

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ ТЕКСТУРОВАНИХ ПЛАСТИН КРЕМНІЮ БАГАТОШАРОВИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

Здійснено ефективну функціоналізацію поверхні текстурованих пластин кремнію багатошаровими вуглецевими нанотрубками (нітроген- та кисневмісними) двома методами – із використанням поліетиленіміну та карбодііміду. Щільність нанесення ВНТ на пірамідальну структуру кремнію за допомогою поліетиленіміну є більшою, ніж з карбодіімідом. Отримано вольт-амперну характеристику модифікованого ВНТ і вихідного текстурованого кремнію. Показано, що для модифікованого ВНТ кремнію сила струму зростає при менших, ніж для вихідного текстурованого кремнію, значеннях напруги (40 та 60 мВ відповідно), що свідчить про високу емісію електронів із ВНТ. Таким чином, покриття поверхні текстурованих кремнієвих пластин ВНТ покращує їхню ефективність як елементу фотоелектричного перетворювача.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, монокристали кремнію, функціоналізація, карбодіілід, поліетиленімін, емісія електронів.

Вступ

Глобальні процеси в сучасному світі, зростання промислового виробництва призводять до значного збільшення споживання енергоресурсів і, як наслідок, завдання істотної екологічної шкоди довкіллю. На сьогодні не існує альтернативи розвитку відновлювальної енергетики. Сонячна енергетика являє собою пряме перетворення сонячної радіації в електричну енергію, є екологічно чистою альтернативою наявним джерелам енергії. При цьому зменшуються викиди парникових газів в атмосферу та обсяги споживання корисних копалин (газу, нафти, вугілля тощо). Кременеві монокристалічні фотоелементи є найбільш ефективними – 14–20 % перетворення світла в електричну енергію [1–3]. Функціоналізація поверхні кремнію й подальше її модифікування нанооб'єктами [4], зокрема тривимірними елементами – вуглецевими наноматеріалами, – підвищує «квантову ефективність» перетворювачів – відношення поглинених фотонів до згенерованих електронів [5]. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) та композитні матеріали на їхній основі є перспективними оптоелектронними матеріалами [6–9] завдяки їхній унікальній геометрії, електронним, термічним і механічним характеристикам [5; 10]. Вони демонструють властивості як напівпровідників, так і металів, залежно від хіральності [11]. У сонячних батареях ВНТ широко використовуються як активне покриття для формування електроконтакту з полімерами. Одновимірні структури ВНТ

із високою мобільністю та гарними електронними властивостями дає змогу носіям заряду пересуватися з високою швидкістю, пригнічуючи електронно-діркову рекомбінацію [12–14]. Сонячні елементи, вкриті ВНТ, захоплюють майже весь спектр падаючого світла, що дозволяє підвищити ефективність фотоелектричних перетворювачів, одночасно зменшуючи їхній розмір, вагу й механічну складність.

Метою роботи було дослідити вплив функціоналізації поверхні кременевих пластин вуглецевими нанотрубками на їхні характеристики як елементу фотоелектричного перетворювача.

Матеріали та методи

У роботі було використано монокристалічні кремнієві пластини (ТОВ «Пілар», Україна) і багатошарові вуглецеві нанотрубки – ВНТ (ТМ «Спецмаш», Україна); окиснені багатошарові вуглецеві нанотрубки (ВНТо); азотовмісні

Таблиця 1. Характеристики кремнієвих пластин виробництва «Пілар»

Характеристика	Показники
Кристалічність	Монокристал
Тип провідності	p
Легуючий елемент	B
Орієнтація монокристала	<100>
Концентрація O, ат/см ³	1018
Концентрація C, ат/см ³	1016
Питомий електричний опір, Ом·см	2,5
Довжина сторони пластини, мм	156
Товщина пластини, мкм	180–220

Таблиця 2. Характеристики ВНТ виробництва ТМ «Спецмаш»

