

## Влияние нанонаполненных полимерных покрытий на радиационную стойкость кристаллов кремния, используемых в солнечной энергетике

Л.П. Стебленко<sup>1</sup>, А.А. Подолян<sup>1</sup>, Л.Н. Яценко<sup>2</sup>, А.Н. Курилюк<sup>1</sup>, Ю.Л. Кобзарь<sup>1</sup>, Л.А. Воронцова<sup>2</sup>,  
Д.В. Калининченко<sup>1</sup>, А.Н. Крит<sup>2</sup>, С.Н. Науменко

<sup>1</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, кафедра физики металлов, ул. Владимирская, 64/13, 01601 Киев, Украина

<sup>2</sup> Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, 02160 Киев, Украина

<sup>3</sup> Учебно-научный центр «Физико-химическое материаловедение» Киевского национального университета имени Тараса Шевченко и НАН Украины, 01601 Киев, Украина

(Получено 30.03.2016; опубликовано online 21.06.2016)

В работе исследуются изменения в кинетике спада фото-ЭДС, обусловленные воздействием низкоэнергетического ( $W = 8$  кэВ) рентгеновского излучения на структуры «солнечный» кремний - нанонаполненное полимерное покрытие. Показано, что радиационно-стимулированная деградация кратковременной и долговременной компонент спада, которые связаны, соответственно, со временем жизни носителей на поверхности кристаллов «солнечного» кремния и в его приповерхностных слоях отсутствует в кристаллах «солнечного» кремния с покрытиями, имеющими содержание наполнителя (полисилоксановые частицы) в количестве 0,5 мас. %. Установлено, что при содержании наполнителя в покрытии 0,001 и 1,0 мас. % наблюдается эффект существенной потери радиационной стойкости кристаллов «солнечного» кремния.

**Ключевые слова:** Кремний, Рентгеновское излучение, Фото-ЭДС, Полимерное покрытие, Нанонаполнитель (полисилоксановые частицы).

DOI: [10.21272/jnep.8\(2\).02054](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02054)

PACS numbers: 61.72.Bb, 61.72.Cc, 61.72.Dd, 61.72.Hh, 66.30.Dn

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кремний доминирует в солнечной энергетике, поскольку эффективные способы производства солнечных элементов (СЭ) из него хорошо известны [1-3]. В то же время для того, чтобы кремниевые солнечные элементы оставались конкурентоспособными, требуются поиски способов повышения их длительной стабильности.

Как известно, одной из основных функциональных характеристик СЭ является время жизни носителей. Известно также, что концентрация рекомбинационных центров, определяющих время жизни носителей, может изменяться вследствие влияния многих факторов. Перераспределение имеющихся в кристалле Si рекомбинационных центров, влияющих на время жизни носителей, может быть обусловлено не только определенными обработками (химическими, радиационными, магнитными), но и такими процессами как геттерирование и адсорбция примесей поверхностью, а также нанесение различных покрытий на поверхность. Перечисленные обработки и упомянутые процессы непосредственно связаны со стабильностью работы СЭ.

Следует отметить, что различные антиотражающие (просветляющие) пленки, которые наносятся на фронтальную поверхность солнечных элементов с целью повышения их КПД, одновременно могут выполнять функцию высококачественного защитного и пассивирующего покрытия [4], нивелируя тем самым деградирующее влияние агрессивного внешнего воздействия.

В качестве антиотражающих (просветляющих) покрытий для СЭ на основе кремния предлагались

такие материалы как  $MgF_2$ ,  $ZnS$ ,  $SiO$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SiN_x$ : H и другие. В работе [5] показана возможность использования в этих целях алмазоподобных углеродных пленок (АППУ). Как отмечается в [5], эффективное антиотражающее покрытие для солнечных фотоэлементов можно получить, изменяя парциальное давление смеси газов ( $CH_4$ :  $H_2$ :  $N_2$ ) в реакционной камере. Этот способ осаждения пленок АППУ, по мнению авторов [5], может служить эффективным источником водорода для объемной пассивации солнечных элементов на основе кремния.

Одной из актуальных проблем в современной солнечной энергетике является проблема повышения стойкости кремниевых полупроводниковых приборов к действию радиации. Явления, связанные с деградацией функциональных параметров приборов, изготовленных на основе кристаллов «солнечного» кремния, могут протекать при облучении приборов как с надпороговыми, так и с допороговыми энергиями. Последний случай наиболее интересен, поскольку практически не изучен, но важен для понимания природы деградационных процессов при низкоэнергетических радиационных воздействиях.

