

## Влияние нанонаполненных полимерных покрытий и магнитного поля на кинетику спада фото-ЭДС в кристаллах кремния, используемых в солнечной энергетике

Л.П. Стебленко<sup>1</sup>, О.А. Коротченков<sup>1</sup>, А.А. Подолян<sup>1</sup>, Л.Н. Ященко<sup>2</sup>, Д.В. Калиниченко<sup>1</sup>,  
А.Н. Курилюк<sup>1</sup>, Ю.Л. Кобзарь<sup>1</sup>, А.Н. Горбатенко<sup>2</sup>, А.Н. Крит<sup>3</sup>, С.Н. Науменко<sup>1</sup>

<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 08.04.2015; опубликовано online 10.06.2015)

В работе изучено влияние слабого стационарного магнитного поля на кинетику спада фото-ЭДС в кристаллах «солнечного» кремния (solar-Si) с нанонаполненными полимерными покрытиями. Установлены характерные особенности магнитоиндуцированного изменения времени жизни носителей в зависимости от концентрации и способа формирования нанонаполнителей в полимерной матрице.

**Ключевые слова:** Кремний, Магнитное поле, Фото-ЭДС, Структурные дефекты.

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

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы проведен ряд экспериментальных исследований, связанных с изучением влияния магнитного поля на состояние дефектно-примесной структуры и свойства слабомагнитных материалов, которые характеризуются неупорядоченной магнитной структурой (пара- и диамагнетики) [1-6].

Однако, однозначное физическое толкование воздействия магнитного поля на реальную структуру и структурно-зависимые свойства немагнитных монокристаллов до сих пор не найдено. Особенно заметны пробелы в изучении магнитоиндуцированных изменений структуры и физических, в частности электрофизических параметров кремния, который используется в солнечной энергетике (кристаллы solar-Si (s-Si)). Поэтому исследование таких изменений является целесообразным, поскольку они, во-первых, воспроизводят реальные условия функционирования солнечных элементов (СЭ), зачастую работающих при воздействии магнитных полей, а, во-вторых, дают вполне конкретную информацию о взаимодействии носителей заряда (фотоносителей), генерируемых при поглощении электромагнитного излучения (фотонов), со структурными неоднородностями, появление которых обусловлено магнитным воздействием.

Авторами работ [7, 8] при исследовании изменения коэффициента полезного действия (КПД) кремниевых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) после магнитной обработки (МО) стационарным магнитным полем ( $B = 0,2$  Тл,  $t_{MO} = 7$  суток) был предложен механизм выявленных изменений. Согласно этому механизму МО вызывает перестройку исходной структуры точечных дефектов в базовом кремниевом кристалле с образованием метастабильного состояния нового ансамбля комплексов точечных дефектов, который обеспечивает более низкую концентрацию рекомбинационных центров,

идентифицирующихся как глубокие рекомбинационные уровни в запрещенной зоне полупроводника. Как отмечается в [7, 8], снижение концентрации центров рекомбинации обуславливает наблюдаемое после МО возрастание времени жизни неравновесных носителей заряда, и как следствие, вызывает повышение КПД ФЭП. Перераспределение рекомбинационных центров в кристаллах Si может быть вызвано не только определенными обработками (химическими, радиационными, магнитными), но и такими процессами как геттерирование и адсорбция примесей поверхностью, а также нанесением различных покрытий на поверхность [9, 10]. При этом время жизни носителей исходного материала может вырасти или снизиться – наблюдаются оба эффекта. В работах [11, 12] показано, что нанесение на поверхность кристаллов solar-Si полимерного эпоксиуретанового покрытия и длительная ( $t_{MO} = 200$  суток) МО вызывает увеличение времени жизни носителей заряда, и, таким образом, в перспективе данные факторы могут способствовать повышению КПД СЭ.

Одним из способов создания новых материалов с уникальным комплексом свойств является синтез нанонаполненных полимеров. Введение в полимерную матрицу нанонаполнителей позволяет создавать нанокompозиты с улучшенным уровнем параметров, присущих полимерам. Важной задачей является выяснение влияния нанонаполненных эпоксиуретановых покрытий, полученных различными способами, на электрофизические характеристики кристаллов solar-Si.