Характеристика	Показники
Зовнішній вигляд ВНТ, очищених від мінеральних домішок рідинно-фазним методом	Чорні грудочки, розмір частинок 20–500 мкм; візуально видимі включення відсутні
Насипна густина порошку, $г/дм^3$	5–50
Питома поверхня, $м^2/г$	100–500
Середній зовнішній діаметр індивідуальної ВНТ у складі агломерату, $нм$	10–60
Масовий вміст мінеральних домішок, %	0,1–2,0
Питомий електричний опір порошку, $Ом\cdot см$	0,05–0,20
Температура втрати 5 % маси на повітрі, $^{\circ}C$	≥ 550
Масовий вміст ВНТ у водній суспензії, % мас.	$\leq 6,0$

багатошарові вуглецеві нанотрубки (N-ВНТ). Основні характеристики монокристалічних кремнієвих пластин і вихідних зразків ВНТ наведено в таблицях 1 і 2 відповідно.

Гідроксид натрію – ч.д.а.; ізопропіловий спирт – х.ч.; метасилікат натрію – ч.д.а.; фтористоводнева кислота – х.ч.; нітратна кислота – х.ч.; пероксид водню – х.ч.; поліетиленімін – $M_n = 25000$ Да (Sigma-Aldrich); карбодіімід (1-Циклогексил-3-(2-морфоліноетил)карбодіімід мето-р-толуенсульфонат, Sigma-Aldrich).

Для зменшення відбиття світла монокристалічні кремнієві пластини текстурували або формували пірамідальні структури (рис. 1) послідовною обробкою розчинами: 5 % плавиковою кислотою, лужно-спиртовим розчином метасилікату натрію, 5 % азотною кислотою.

висушуванням із наступною термічною обробкою в інертній атмосфері аргону [16]. Нанесення ВНТ на монокристалічну кремнієву поверхню здійснювали двома методами. Перший полягав у тому, що до текстурованої поверхні кремнієвої пластини, на якій присутні гідроксильні групи, прищеплювали нітрогенвмісні вуглецеві нанотрубки, які у своєму складі містять у тому числі й первинні амінні групи. Для активації гідроксильних груп на поверхні кремнію використовували біфункціональний зшиваючий агент – водорозчинний карбодіімід [17]. Другий метод полягав у тому, що до поверхні кремнію прищеплювали поліетиленімін, при цьому за рахунок електростатичної взаємодії між негативно зарядженою поверхнею кремнію та позитивно зарядженим поліетиленіміном утворю-