Наличие пробелов, связанных с изучением влияния радиации на время жизни носителей в СЭ, указывает на актуальность данной проблематики и необходимость накопления экспериментальной информации по способам (возможностям) предотвращения деградации электрофизических параметров СЭ при их функционировании в условиях радиационного воздействия. В связи с этим, цель настоящей работы состояла в исследовании возможностей оптимального

сочетания пассивирующего нанонаполненного полимерного покрытия и низкоэнергетического рентгеновского влияния, при котором деградация электрофизических параметров, определяющих фото-ЭДС в базовых для СЭ кристаллах s-Si, нивелируется.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались кристаллы s-Si, легированные бором до удельного сопротивления 5 Ом·см, которые имели кристаллографическую ориентацию поверхности {100}. На поверхность образцов s-Si были нанесены покрытия на основе эпоксиуретановых полимеров как ненаполненных (ЭУ), так и нанонаполненных (нЭУ).

Синтез ненаполненного эпоксиуретанового олигомера (ЭУО) проводили через стадию получения фторполимера на основе толуиленидицианата (2,4-2,6 ТДИ) и полиоксипропиленгликоля (ПОПГ ММ 1052) с дальнейшим добавлением оксидного олигомера ЭД-20. Синтез неорганической составляющей (наполнителя) проводили по реакции гидролиз-конденсация тетраэтоксисилана (ТЭОС) [6]. По данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей размер полученных полисилоксановых частиц (ПСЧ) составлял 5÷80 нм.

Введение нанонаполнителя в ЭУО осуществляли через ПОПГ, в который SiO<sub>2</sub>-частицы (ПСЧ) вводили двумя способами: синтезируя нано-SiO<sub>2</sub> непосредственно в среде ПОПГ (нЭУО-1), и вводя в ПОПГ уже сформированный золь SiO<sub>2</sub> (нЭУО-2). Содержание ПСЧ в I-м и II-м способах в пересчете на SiO<sub>2</sub> составляло 0,001, 0,5 и 1,0 мас. %.

Исследования, проведенные с помощью ИК-спектроскопии показали, что при I-м способе (in situ) в нПОПГ формируются ПСЧ, связанные с ПОПГ как водородными, так и ковалентными связями. Во II-м способе сформированные ПСЧ равномерно распределены в ПОПГ и связаны с ним только водородными связями.

Эпоксиуретановые полимеры (ЭУ) получали при смешении ЭУО с отвердителем, взятом в определенном соотношении. В качестве отвердителя использовали изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА), а ускорителя отверждения – 2,4,6- трис- (N, N – диметиламинометил)фенол (УП-606/2). Сформированные I-м и II-м способами нанонаполненные ЭУ композиции обозначены нЭУ-1 и нЭУ-2. Толщина покрытий, наносимых на поверхность s-Si, составляла 20 мкм.

Используемое в работе рентгеновское излучение было низкоэнергетическим (энергия CuK<sub>α</sub> линии составляла W = 8 кэВ) и малодозовым (D = 0,3 · 10<sup>2</sup> Гр). Откликом на рентгеновскую обработку (РО) структур «s-Si+нЭУ-1», «s-Si+нЭУ-2», «s-Si+ЭУ» служили кратковременная (τ<sub>1</sub>) и долговременная (τ<sub>2</sub>) компоненты спада фото-ЭДС. Кинетика спада фото-ЭДС изучалась при использовании конденсаторного метода [7].

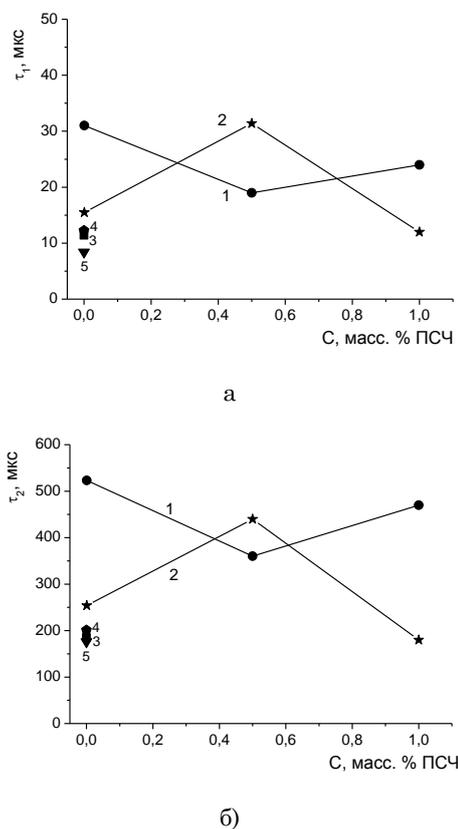
## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании роли радиационной обработки в изменении электрофизических характеристик структур «s-Si + нанонаполненное полимерное по-