Цель работы состояла в определении изменений в кинетике спада фото-ЭДС в кристаллах solar-Si с нанонаполненными (кремнийсодержащими) эпоксиуретановыми покрытиями в условиях магнитного воздействия.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались кристаллы s-Si, легированные бором с удельным сопротивлением 5 Ом·см, которые имели кристаллографическую ориентацию {100}. На поверхность образцов s-Si были нанесены покрытия из нанонаполненных эпоксиуретановых полимеров. Синтез неорганического наполнителя проводили золь-гель методом по реакции гидролиз-конденсация тетраэтоксисилана (ТЭОС) [13].

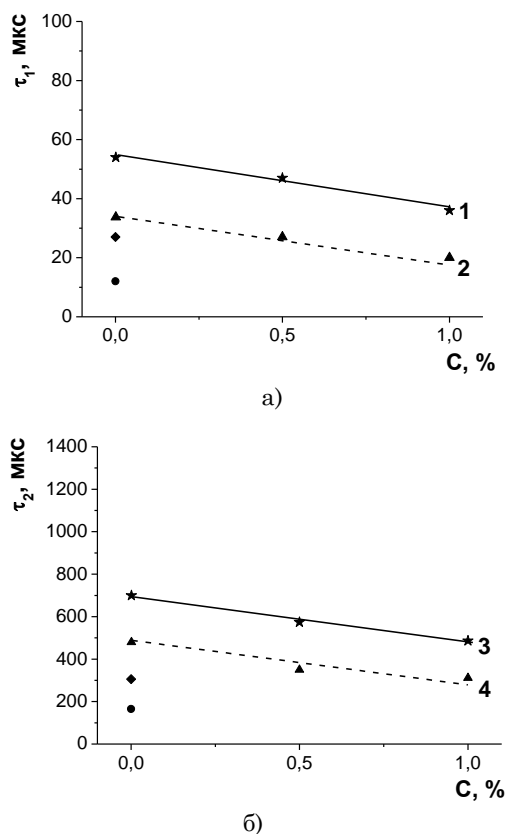
Формирование нанонаполненных эпоксиуретановых полимеров (нЭУ) осуществляли двумя способами: I) синтезируя полисилоксановые частицы (ПСЧ) непосредственно в среде полиоксипропиленгликоля (ПОПГ); II) вводя в ПОПГ уже сформированный золь и распределяя его с помощью ультразвукового диспергирования. По данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей размер полученных ПСЧ составлял 5÷80 нм. Формируемые в I-м и во II-м способах нанонаполненные полимерные покрытия для краткости были обозначены нЭУ-1 и нЭУ-2.

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. Используемые в I-м и II-м способах концентрации наполнителя в пересчете на массовые% составляли величину  $C_1 = 0,001\%$ ,  $C_2 = 0,5\%$  и  $C_3 = 1\%$ . Толщина покрытий, полученных I-м и II-м способами и наносимых на поверхность s-Si, составляла 20 мкм.

Магнитная обработка образцов s-Si с полимерными нанокompозитными покрытиями заключалась в выдержке исследуемых образцов в слабом стационарном магнитном поле с индукцией  $B = 0,17$  Тл в течение  $t_{mo} = 21$  суток. По кинетическим зависимостям спада фото-ЭДС определялись две компоненты спада – кратковременная ( $\tau_1$ ) и долговременная ( $\tau_2$ ). Эти компоненты определялись перед началом и сразу после завершения магнитной обработки. Спад фото-ЭДС измерялся с помощью конденсаторного метода [14]. Для возбуждения фото-ЭДС в кристаллах s-Si использовался лазерный фотодиод с длиной волны 650 нм. Длительность импульсов, которые возбуждали фото-ЭДС составляла 14 мкс.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, представленные на рис. 1 указывают на то, что нанесение на поверхность s-Si покрытий из нанонаполненных эпоксиуретановых полимеров нЭУ-1 (полученных I-м способом золь-гель метода) при всех концентрациях наполнителя приводит к возрастанию кратковременной ( $\tau_1$ ) и долговременной ( $\tau_2$ ) компонент спада фото-ЭДС по отношению к кристаллам s-Si без покрытия, а также по отношению к кристаллам s-Si, на которые было нанесено полимерное покрытие без наполнителя. При этом с увеличением содержания наполнителя, введенного в полимерную матрицу, время жизни носителей  $\tau_1$  и  $\tau_2$  уменьшается.