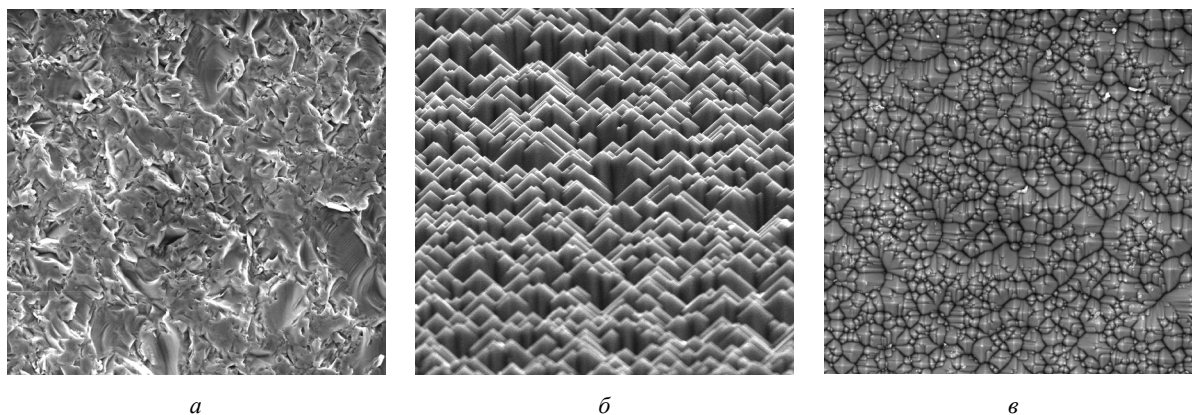


Рис. 1. Мікрофотографії вихідної (а) і текстурованої (б, в) пластини кремнію

Відомі методи модифікування монокристалічної кремнієвої поверхні вуглецевими нанотрубками [15]. Практично в усіх випадках використовують функціоналізовані гетероатомами ВНТ. У нашій роботі вуглецеві нанотрубки функціоналізували введенням оксиген- (ВНТО, окиснювання розчином нітратної кислоти) та нітрогенвмісних (N-ВНТ) груп. Атоми Нітрогену вводили в попередньо окиснені зразки ВНТО просочуванням розчином сечовини,

ються полішари полімеру на поверхні пластини. Після цього на шар поліетиленіміну наносилися окиснені вуглецеві нанотрубки, які містять гідроксильні та карбоксильні групи. За рахунок взаємодії між аміногрупами полімеру та кислотними групами вуглецевих нанотрбок утворювалися амідні зв'язки [11].

Хімічний стан атомів вуглецю, азоту та кисню на поверхні ВНТ вивчали методом РФЕС. РФЕ-спектри знімали на приладі «VG ESCA»,

в якому джерелом рентгенівського випромінювання є алюмінієвий анод Al K α (монохроматор), за кімнатної температури та робочого тиску в камері $2,7 \times 10^{-6}$ Па. Помилка дослідження становила $\pm 0,1$ еВ. Стандартом для визначення енергії зв'язку електронів елементів були 1s-електрони Карбону (284,8 еВ). Дослідження проводили після додаткової обробки ВНТ у вакуумі при 150 °C протягом 1,5 год. Спектри реєстрували за допомогою приєднаного до обладнання комп'ютера, а їхній аналіз здійснювали за допомогою програми «ESXA».

Було визначено структурні характеристики ВНТ: питома поверхня хроматографічним методом за даними низькотемпературної адсорбції азоту [18]; питомий об'єм сорбційних пор за бензолом – ексікаторним методом [19].

Кількісний та якісний аналіз функціональних груп на поверхні модифікованих ВНТ проводили титруванням за Бьомом [20; 21].

Морфологію кремневої поверхні досліджували методом СЕМ із використанням скануючого електронного мікроскопа JSM-6490LV JEOL. Проводили визначення вольт-амперної характеристики вихідного текстурованого кремнію і модифікованого ВНТ. Емісію електронів на отриманих зразках визначали на вольтметрі діодного типу, розміщуючи отриманий зразок як катод. Анодом слугував титановий електрод, розташований на відстані 80 мкм. Емісійні зміни проводили у вакуумі 8–10 мм рт. ст. з площі 10 мм². За поріг емісії брали значення напруженості електричного поля, при якому струм емісії дорівнює 1 мкА.

Результати та обговорення

Визначено характеристики функціоналізованих ВНТ: відносний склад (ат. %) за даними РФЕС, площа питомої поверхні, об'єм сорбційних пор, розподіл функціональних груп (табл. 3).

Як показують дані РФЕС, окиснення азотною кислотою збільшує кількість кисневмісних груп майже вдвічі. Функціоналізація структури ВНТ₀ гетероатомами Нітрогену призводить до зменшення наполовину кисневмісних функціональних груп та появи атомів Нітрогену. Ці результати добре корелюють із даними титрування досліджуваних зразків (табл. 3).

Таблиця 3. Характеристики зразків ВНТ

Зразок	Вміст атомів, ат. %			$S_{\text{шт}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_p, \text{см}^3/\text{г}$	Функціональні групи, мекв/г		
	C1s	O1s	N1s			Карбоксильні	Лактонні	Фенольні
ВНТ	98,8	1,2	–	0,48	145	0,10	0,31	0,03
ВНТ ₀	97,7	2,1	–	0,56	150	0,40	0,41	0,55
N-ВНТ	98,3	1,1	0,6	0,31	145	0,42	0,22	0,09

Було визначено стан атомів Карбону та Нітрогену у вуглецевих нанотрубках методом РФЕС. На рис. 2 представлено C1s РФЕ-спектр для ВНТ₀. Спектр розкладається на шість смуг, що свідчить про наявність шістьох різних станів Карбону в структурі ВНТ (табл. 4).