крытие» были получены результаты, анализ которых позволил установить определенные закономерности.

1. Время жизни носителей на поверхности и в приповерхностной области кристаллов s-Si, характеризующее, соответственно, параметрами τ<sub>1</sub> и τ<sub>2</sub>, при нанесении на поверхность s-Si покрытий нЭУ-1 было больше времени жизни носителей, измеряемого для случая структуры «s-Si + полимерное покрытие без наполнителя (s-Si + ЭУ)», а также для случая s-Si без покрытия (см. рис. 1). При этом максимальное отличие наблюдалось для структур с содержанием ПСЧ в покрытиях 0,001 и 1,0 мас. %, а минимальным отличием характеризовались структуры, содержащие ПСЧ в количестве 0,5 мас. %.

2. Характер зависимости параметров τ<sub>1</sub> и τ<sub>2</sub> от количества ПСЧ, содержащихся в покрытиях нЭУ-1, после рентгеновского воздействия был диаметрально противоположен характеру изменения указанной зависимости в аналогичных структурах, не подвергавшихся РО (рис. 1). Аналогичные тенденции как до, так и после рентгеновской обработки наблюдались при нанесении на поверхность s-Si покрытий нЭУ-2.



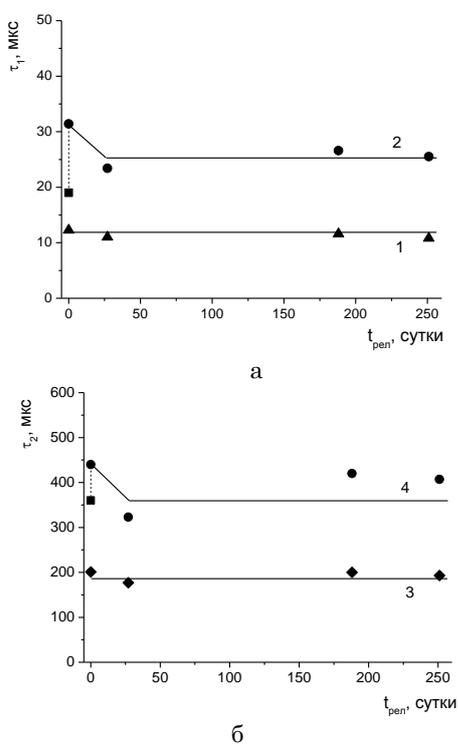
**Рис. 1** – Зависимости кратковременной (τ<sub>1</sub>) (а) и долговременной (τ<sub>2</sub>) (б) компонент спада фото-ЭДС от содержания ПСЧ в эпоксиуретановой матрице, измеренные в исследуемых структурах: контрольные (исходные) структуры «s-Si + нЭУ-1» (1); структуры «s-Si + нЭУ-1», прошедшие рентгеновскую обработку (2); структура «s-Si + ЭУ» (3); структура «s-Si + ЭУ», которая прошла рентгеновскую обработку (4); образцы s-Si без полимерных покрытий (5)

При минимальном (0,001 мас. %) и максимальном (1,0 мас. %) содержании ПСЧ в покрытиях нЭУ-1 и нЭУ-2 значение параметров τ<sub>1</sub> и τ<sub>2</sub> в исследуемых

структурах сразу после РО уменьшались по сравнению со структурами, которые не подвергались РО. В отдельных случаях эти параметры приближались к значениям, присущим образцам без покрытий. В то же время при содержании в исследуемой структуре ПСЧ в количестве 0,5 мас. % имело место радиационно-стимулированное увеличение параметров  $\tau_1$  и  $\tau_2$ .

