким є верхній шар СЕ, ця органічна сполука може спричинювати сенсибілізацію поверхні і впливати з великою імовірністю на струм короткого замикання.

Фрагменти морфології гібриду при осадженні на промисловий СЕ, тобто на n^+—p—p^+-Si- та на n-Si-структури, наведено на рис. 1, *а*, *б*. В обох випадках, як видно з мікроскопічних досліджень, органічний шар покривав грані пірамід, а потім на поверхні утворювалась сітка, як результат з'єднання вершин пірамід органічними нитками. Ця морфологія вважалась оптимальною і подальші експерименти виконувалися на таких гібридах. Але зауважимо, що і у цій морфології існують нюанси (див. рис. 1, *б*), які можуть зменшувати ККД гібрида майже у 2—3 рази. Як показали подальші дослідження, при осадженні на n-Si органічні нит-

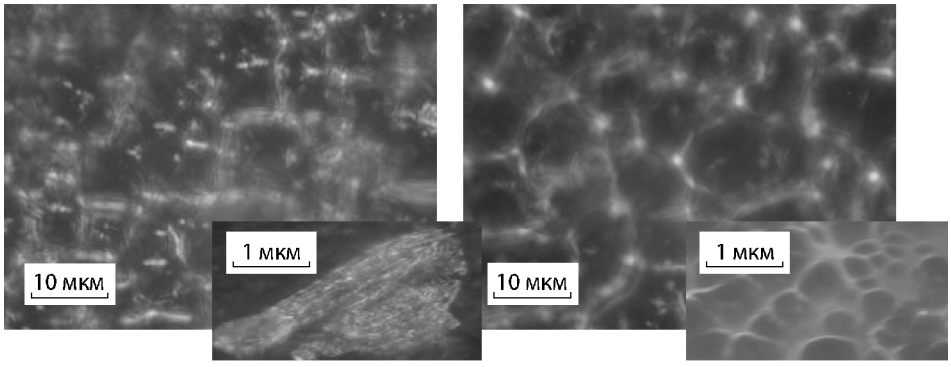


Рис. 1. Морфологія гібридів: *а* — новокаїнамід—n^+—p—p^+-Si з фрагментом органічної нитки; *б* — новокаїнамід—n-Si морфологія з фрагментом іншої морфології

ки (див. рис. 1, *а*), структуровані з менш тонких утворень штрихпунктирного мотиву, крапки знаходяться на відстані 100 нм. Структурованість втрачається, коли товщина органічного шару збільшується. Але зменшення ККД скоріше можна пояснити товстішим покриттям, а не втратою тонкої структури ниток, хоча ці процеси взаємопов'язані.

Після формування органічного шару на фрагменті СЕ спостерігалось незначне зменшення $J_{к.з}$ до 33,07 мА/см^2, $V_{х.х}$ до 0,600 В та більш ніж у два рази фактора заповнення. ККД у цьому випадку становив 6,34 %. Це пов'язано з покриттям контактів шаром органіки та введенням додаткового опору. Після видалення органічного шару з контактів ККД становив 16,66 %, що приблизно на 1 % більше, ніж до обробки. Значення інших параметрів такі: $J_{к.з}$ = 40,56 мА/см^2, $V_{х.х}$ до 0,595 В, а FF = 0,69 %.

Результати вимірювання спектрів фотовідгуку $J_{к.з}$ та фотолюмінесценції $J_{ФЛ}$ на гібдридах, до складу яких належить сонячний елемент, показали збільшення фотовідгуку у видимій області після нанесення органічного шару (рис. 2, криві *1*, *2*). Дані спектральної залежності фотолюмінесценції також свідчили, що зразки з органічним шаром краще випромінюють у короткохвильовій області спектра (рис. 2, криві *3*, *4*).

Проаналізувавши коливальні моди в ІЧ-спектрах відбиття від поверхні гібрида новокаїнамід/СЕ (рис. 3), одержали, що утворюється хімічний зв'язок Si з чотирма функціональними групами. Для аміногрупи хвильові числа ω = 460, 1080 см$^{-1}$ відповідають коливним модам S—N, група NH має коливальну моду при ω = 1520 см$^{-1}$, а група NH_2 — коливальні моди при 1200 см$^{-1}$ і 1600 см$^{-1}$. Амідна група характеризується двома модами при 1560 і 1650 см$^{-1}$. Першу породжено комбінацією коливань NH і CN пептидних груп, а друга належить C=O пептидній групі.