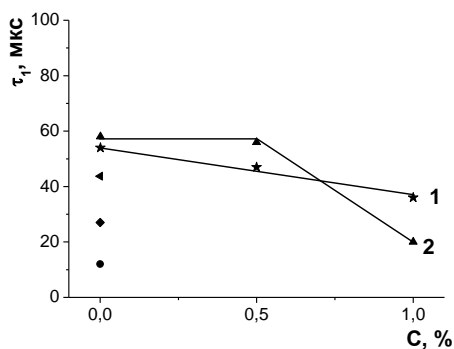
**Рис. 1** – Зависимость кратковременной (а) и долговременной (б) компонент спада фото-ЭДС в кристаллах s-Si с нанокompозитным эпоксиуретановым покрытием нЭУ-1 (1, 3) и нЭУ-2 (2, 4) от концентрации кремнийсодержащего наполнителя. Образцы s-Si:

- – без покрытий;
- ◆ – с ЭУ покрытием без наполнителя

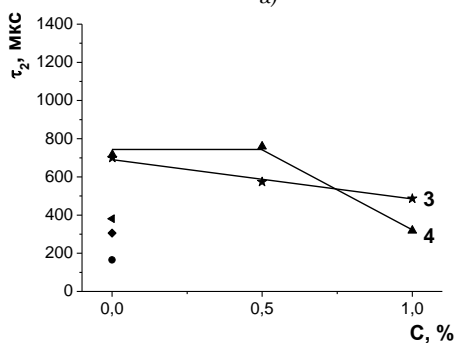
В случае нанесения на поверхность s-Si покрытий нЭУ-2 (зависимости 2, 4 на рис. 1), эффект, связанный с возрастанием времени жизни носителей, является менее существенным по сравнению с кристаллами s-Si с покрытиями нЭУ-1. Не исключено, что наблюдаемое в образцах s-Si с нанокompозитными покрытиями возрастание времени жизни носителей на поверхности, которое характеризуется параметром  $\tau_1$ , и увеличение времени жизни в приповерхностной области, которое соотносится с параметром  $\tau_2$ , обусловлено пассивирующей ролью покрытия. Действительно, если учесть, что в образцах s-Si на поверхности и в приповерхностной области (в области интерфейса s-Si-SiO<sub>2</sub>) существует большое количество разорванных связей, выступающих в роли центров рекомбинации, то наличие покрытия уменьшает количество разорванных связей и, соответственно, вызывает увеличение времени жизни носителей. При выяснении механизмов, лежащих в основе выявленных эффектов, следует обратить внимание еще на одно обстоятельство. Во II-ом способе создания нанокompозитных покрытий формируется структура, в которой, в отличие от I-го способа, отсутствует химическое взаимодействие наполнителя (полисилоксановых частиц) с эпоксиуретаном [13, 15]. В связи с этим можно предположить, что наличие только физического взаимодействия ПСЧ с

органической матрицей уменьшает пассивирующую функцию покрытия. На наш взгляд, не исключено, что степень пассивации определяется также адгезионной прочностью наполненных эпоксиуретанов (нЭУ). Аппроксимируя результаты исследований, представленных в [15], на наши экспериментальные результаты можно сделать следующие предположения. Более высокая адгезионная прочность нЭУ-1 по сравнению с нЭУ-2 приводит к тому, что их пассивирующая функция выражена более существенно. Последнее обуславливает более высокие значения времени жизни носителей в кристаллах s-Si при наличии на их поверхности покрытий нЭУ-1 по сравнению с временем жизни в кристаллах s-Si при наличии на их поверхности покрытий нЭУ-2. Снижение же времени жизни носителей при увеличении содержания наполнителя в нЭУ-1 от 0,001 % до 1 % хорошо коррелирует с установленным в [15] ухудшением адгезионной прочности покрытий при концентрации ПСЧ 1 %.