3. Характер релаксационных зависимостей структур «s-Si + ЭУ», «s-Si + нЭУ-1» и «s-Si + нЭУ-2», фиксируемых в течение длительного времени (~ 250 суток) после завершения РО, указывает на то, что параметры  $\tau_1$  и  $\tau_2$  в структурах с покрытиями нЭУ-1 после РО в течение всего времени наблюдения оставались более высокими по сравнению со структурами «s-Si+ЭУ» (рис. 2).

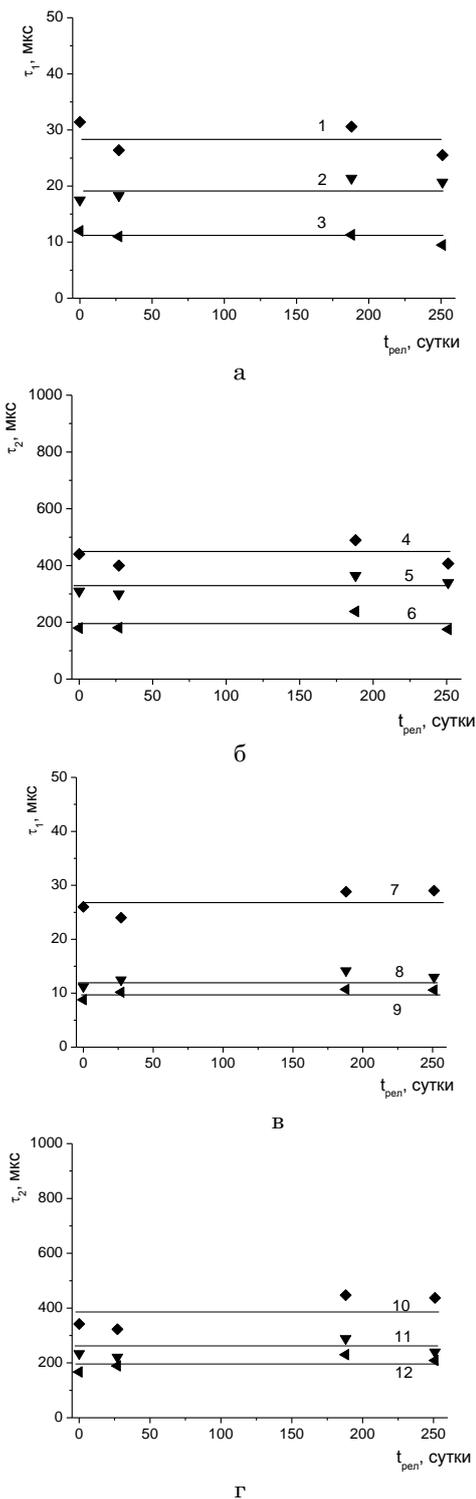
Следует отметить, что в структурах нЭУ-2 данная закономерность проявлялась менее ярко, а в отдельных случаях наблюдалось ее нивелирование.



**Рис. 2** – Изменение параметров  $\tau_1$  (а, б) и  $\tau_2$  (в, г) в структурах нЭУ-1 в зависимости от времени, прошедшего после завершения рентгеновской обработки: структуры «s-Si + ЭУ» (1, 3); структуры «s-Si + нЭУ-1», содержащие 0,5 мас. % ПСЧ (2, 4); ■ – структуры «s-Si + нЭУ-1», не подвергавшиеся рентгеновскому воздействию

4. Зависимости, представленные на рис. 3, позволили нам провести анализ полученных в работе результатов с точки зрения роли наполненных полимеров как пассивирующих покрытий, и, соответственно, с точки зрения уменьшения рекомбинационных потерь, связанных с действием радиации. Проводился сравнительный анализ ненаполненных и нанонаполненных ЭУ покрытий. Этот анализ дал возможность сделать следующее заключение.

Влияние РО на величину  $\tau_1$  и  $\tau_2$  проявлялось для нЭУ покрытий при содержании ПСЧ 0,5 мас. % более ярко по сравнению с нЭУ при содержании ПСЧ



**Рис. 3** – Релаксационные зависимости параметров  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , фиксируемые в структурах «s-Si + нЭУ-1» (а, б) и в структурах «s-Si + нЭУ-2» (в, г) после завершения рентгеновской обработки: – структуры «s-Si + нЭУ-1», содержащие 0,5 мас. % ПСЧ (1, 4); структуры «s-Si + нЭУ-1», содержащие 0,001 мас. % ПСЧ (2, 5); структуры «s-Si + нЭУ-1», содержащие 1,0 мас. % ПСЧ (3, 6); структуры «s-Si + нЭУ-2», содержащие 0,5 мас. % ПСЧ (7, 10); структуры «s-Si + нЭУ-2», содержащие 0,001 мас. % ПСЧ (8, 11); структуры «s-Si + нЭУ-2», содержащие 1 мас. % ПСЧ (9, 12).