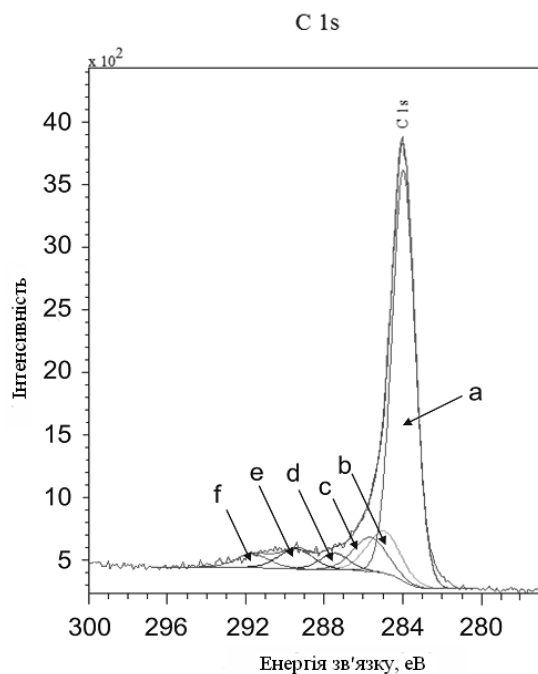


Рис. 2. C_{1s} РФЕ спектр ВНТ₀

Максимальний пік спостерігається при енергії зв'язку при 284,0 еВ, що відноситься до атома Карбону, зв'язаного в структурах типу С=C, С–С та С–Н ароматичних і гетероциклічних сполук, і відповідає графітізованому Карбону в конденсованій ароматичній системі вуглецевої матриці. Його присутність на спектрах досліджуваних зразків свідчить про високий ступінь графітізації вуглецевих кластерів ВНТ. Обробка азотною кислотою призводить до збільшення кількості Оксигену на поверхні ВНТ майже вдвічі та до збільшення вмісту локалізованих sp² структур. Поверхнева концентрація Карбону третього типу (табл. 4 (с)) зростає від 12 до 18,5 ат. %. Вміст груп із С=О зв'язком збільшується від 3 до 7,8 ат. %.

З метою ідентифікації стану Нітрогену в структурі N-ВНТ було проведено їх дослідження методом РФЕС (рис. 3, табл. 5).

Таблиця 4. Енергія зв'язку 1s-електронів та атомні концентрації Карбону (%) зразків ВНТ та його модифікованих форм

Елемент	Групи смуг	$E_{зв}, eV$	ВНТ	ВНТо	Н-ВНТ
			C, %	C, %	C, %
C1s	a	284,0	71,0	69,6	72,2
	b	285,0	8,8	10,4	2,3
	c	285,7	9,8	8,8	12,8
	d	287,5	2,6	3,7	3,7
	e	289,5	4,5	4,9	5,3
	f	291,7	3,1	3,4	3,7

Примітка. a – делокалізовані ароматичні sp^2 структури; b – локалізовані ароматичні sp^2 структури; c – sp^3 Карбон та C–O зв'язки; d – C=O зв'язки; e – карбоксильні та етерні групи; f – л.

