



УДК 537.312.5;621.383

Т. Я. Горбач, П. С. Смертенко,
член-кореспондент НАН України Є. Ф. Венгер

Функціональність гібридів ароматична сполука — кремній

Досліджено чотири нові гібридні комбінації кремнію з органічною плівкою гетероциклічних ароматичних сполук фармацевтичного походження з функціональними якостями перетворювача сонячної енергії з ККД 8%, фотоприймача та випромінювача. Гібриди сформовані хімічним осадженням при кімнатній температурі в результаті хемосорбції функціональних амінових, амідових, карбоксильних, тіольних, галогенних та фосфорних груп на патерн-поверхню кремнію.

Пошук та дослідження гібридів, таких як органічні, біонеорганічні сполуки, які мають комплексну мультифункціональність, є напрямком, що найбільше дискутується у науковій спільноті і проходить на межі досягнень фізики, хімії, біології, медицини, фармакології. Це виявило нові властивості гібридів і можливості нових використань у молекулярній електроніці, оптоелектроніці, фотовольтаїці, біосенсоріці, клінічній практиці. Для таких гібридів як неорганічний матеріал все частіше використовують кремній з плоскою або поруватою поверхнею, а як органічні матеріали — пігменти, барвники, полімери тощо [1–6].

Нами вперше крім традиційних матеріалів, наприклад пентацену [7], були використані як органічні матеріали лікарські препарати тіамін діфосфат (вітамін В₁), кордарон, новокаїн амід, метамезол sodium (аналгін) і патерн-поверхня Si. Структури сонячних елементів з коефіцієнтом корисної дії (ККД) ≤ 5–7% збільшували його до 15%, а ККД 15–16% — на 1%. Коли ж такі препарати наносилися на Si патерн-поверхню *n*-типу, можна було отримати ККД від 1 до 4% при АМ 1,5. При цьому гібриди формувалися з хімічного розчину при кімнатній температурі [8–10].

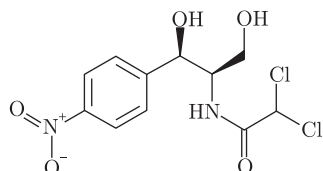
Для нагальності картини та збільшення ККД у цій роботі використані інші лікарські препарати — левометицин, сульфацил натрію, клонідін, цианокобаламін (вітамін В₁₂). Останній може бути віднесений до біоматеріалів, оскільки його протеїновий молекулярний комплекс є основою молекул дезонуклеїнової (ДНК) та рибонуклеїнової (РНК) кислот, а його коринове кільце подібне до порфіринового кільця, яке є у хлорофілі, гемі та цитохромі.

Експериментальна частина. Формування гібридів відбувалось на *n*Si хімічно травлених патерн-поверхнях у вигляді тетрагональних пірамід, які здебільшого використовуються

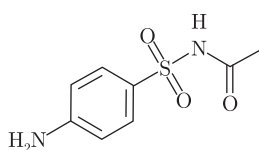
© Т. Я. Горбач, П. С. Смертенко, Є. Ф. Венгер, 2013

у фотовольтаїці [11]. Осадження проводилося при кімнатній температурі з хімічного розчину лікарського препарату. Розчинником були вода та пентахлорфенол C_6Cl_5OH , а також їхня суміш у пропорції 1 : 1. Нижче наведено молекулярні формули речовин, що були осаджені на Si [12].

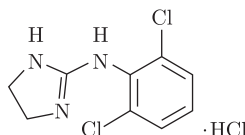
1. Левометицин (ЛМ) [Д(-)-трео-1-паранитрофенол]-2-дихлорацетиламіно-1,3 пропандиол



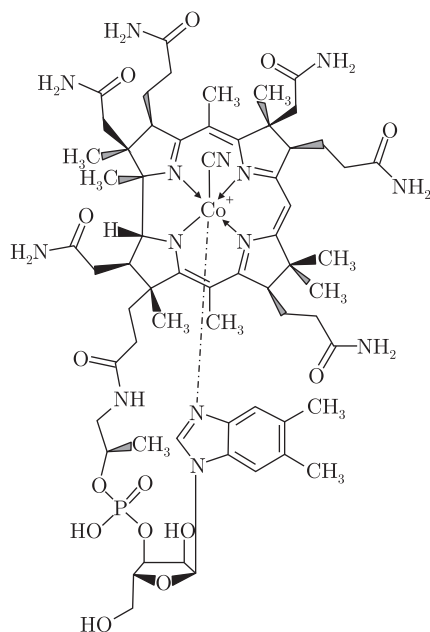
2. Сульфацил натрію (СН) сульфоацетамід гідрохлорид