0,001 і 1,0 мас. %. Таким образом, было установлено, что при воздействии рентгеновских лучей наилучшими пассивирующими функциями обладают покрытия нЭУ-1 и нЭУ-2, содержащие полисилоксановые частицы в количестве 0,5 мас. %. Иными словами, указанные покрытия обеспечивают наибольшую радиационную стойкость кристаллов s-Si. Характерно, что в случае покрытий нЭУ-2, содержащих ПСЧ 0,001 и 1,0 мас. %, величина радиационностимулированного эффекта изменения параметров  $\tau_1$  и  $\tau_2$  была практически одинаковой.

Проведенные нами ранее исследования [8] зафиксировали, что РО кристаллов s-Si, не имеющих на поверхности полимерных покрытий, приводит к существенному уменьшению параметров  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Кратковременная компонента спада фото-ЭДС ( $\tau_1$ ) уменьшалась  $\sim$  в 6 раз, а долговременная компонента ( $\tau_2$ )  $\sim$  в 8 раз. Изменения в кинетике спада фото-ЭДС, которые мы наблюдали в кристаллах s-Si после рентгеновского воздействия, были связаны с влиянием двух факторов – изменением зарядового состояния поверхности и приповерхностных слоев, а также с эволюцией поверхностной субструктуры [8]. Эти факторы влияния появились вследствие стимулированного действием X-лучей разрыва напряженных Si-Si связей и вследствие формирования на поверхности слоя окисла, дополнительного по отношению к естественному окислу. Как видно из представленных в настоящей работе результатов, нанесение на поверхность кристаллов s-Si определенных полимерных покрытий устраняет влияние указанных факторов за счет пассивации поверхности и в случае отдельных наноконпозиций нивелирует деградацион-

ные явления, протекающие в кристаллах s-Si под влиянием рентгеновского облучения. Отличие в характере пассивирующих функций, проявляющееся в покрытиях с различным содержанием нанонаполнителя (ПСЧ), может быть связано как с различием в структурных особенностях наноконпозиций, так и с различной степенью их деструкции под влиянием РО. Не исключено, что специфика структуры и особенности деструкции нанонаполненных полимеров оказывают влияние на адгезионные характеристики покрытий и, соответственно, обуславливают их способность к эффективной пассивации поверхности. Указанные особенности требуют дополнительных исследований, которые запланированы на будущее.

## 5. ВЫВОДЫ

Проведенный в работе поиск возможностей оптимального сочетания пассивирующего нанонаполненного эпоксиуретанового покрытия и низкоэнергетического рентгеновского излучения, обеспечивающего минимальную деградацию функциональных характеристик солнечных элементов, изготовленных на основе кристаллов s-Si, показал, что наибольшую радиационную стойкость проявляют покрытия, содержащие в эпоксиуретановой матрице наполнитель (ПСЧ) в количестве 0,5 мас. %. Таким образом, введение в полимерную матрицу 0,5 мас. % ПСЧ предотвращает радиационное повреждение кристаллов s-Si. В то же время при содержании в полимерной матрице 0,001 и 1,0 мас. % ПСЧ наблюдаются достаточно большие рекомбинационные потери.

## Вплив нанонаповнених полімерних покриттів на радіаційну стійкість в кристалах кремнію, що використовуються в сонячній енергетиці

Л.П. Стебленко<sup>1</sup>, А.О. Подолян<sup>1</sup>, Л.М. Яценко<sup>2</sup>, А.М. Курилюк<sup>1</sup>, Ю.Л. Кобзар<sup>1</sup>,  
Л.А. Воронцова<sup>2</sup>, Д.В. Калініченко<sup>1</sup>, О.М. Кріт<sup>3</sup>, С.М. Науменко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,  
кафедра фізики металів, вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

<sup>2</sup> Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
Харківське шосе, 48, 02160 Київ, Україна