Гідроксильні групи OH мають коливальні моди при ω = 1020 та 3750 см$^{-1}$. Гідрокарбонові CH_2 групи проявляються у коливаннях при ω = 1300 см$^{-1}$ та у діапазоні 2800—2850 см$^{-1}$. Коливальні моди

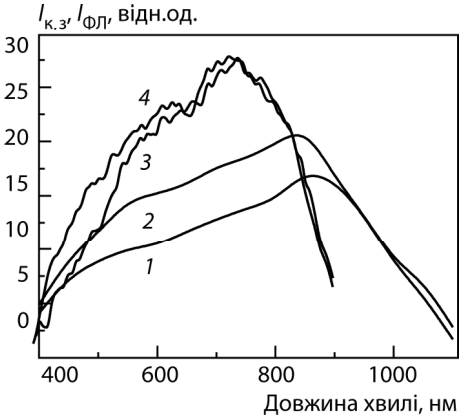


Рис. 2. Спектри фотовідгуку (*1*, *2*) та фотолюмінесценції (*3*, *4*) для гібриду новокаїнамід—n^+—p—p^+-Si: *1*, *3* — сонячний елемент без органічного шару; *2*, *4* — сонячний елемент з органічним шаром

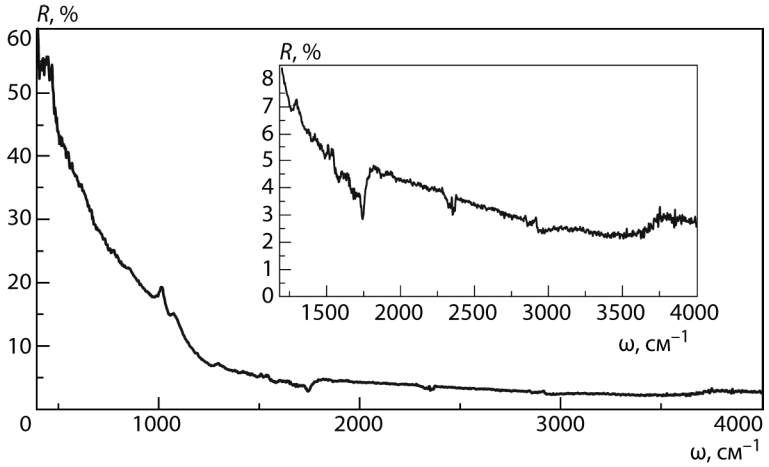


Рис. 3. Спектри ІЧ-відбиття гібриду новокаїнамід—n^+—p—p^+-Si

у діапазоні 2250—2300 см$^{-1}$ характеризують Si—H-зв'язок. На підставі аналізу особливостей ІЧ-спектра, спектрів фотовідгуку, фотолюмінесценції та фотовольтаїчних параметрів можна говорити про функціоналізацію поверхні Si та появу поліпшених, сенсибілізованих властивостей у структурі органіка—Si.

Якщо осадження проводиться на n—Si, то утворюється бар'єрна структура (таблиця) з ККД до 5 %, фотовідгуком в інтервалі 400—1100 нм з $\lambda_{max} = 900$ нм (рис. 4, крива *1*) та фотолюмінесценцією у видимій області з $\lambda_{max} = 440$ нм (рис. 4, крива *2*).

Таким чином, технологічні та фізичні дослідження ще раз підтвердили, що осадження шару лікарських препаратів (у нашому випадку новокаїнаміду) на патерн-поверхню Si призводить до поліпшення ККД сонячних елементів промислового виробництва та формуванню гібридних структур органіка—Si з фотовольтаїчними та люмінесцентними властивостями. Оскільки молекули лікарських препаратів іммобілізуються на Si поверхні, такі структури є цікавими об'єктами для біомедичних досліджень [11, 12].