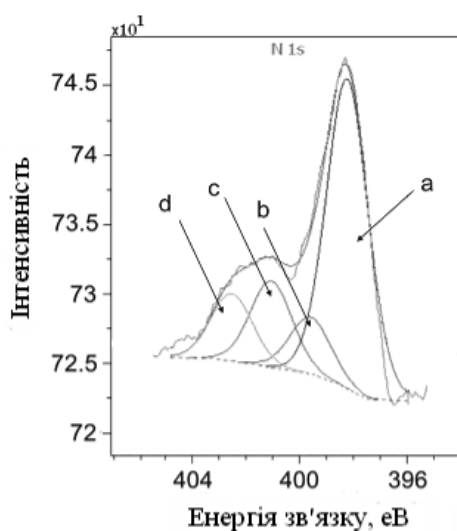
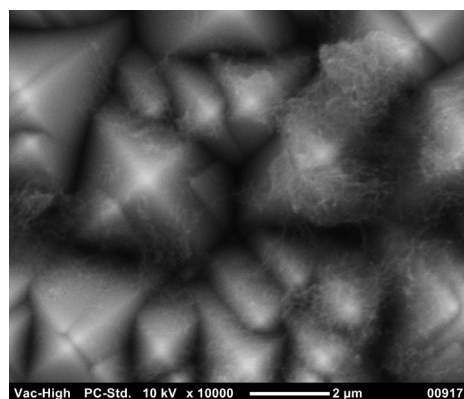


Рис. 3. N1s РФЕ-спектр N-ВНТ

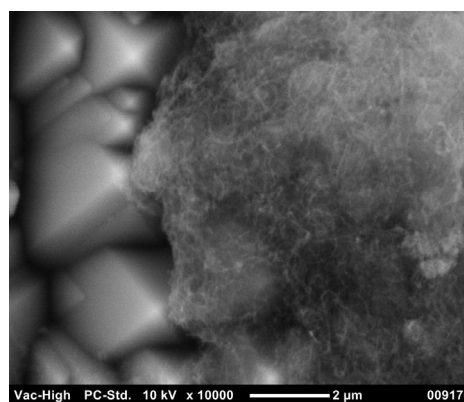
Згідно з отриманими результатами, обробка зразків ВНТо сечовиною з наступним прогріванням в інертній атмосфері приводить до включення 0,6 ат. % Нітрогену в їхню структуру. Незважаючи на те, що переважна кількість атомів Нітрогену розташовані на бокових поверхнях ВНТ, а також уздовж поверхні, 15 % від їх кількості все ж становлять ароматичні структури графенових шарів.

Отримані дані N1s РФЕ-спектра добре узгоджуються з літературними, наведеними в [22; 23], оскільки подібні азотовмісні сполуки отримували під час дослідження азотовмісного активованого вугілля.

Було досліджено морфологію поверхні текстурованих кремнієвих пластинок із нанесеними на неї вуглецевими нанотрубками методом СЕМ (рис. 4). Після аналізу отриманих фотографій видно різницю у використанні двох методів



a



б

Рис. 4. Мікрофотографії поверхні текстурованих монокристалів кремнію модифікованих: N-ВНТ за допомогою карбодііміду (а) та ВНТо за допомогою поліетиленіміну (б)

нанесення ВНТ на пірамідальну структуру кремнієвих пластинок. При застосуванні поліетиленіміну на шарі полімеру за рахунок прогнозованої електростатичної та хімічної взаємодії між амініними групами ПЕІ та кислотними групами ВНТ відбувається осідання ВНТ на шар ПЕІ у вигляді агломератів. При використанні карбодііміду

Таблиця 5. Енергія зв'язку 1s-електронів та атомні концентрації Нітрогену зразка N-ВНТ

Енергія зв'язку, eV	a (398.2)	b (399.4)	c (401.1)	d (403.8)
Атомна концентрація, %	51,6	18,5	15,4	14,5

Примітка. a – гетероатом Нітрогену в гетероциклічних системах; b – Нітроген у пірольному та піридиновому кільці; c – гетероатом Нітрогену в конденсованих поліароматичних системах; d – піридин-N-оксиди та нітросполуки.

агломерати ВНТ значно менші і нанотрубки фіксуються за рахунок прогнозованої хімічної взаємодії активованої силанольної групи на поверхні кремнію та аміної групи N-ВНТ.

Було досліджено вольт-амперні характеристики текстурованих і модифікованих ВНТ пластин кремнію (рис. 5).