Наши исследования выявили отличия в характере изменения времени жизни в кристаллах s-Si с нанокompозитными покрытиями нЭУ-1, подвергавшимся магнитной обработке и в кристаллах s-Si с покрытиями нЭУ-1, которые не проходили МО (рис. 2).



а)



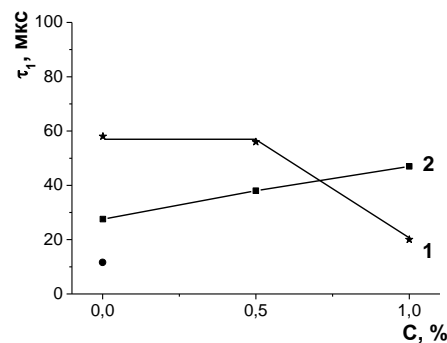
б)

**Рис. 2** – Зависимость кратковременной (а) и долговременной (б) компонент спада фото-ЭДС в контрольных образцах s-Si с покрытием нЭУ-1 (1, 3) и в образцах s-Si с покрытием нЭУ-2 (2, 4) от концентрации кремнийсодержащего наполнителя. Образцы s-Si:

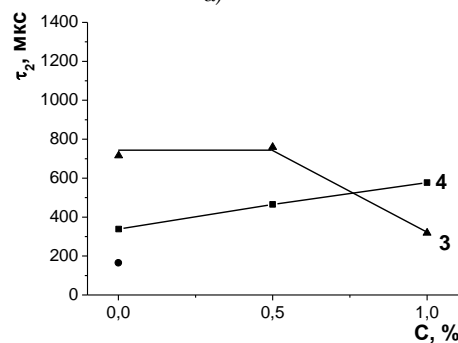
- – без покрытий, не подвергавшиеся МО;
- ◆ – с ЭУ покрытием без наполнителя, не подвергавшиеся МО;
- ◀ – с ЭУ покрытием без наполнителя, прошедшие МО

При этом, как видно из рис. 2, величина и знак эффекта, обусловленного воздействием магнитного

поля, зависит от концентрации кремнийсодержащего наполнителя. При малой концентрации ПСЧ (0,001 %) эффект, связанный с влиянием МО, отсутствует. Увеличение концентрации ПСЧ до 0,5 % вызывает возрастание времени жизни носителей  $\tau_1$  и  $\tau_2$  после МО. В тоже время при концентрации наполнителя 1 % после МО наблюдается уменьшение времени жизни носителей.



а)



б)

**Рис. 3** – Зависимость кратковременной (а) и долговременной (б) компонент спада фото-ЭДС в подвергавшихся магнитной обработке образцах s-Si с покрытием нЭУ-1 (1, 3) и в образцах s-Si с покрытием нЭУ-2 (2, 4) от концентрации кремнийсодержащего наполнителя. Образцы s-Si: ● – без покрытий, не подвергавшиеся МО.

Анализ зависимостей магнитостимулированного изменения в кристаллах s-Si с нанокompозитными покрытиями нЭУ-1 и нЭУ-2, представленных на рис. 3, приводит к следующему выводу. Магнитостимулированные эффекты изменения времени жизни при концентрации ПСЧ 1 % в случае покрытий нЭУ-1 и нЭУ-2 противоположны по знаку.