Фотовольтаїчні параметри гібридів новокаїнамід—*n*-Si залежно від освітленості і морфології поверхні

Освітленість, мВт/см^2	Фотовольтаїчні параметри			
	$J_{к.з}$, мА/см^2	$V_{х.х}$, В	*FF*, %	ККД, %
Морфологію наведено на рис. 1, *б*				
103,4	39,4	0,274	37	3,85
66,2	27,1	0,305	35	4,35
29,6	12,1	0,319	35	4,47
12,4	5,2	0,296	37	4,67
5,2	2,01	0,274	32	3,24
Морфологію наведено на фрагменті рис. 1, *б*				
102,7	23,86	0,161	24	0,91
65,6	18,60	0,158	25	1,16
26,9	9,06	0,152	26	1,31
12,3	3,83	0,112	28	0,96
5,2	0,92	0,068	30	0,36

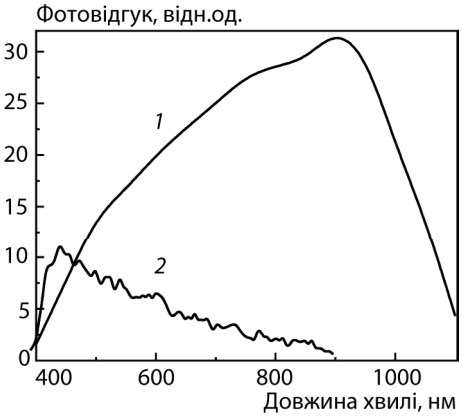


Рис. 4. Спектри фотовідгуку (крива *1*) та фотолюмінесценції (крива *2*) гібриду новокаїнамід—*n*-Si

Дослідження проведено у рамках проекту 1.4.14. «Розроблення і створення низькотемпературних самоорганізованих гібридних гетероструктур для фотоперетворювачів сонячної енергії» Державної цільової науково-технічної програми «Розроблення і створення сенсорних наукоємних продуктів».

E.F. Venger, V.M. Golotyuk, T.Ya. Gorbach, A.I. Panin, P.S. Smertenko

SENSITIZATION AND FUNCTIONALIZATION OF SURFACE AND STRUCTURES OF Si SOLAR CELLS

Increase of efficiency of the commercial solar cell structure approaching 16,66 % in comparison with 15,70 % is realized using chemical deposition in aqueous solution of the medical drug of novocainavide at room temperature. It is shown that the functionalization of *n*-Si-surface permits to create the organic — inorganic hybrid with efficiency up to 5 %, photovoltaic and photoluminescence properties.

Keywords: novocainavide, surface sensitization, surface functionalization, organic-silicon hybrid, solar cell.

1. *Sze S.M.* Physics of semiconductor devices. — New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore, 1981. — 848 p.
2. *Green M.A.* Third generation photovoltaics: Solar cells for 2020 and beyond // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. — 2002. — **14,** 1—2. — P. 65—70.
3. *Goetzberger A., Hebling C., Schook H.W.* Photovoltaic materials, history, status and outlook // Mat. Sciences and Engineering. — 2003. — **R40**. — P. 1—46.
4. *Tao F., Bernasek S.L., Xu Guo-Quin.* Electronic and Structural Factors in Modification and Functionalization of Clean and Passivated Semiconductor Surfaces with Aromatic Systems // Chem. Rev. — 2009. — **109**. — P. 3991—4024.
5. *Organic* layer effect on Si solar cell performance / T.Ya. Gorbach, P.S. Smertenko, S.V. Svechnikov et al. // Thin Solid Films. — 2006. — **511—512**. — P. 494—497.
6. *Gorbach T., Kostylyov V., Smertenko P.* New organic materials for organic-inorganic silicon-based solar cells // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 2011. — **535**. — P. 174—178.
7. *SEM Observation*, Photoconductivity Investigation and I-V Study of Si Structures with Patterned Morphology for Solar Irradiance Detection / T.Ya. Gorbach, P.S. Smertenko, S.V. Svechnikov et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 2002. — **72**. — P. 525—552.
8. *Gunes S., Sariciftci N.S.* Hybrid solar cell // Inorg. Chem. Acta. — 2008. — **361**. — P. 581—585.
9. *Sensitization* of thin-film-silicon by a phtalocyanine as strong organic absorber / C. Kelting, U. Weiler, T. Mayer et al. // Organic Electronics. — 2006. — **7**. — P. 363—368.
10. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. — М.: Новая волна, 2000. — **1**. — 540 с.; **2**. — 608 с.
11. *The biocompatibility* of porous silicon in tissues of eye / S.P. Low, N.H. Voelcker, Canham et al. // Biomaterials. — 2009. — **15**, N 30. — P. 2873—2880.
12. *Generation* of reactive oxygen species from porous silicon microparticles in cell culture medium / S.P. Low, K.A. Williams, Canham et al. // J. Biomed. Mater. Res. — 2010. — **A93**. — P. 1124—113.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України
Проспект Науки, 41
03028 Київ

Отримано 20.03.2012