3. Клонидин гідрохлорид (КЛОН) 2-(2,6-дихлорфеніл аміно) імідазоліна гідрохлорид



4. Цианокобаломін (ЦКА) (вітамін В₁₂) (Co α -[α -(5,6 диметил бензинімідазоліл)-Co β -кобаміцианид



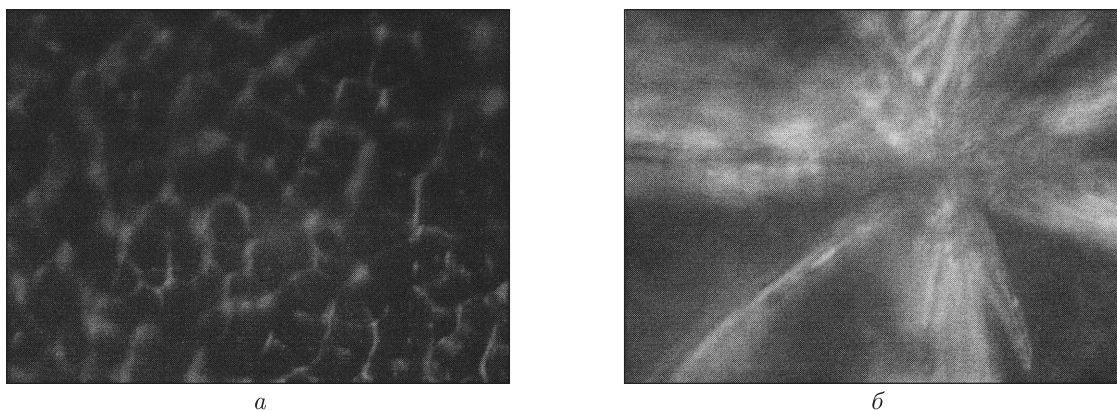


Рис. 1. Оптимальна морфологія гібридів (а) та фрагмент органічної нитки (б)

Зразки Si занурювались у розчин до утворення на їхній поверхні сітки, як результат з'єднання верхівок пірамід органічними нитками. Попередніми дослідженнями така морфологія була визнана оптимальною з точки зору функціональності гібридів і фіксувалась оптичним мікроскопом МП-4 з фотокамерою [9].

Функціональність гібридів визначалася фотовольтаїчними параметрами (ФП) та спектральною характеристикою струму короткого замикання ($I_{\text{кз}}$), інтенсивністю фотолюмінесценції (ФЛ) ($I_{\text{фл}}$) та наявністю функціональних груп на їхніх поверхнях.

ФП вимірювались на автоматизованій установці при стандартних умовах. Струм короткого замикання досліджувався у діапазоні 0,4–1,0 мкм. Для одержання спектрів ФЛ зразки опромінювались азотним лазером ($\lambda = 0,337$ мкм) і реєструвались ФЕП у режимі лічби фотонів. Осаджені органічні групи аналізувались інфрачервоним Фур'є-спектрометром у режимі відбивання світла у діапазоні 400–8000 см^{-1} .

Результати та їх обговорення. Функціональність гібридів виникала, коли на поверхню Si осаджувалися функціональні групи вищезначених сполук, які є гетероциклічними ароматичними вуглеводнями з аміно-амідними, карбоксильними, тіольними, пептидними та іншими групами з утворенням плівки з оптимальною морфологією та товщиною 20–40 нм.

Модифікацію поверхні гібридів від пірамідальної до дендритної як результат функціоналізації ретельно описано в [9] та визначено оптимальну морфологію для досягнення бажаних характеристик. Для більшої наглядності на рис. 1 наводиться фрагмент оптимальної морфології у вигляді сітки, яка формується як результат з'єднання верхівок пірамід органічними нитками, та фрагмент нитки, яка складається з мікрониток, а ті, в свою чергу, з нанониток та нанокрапок.

На рис. 2 наведено спектральні характеристики струму короткого замикання $J_{\text{кз}}$ (рис. 2, а) і інтенсивності фотолюмінесценції $J_{\text{фл}}$ (рис. 2, б). Видно, що для $J_{\text{кз}}$ спектральні характеристики типові для Si структур, за винятком гібрида СН-Si, для якого маємо плато від 650 до 800 нм. Щодо фотолюмінесценції, то для H_2O розчинів КЛОН-Si має три максимуми при 450, 530 та 820 нм (крива 1). При суміші $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$ крива 2 має аналогічні максимуми і зменшення інтенсивності ФЛ. Для ЦКА-Si $\lambda_{\text{max}} = 500, 800$ нм і плече у короткохвильовій області 400 нм.