<sup>3</sup> Навчально-науковий центр «Фізико-хімічне матеріалознавство»  
Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

В роботі досліджуються зміни в кінетиці спаду фото-ЕРС, зумовлені впливом низькоенергетичного ( $W = 8$  кеВ) рентгенівського випромінювання на структури «сонячний» кремній - нанонаповнене полімерне покриття. Показано, що радіаційно-стимульована деградація короткотривалої та довготривалої компонент спаду, які пов'язані, відповідно, з часом життя носіїв на поверхні кристалів «сонячного» кремнію і в його приповерхневих шарах відсутня в кристалах «сонячного» кремнію з покриттями, що мають вміст наповнювача (полісилоксанові частинки) в кількості 0,5 мас. %. Встановлено, що при вмісті наповнювача в покритті 0,001 і 1,0 мас. % спостерігається ефект істотної втрати радіаційної стійкості кристалів «сонячного» кремнію.

**Ключові слова:** Кремній, Рентгенівське випромінювання, Фото-ЕРС, Полімерне покриття, Нанонаповнювач (полісилоксанові частинки).

## Influence of Nanofilled Polymer Coatings on Radiation Stability in Silicon Crystals Used in Solar Energy

L.P. Steblenko<sup>1</sup>, A.A. Podolyan<sup>1</sup>, L.M. Yashchenko<sup>2</sup>, A.N. Kuryliuk<sup>1</sup>, Yu.L. Kobzar<sup>1</sup>, L.A. Voronzova<sup>2</sup>,  
D.V. Kalinichenko<sup>1</sup>, A.N. Krit<sup>3</sup>, S.N. Naumenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Physics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska St., 01601 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
48, Kharkivske Shose, 02160 Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup> Scientific Research Center "Physicochemical materials"  
Taras Shevchenko National University of Kyiv and NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

This paper investigates the changes in the decay kinetics of photovoltage due to the influence of low-energy ( $W = 8$  keV) X-ray on the structure of the "solar" silicon + nanofilled polymer coatings. It is shown that radiation-stimulated degradation of the short-term and long-term components of decay, which are depended on the carriers' lifetime on the surface and near-surface layers of "solar" silicon (s-Si) crystals accordingly, is absent for s-Si crystals with filler content (polysiloxane particles) in an amount of 0.5 wt. %. It is determined that the essential loss of radiation stability in s-Si crystals is observed when filler content (polysiloxane particles) in an amount of  $C = 0,001$  % and  $C = 1$  %.

**Keywords:** Silicon, X-ray, Photovoltage, Polymer coated, Nanofillers (polysiloxane particles).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B.N. Mukashev, A.A. Betekbaev, D.A. Kalyigulov, A.A. Pavlov, D.M. Skakov. *Semiconductors* **49** No 10, 1375 (2015).
2. G.P. Yarovoy, N.V. Latuhina, A.S. Rogozhin, A.S. Gurtov, S.V. Ivkov, S.I. Minenko. *Izvestiya SNTs RAN* **14**, 521 (2012).
3. Yu.E. Nikolaenko, N.M. Vakiv, S.I. Krukovskiy, V.Yu. Erohov, I.I. Melnik, I.R. Zaverbnyiy. *Tehnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature* **3**, 21 (2001).
4. M.M. Koltun *Optika i metrologiya solnechnykh elementov*. (M.: Nauka: 1985).
5. N.I. Klyui, V.G. Litovchenko, A.N. Lukyanov, L.V. Neselevskaya, A.V. Sarikov, V.G. Dyiskin, U.H. Gaziev, Z.S. Settarova, M.S. Tursunov. *Tech. Phys.* **51** No 5, 654 (2006).
6. L.N. Yaschenko, T.T. Todosiychuk, V.N. Tereschenko, G.V. Todarenko, L.A. Vorontsova. *Polimernyy zhurnal* **34**, 377 (2012).
7. C. Munakata, S. Nishimatsu, N. Honma, K. Yagi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 1451 (1984).
8. L.P. Steblenko, O.O. Korotchenkov, A.O. Podolyan, A.B. Nadtochiy, A.M. Kurilyuk, Yu.L. Kobzar, S.M. Naumenko, O.M. Krit, D. V. Kalinichenko. *Zb. prats IV mizhnar. konf. "Suchasni problemi fiziki kondensovanogo stanu"* 30 (Kyiv: 2015).