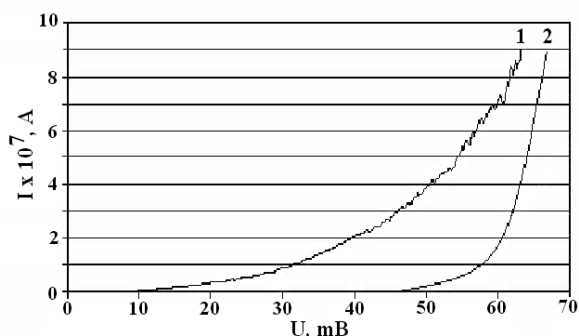


Рис. 5. Вольт-амперна характеристика текстурованого (1) та модифікованого ВНТ кремнію (2)

З отриманих вольт-амперних кривих видно, що для модифікованого вуглецевими нанотрубками кремнію струм починає зростати при напрузі 40 мВ, що свідчить про високу емісію електронів із ВНТ. Для текстурованого кремнію струм з'являється при більшій напрузі – у 60 мВ. Це пов'язано з тим, що концентрація поля відбувається на піках пірамі-

дальної структури, звідки й відбувається емісія електронів.

Висновки

Проведено функціоналізацію вуглецевих нанотрубок гетероатомами Оксигену шляхом їх окиснення в рідкій фазі розчином нітратної кислоти та Нітрогеном шляхом обробки ВНТ розчином сечовини, висушенням і наступним прожарюванням в інертній атмосфері. Охарактеризовано якісний та кількісний склад функціональних азото- і кисневмісних груп на поверхні ВНТ методом РФЕС та титрування за Бьомом. Здійснено ефективну функціоналізацію текстурованих пластин кремнію багат шаровими вуглецевими нанотрубками за допомогою двох методів із використанням поліетиленіміну та карбодііміду. Щільність нанесення ВНТ на пірамідальну структуру за допомогою поліетиленіміну є більшою, ніж з карбодіімідом, що свідчить про агломерацію ВНТ на шарах ПЕІ. Отримано вольт-амперну характеристику модифікованого ВНТ і вихідного текстурованого кремнію, з якої видно, що в модифікованого ВНТ кремнію сила струму зростає при менших, ніж для текстурованого кремнію, значеннях напруги – 40 та 60 мВ відповідно, що є свідченням високої емісії електронів із ВНТ.