Як видно з рис. 3, всі чотири гібриди є фотоперетворювачами та мають ККД на рівні 2–7%. При тому найбільший ККД становив 8,5% для гібриду КЛОН-Si, осадженого з суміші $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$.

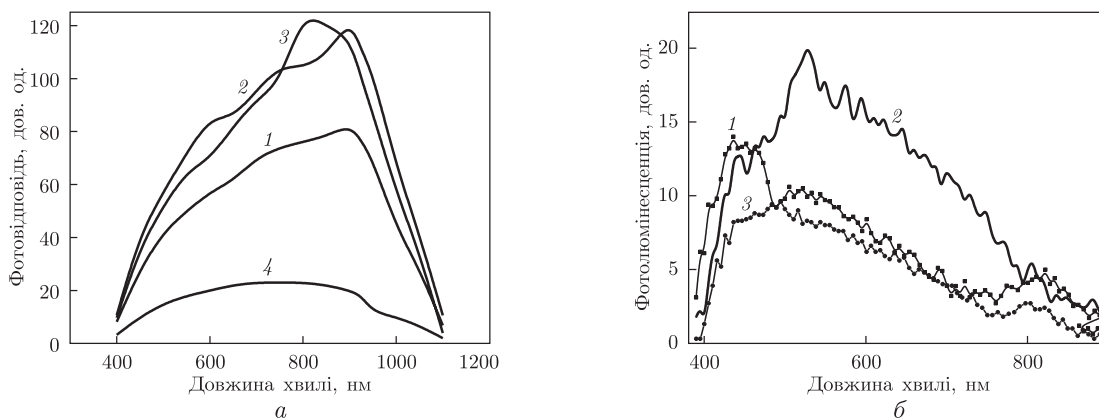


Рис. 2. Спектральні залежності струму короткого замикання (а) (1-3 – КЛОН-Si; 4 – СН-Si; 1-4 – гібриди, осаджені з водного розчину; 2 – з розчину C_6Cl_5OH ; 3 – з суміші $H_2O + C_6Cl_5OH$) та інтенсивності фотолюмінесценції (б) (1-3 – КЛОН-Si; 4 – ЦКА-Si; 1, 2 – гібриди, осаджені з водного розчину; 3 – з суміші $H_2O + C_6Cl_5OH$)

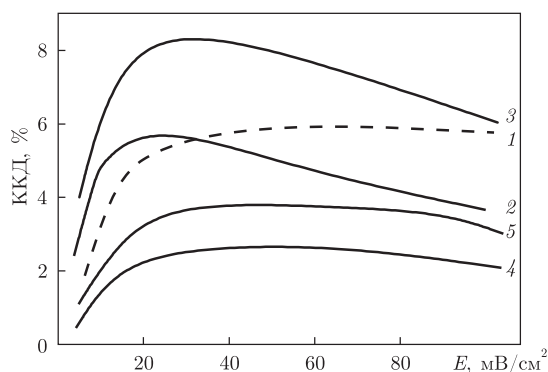


Рис. 3. Залежність ККД від рівня освітлюваності для гібридів: 1-3 – КЛОН-Si; 4 – ЛМ-Si та СН-Si; 5 – ЦКА-Si. Гібриди 1, 4, 5 – гібриди, осаджені з водних розчинів; 2 – з розчину C_6Cl_5OH ; 3 – з суміші $H_2O + C_6Cl_5OH$

Нижче наведено інші фотовольтаїчні параметри: струм короткого замикання $J_{кз}$, напруга холостого ходу $V_{хх}$ та фактор заповнення Φ_3 .

Для АМ-Si

$$J_{кз} = 25,55 \text{ мА/см}^{-3}, V_{хх} = 0,236 \text{ В}, \Phi_3 = 0,33, \text{ ККД} = 1,93\% (2,6\% \text{ при } 63 \text{ мВт/см}^2);$$

для СН-Si

$$J_{кз} = 30,73 \text{ мА/см}^{-3}, V_{хх} = 0,281 \text{ В}, \Phi_3 = 0,27, \text{ ККД} = 2,03\% (2,6\% \text{ при } 63 \text{ мВт/см}^2);$$