При концентрациях наполнителя  $C \leq 0,5$  % вызванный магнитным воздействием эффект увеличения времени жизни носителей в кристаллах s-Si с покрытием нЭУ-1 является более существенным, по сравнению с эффектом, наблюдаемым в кристаллах s-Si с покрытием нЭУ-2. В то же время при концентрациях наполнителя  $C = 1$  % времена жизни носителей заряда в кристаллах s-Si с покрытием нЭУ-1 после МО имеют более низкие значения по сравнению со случаем, связанным с нанесением покрытия нЭУ-2. Полученные результаты позволяют предположить, что при содержании наполнителя  $C \leq 0,5$  % концентрация рекомбинационных центров в кристаллах s-Si с покрытиями нЭУ-1, подвергшихся МО, ниже чем в образцах s-Si с покрытиями нЭУ-2. При

содержании наполнителя  $C > 0,5$  % магнитостимулированный эффект изменения времени жизни носителей становится противоположным по знаку. Такая инверсия знака обнаруженного эффекта в зависимости от концентрации наполнителя и от способа его формирования может быть связана как со структурными особенностями синтезированных нанопокрывтий нЭУ-1 и нЭУ-2, так и с их зарядовым состоянием. Исследования, проведенные с помощью метода ИК-спектроскопии [13, 15], позволили выявить, что полисилоксановые частицы, входящие в состав эпоксиуретановой матрицы содержат как Si-O-Si группы, так и силанольные группы SiOH. Как отмечается в [16], группа SiOH может выполнять функции электронной ловушки. Не исключено, что магнитостимулированные изменения кинетики спада фото-ЭДС могут быть связаны с электрофизическими процессами, которые происходят на межфазной границе полимерной матрицы с наполнителем. Можно предположить, что при увеличении количества наполнителя до 1% в покрытии нЭУ-1 увеличивается эффективная поверхность межфазной границы и образуются дополнительные центры захвата носителей, а это, в свою очередь, приводит к уменьшению времени жизни носителей.

При определенных значениях содержания наполнителя ( $C = 1$  %) в покрытии нЭУ-2 его частицы создают агломераты, и, вероятно, в данном случае интегральная поверхность межфазной границы уменьшается. Не исключено, что при этом уменьшается количество ловушек на межфазной границе, и, соответственно, увеличивается время жизни носителей (см. з-сти 2, 4 на рис. 3).

Полученные результаты позволяют заключить, что магнитостимулированные изменения кинетики спада фото-ЭДС, а, следовательно, и изменения времени жизни носителей заряда зависят как от способа формирования нанокompозитного покрытия, наносимого на поверхность s-Si, так и от концентрации наполнителя в покрытии. Эти результаты следует учитывать при разработке рекомендаций, касающихся возможности повышения КПД СЭ за счет влияния двух факторов: 1-й фактор, связан с нанесением на поверхность s-Si нанокompозиционных эпоксиуретановых покрытий с наполнителем; 2-й фактор влияния заключается в магнитной обработке образцов s-Si с нЭУ в слабом ( $B = 0,17$  Тл) стационарном магнитном поле.

### Вплив нанонаповнених полімерних покриттів і магнітного поля на кінетику спаду фото-ЕРС в кристалах кремнію, що використовуються в сонячній енергетиці

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

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,  
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, 01601 Київ, Україна

У роботі вивчено вплив слабого стаціонарного магнітного поля на кінетику спаду фото-ЕРС в кристалах «сонячного» кремнію (solar-Si) з нанонаповненими полімерними покриттями. Встановлено характерні особливості магнітостимульованої зміни часу життя носіїв в залежності від концентрації та способу формування нанонаповнювачів в полімерній матриці.

**Ключові слова:** Кремній, Магнітне поле, Фото-ЕРС, Структурні дефекти.

### The Influence of Nanofilled Polymer Coatings and Magnetic Field on the Decay Kinetics of Photovoltage in Silicon Crystals Used in Solar Energy

L.P. Steblenko<sup>1</sup>, O.A. Korotchenkov<sup>1</sup>, A.A. Podolyan<sup>1</sup>, L.M. Yashchenko<sup>2</sup>, D.V. Kalinichenko<sup>1</sup>,  
A.N. Kuryliuk<sup>1</sup>, Yu.L. Kobzar<sup>1</sup>, A.N. Gorbatenko<sup>2</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 Str., Kyiv, 01601 Ukraine

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

<sup>3</sup> Scientific Research Center "Physicochemical materials",  
Taras Shevchenko National University of Kyiv and NAS of Ukraine, 01601 Kyiv, Ukraine

The influence of a weak stationary magnetic field on the kinetics of photovoltage decay in "solar" silicon crystals (solar-Si) with nanofilled polymer coatings is studied. The characteristic features of magnetostimulated change of carrier lifetime depending on the concentration and the method of forming the nanofillers in the polymer matrix are established.