Список літератури

1. Bifacial n-type silicon solar cells for upconversion applications / M. Rüdiger, S. Fischer, J. Frank [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2014. – Vol. 128, № 9. – P. 57–68.
2. Impact of solar irradiance intensity and temperature on the performance of compensated crystalline silicon solar cells / Chengquan Xiao, Xuegong Yu, Deren Yang [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2014. – Vol. 128, № 9. – P. 427–434.
3. Effective nanostructured morphologies for efficient hybrid solar cells / V. J. Babu, S. Vempati, S. Sundarajan [et al.] // *Solar Energy*. – 2014. – Vol. 106, № 8. – P. 1–22.
4. Tsakalakos L. Nanostructures for photovoltaics / L. Tsakalakos // *Materials Science and Engineering R*. – 2008. – Vol. 62. – P. 175–189.
5. Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells / H. Zhu, J. Wei, K. Wang [et al.] // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2009. – Vol. 93. – P. 1461–1470.
6. Fabrication of carbon nanotube/silicon nanowire array heterojunctions and their silicon nanowire length dependent photoresponses / Y. Cao, J.-H. He, J.-L. Zhu [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2011. – Vol. 501. – P. 461–465.
7. Carbon Nanotubes and Graphene for Photonic Applications / B. A. Baker, H. Zhang, T.-G. Cha [et al.] // *A volume in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*. – 2013. – P. 241–269. DOI: 10.1533/9780857098627.3.241.
8. Sarker B. K. Near-infrared photoresponse in single-walled carbon nanotube/polymer composite films / B. K. Sarker, M. Arif, S. I. Khondaker // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – P. 1539–1544.
9. Li G. Organic Solar Cells Enhanced by Carbon Nanotubes / G. Li, L. Liu // *Nano Optoelectronic Sensors and Devices*. – 2012. – P. 183–198.
10. Avouris P. Carbon-nanotube photonics and optoelectronics / P. Avouris, M. Freitag, V. Perebeinos // *Nature Photon*. – 2008. – Vol. 2. – P. 341–350.
11. Vertical connection of carbon nanotubes to silicon at room temperature using a chemical route / G. Zou, H. Yang, M. Jain [et al.] // *Carbon*. – 2009. – Vol. 47. – P. 933–937.
12. Carbon nanotube films by filtration for nanotube-silicon heterojunction solar cells / Y. Jia, P. Li, J. Wei [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – Vol. 45. – P. 1401–1405.
13. Effect of surface modification of multi-walled carbon nanotubes on the fabrication and performance of carbon nanotube based counter electrodes for dye-sensitized solar cells / H. J. Choi, J. E. Shin, G.-W. Lee [et al.] // *Current Applied Physics*. – 2010. – Vol. 10. – P. S165–S167.
14. Photovoltaic properties of multi-walled carbon nanotubes deposited on n-doped silicon / A. Arena, N. Donato, G. Saitta [et al.] // *Microelectronics Journal*. – 2008. – Vol. 39. – P. 1659–1662.
15. Chemical functionalization of single-walled carbon nanotube field-effect transistors as switches and sensors / S. Liu, Q. Shen, Y. Cao [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2010. – Vol. 254. – P. 1101–1116.
16. Morphology and adsorption properties of chemically modified MWCNT probed by nitrogen, n-propane and water vapor / A. Toth, K. V. Voitko, O. Bakalinska [et al.] // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50. – P. 577–585.
17. Electron-transfer characteristics of ferrocene attached to single-walled carbon nanotubes (SWCNT) arrays directly anchored to silicon (100) / J. Yu, J. G. Shapter, M. R. Johnston [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 52. – P. 6206–6211.

18. Глевацька К. Розробка ефективних біокаталізаторів на основі активованого вугілля із іммобілізованою каталізою / К. Глевацька, О. Бакалінська, М. Картель // Вісник Львівського університету. – 2010. – Вип. 51. – С. 288–294.
19. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
20. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination / S. L. Goertzen, K. D. Thériault, A. M. Oickle [et al.] // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – P. 1252–1261.
21. Standardization of the Boehm titration. Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant / A. M. Oickle, S. L. Goertzen, K. R. Hopper [et al.] // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – P. 3313–3322.
22. Laszlo K. Analysis of active sites on synthetic carbon surface by various methods / K. Laszlo, K. Josepovits, E. Tombacz // Analytical science. – 2001. – Vol. 17. – P. 1741–1744.
23. Evolution of nitrogen functionalities carbonaceous materials during pyrolysis / J. R. Pels, F. Kapteijn, J. A. Moulijn [et al.] // Carbon. – 1995. – Vol. 33. – P. 1641–1653.

O. Stasiuk, O. Bakalinska, M. Kartel

FUNCTIONALIZATION OF TEXTURED SILICON WAFERS SURFACE WITH MULTILAYER CARBON NANOTUBES

Effective functionalization of the textured silicon wafers surface by multilayer carbon nanotubes (Nitrohen- and Oxygenation containing) by two methods – using polyethyleneimine and carbodiimide was carried out. The density of CNT deposition on silicon pyramid structure using polyethyleneimine is larger than carbodiimide. Current-voltage characteristics of initial textured and modified by carbon nanotubes silicon were obtained. It was shown that CNT modified silicon amperage increases at less than the original textured silicon Voltage (40 and 60 mV, respectively), indicating a high electron emission from carbon nanotubes. Thus, the coating of textured silicon wafers by carbon nanotubes improves their effectiveness as part of the photoelectric converter.

Keywords: carbon nanotubes, monocrystalline silicon wafer, functionalization, carbodiimide, polyethylenimine, electron emission.

Матеріал надійшов 24.12.2014