**Keywords:** Silicon, Magnetic field, Photovoltage, Structural defects.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu.I. Golovin, R.B. Morgunov, *J. Exp. Theor. Phys.* **88**, 332 (1999).
2. R.B. Morgunov, A.A. Baskakov, *Phys. Solid State* **43**, 1700 (2001).
3. E.A. Petrzhik, E.V. Darinskaya, S.A. Erofeeva, M.R. Raukhan, *Phys. Solid State* **45**, 266 (2003).
4. V.A. Makara, L.P. Steblenko, I.V. Pljushhai, A.M. Kurylyuk, *Tr. V Mezhdunar. konf. «Sovremennye dostizheniya v nauke i obrazovanii»* 36 (Netaniya: 2011).
5. V.A. Makara, M.A. Vasilev, L.P. Steblenko, O.V. Koplak, A.N. Kurylyuk, Yu.L. Kobzar, S.N. Naumenko, *Semiconductors* **42**, 1044 (2008).
6. L.P. Steblenko, A.N. Kurylyuk, P.A. Teselko, S.V. Cherepov, O.N. Bylo, Yu.L. Kobzar, S.N. Naumenko, *Metallofizika i Noveyshiye Tekhnol.* **32**, 145 (2010).
7. R.V. Zaytsev, V.R. Kopach, M.V. Kirichenko, A.A. Tkachenko, G.S. Hripunov, *Tehn. Elektrodinamika* **22**, 283 (2010).
8. R.V. Zaytsev, V.R. Kopach, M.V. Kirichenko, G.S. Hripunov, G.V. Lisachuk, *Sposob povysheniya KPD monokristallicheskogo kremnievogo fotoelektricheskogo preobrazovatelya* Patent Ukrainyi №60406, Byul.№12, (2011).
9. A. Farenbuh, R. Byub, *Solnechnyye elementy. Teoriya i eksperiment* (M.: Energoatomizdat: 1987).
10. *Preobrazovanie solnechnoy energii. Voprosy fiziki tverdogo tela* (Pod red. B. Serafina). (M.: Energoizdat: 1982).
11. L.P. Steblenko, A.O. Podolyan, O.O. Korotchenkov, L.M. Yashchenko, S.M. Naumenko, D.V. Kalinichenko, Yu.L. Kobzar, A.M. Kuryliuk, V.M. Kravchenko, *J. Nano-Electron. Phys.* **6** No 4, 04002 (2014).
12. L.P. Steblenko, V.A. Makara, A.A. Podolyan, T.T. Todosiychuk, L.N. Yaschenko, D.V. Kalinichenko, Yu.L. Kobzar, A.N. Kurilyuk, *Sposob povysheniya koeffitsienta poleznogo deystviya solnechnyih elementov* Patent Ukrainyi №106862, Byul.№19, 2014g.
13. L.N. Yaschenko, T.T. Todosiychuk, V.N. Tereschenko, G.V. Todarenko, L.A. Vorontsova, *Polimernyy Zhurnal* **34**, 377 (2012).
14. C. Munakata, S. Nishimatsu, N. Honma, K. Yagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 1451 (1984).
15. V.N. Tereschenko *Sintez, struktura i svoystva polisiloksansoderzhaschih epoksiuretanovyyih nanokompozitov*: avtoref. dis. kand. him. nauk: 02.00.06. (K.: 2013).
16. V.S. Vavilov. *Defekty v kremnyy u na eho poverkhnosty*. (M.: Nauka: 1990).