для КЛОН-Si (водний розчин)

$$J_{кз} = 36,52 \text{ мА/см}^{-3}, V_{хх} = 0,410 \text{ В}, \Phi_3 = 0,39, \text{ ККД} = 5,78\% (5,97\% \text{ при } 65 \text{ мВт/см}^2);$$

для КЛОН-Si (суміш $H_2O + C_6Cl_5OH$)

$$J_{кз} = 40,21 \text{ мА/см}^{-3}, V_{хх} = 0,438 \text{ В}, \Phi_3 = 0,35, \text{ ККД} = 6,04\% (8,42\% \text{ при } 25 \text{ мВт/см}^2);$$

для ЦКА-Si

$$J_{кз} = 33,44 \text{ мА/см}^{-3}, V_{хх} = 0,255 \text{ В}, \Phi_3 = 0,37, \text{ ККД} = 3,01\% (3,75\% \text{ при } 64 \text{ мВт/см}^2).$$

Аналіз коливальних мод в ГЧ спектрах відбиття від поверхні гібридів показав, що утворюється хімічний зв'язок Si з функціональними групами, які мають у своєму складі нітроген (аміни $NH_{x=0,1,2}$, аміді OCN , цианонітрили (CN) , карбон або гідрокарбон $(CH_{x=1,2,3})$,

окисген (гідроксил OH, пептид CO), галоген (хлорамін), фосфор (OPO(OH)₂). Остання група належить тільки до вітаміну B₁₂. Найбільше коливальних мод показують гібриди КЛОН-Si, утворені сумішшю розчинів H₂O + C₆Cl₅OH та з водного розчину вітаміну B₁₂. Але оскільки з фізичної точки зору використані для утворення гібридів речовини є донорно-акцепторні комплекси, де OH, SH, NH₂, Cl, B₂, CH₃ — донори електронів, NO₂, SO₃, H, COOH — акцептори електронів, а COCH₃, CHCl₂, CH₂NO₂ амфотерні, можна вважати, що на поверхні Si створюються *n*⁻ або *p*⁻ шар, тобто бар'єрна структура. Не виключено, що фостерівський механізм переносу носіїв та енергії [13], а також антенний механізм [14] мають місце у гібридах.

Робота виконана в 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".

1. Gunes S., Sariciftci N. S. Hybrid solar cell // Inorg. Chem. Acta. – 2008. – **361**. – P. 581–585.
2. Goetzberger A., Hebling C., Schook H. W. Photovoltaic materials, history, status and outlook // Material Sci. and Eng. – 2003. – **R40**. – P. 1–46.
3. Buryak J. M. Organometallic chemistry on silicon germanium surfaces // Chemic. Reviews. – 2002. – **102**. – P. 1271–1308.
4. Tao F., Bernasek S. L., Xu G.-Q. Electronic and structural factors in modification and functionalization of clean and passivated semiconductor surfaces with aromatic systems // Ibid. – 2009. – **109**. – P. 3991–4024.
5. Low S. P., Voelcker N. H., Canham L. T., Williams K. A. The biocompatibility of porous silicon in tissues of eye // Biomaterials. – 2009. – **30**, **15**. – P. 2873–2880.
6. Chang X. L. Research and application of targeting nano-drugs // NanoBiomed. Eng. – 2011. – **3**. – P. 73–83.
7. Wisz G., Virt I., Kuzma M. et al. Electrical properties of pentacene films obtained by pulsed laser deposition // Review on Adv. Material Sci. – 2010. – **23**, No 2. – P. 229–233.
8. Gorbach T. Ya., Smertenko P. S., Svechnikov S. V., Kuzma M. Organic layer effect on Si solar cell performance // Thin Solid Films. – 2006. – **511** – **512**. – P. 494–497.
9. Gorbach T., Kostilyov V., Smertenko P. New organic materials for organic-inorganic silicon-based solar cells // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – **535**. – P. 174–178.
10. Венгер Є. Ф., Голостюк В. М., Горбач Т. Я., Панін А. І., Смертенко П. С. Сенсibiliзація та функціоналізація поверхні та структур Si сонячних елементів // Оптоелектроніка і напівпровідникова техніка. – 2012. – Вип. 47. – С. 59–63.
11. Машиковский М. Д. Лекарственные средства. – Москва: Новая волна, 2000. – Т. 1. – 540 с.; Т. 2. – 608 с.
12. Sze S. M. Physics of semiconductor devices. – New York: Wiley, 1981. – 868 p.
13. Foster R. Organic charge-transfer complex. – London: Academic Press. – 1969.
14. Huber S., Calzaferri G. Energy transfer from Dye-Zeolite L antenna crystals to bulk silicon // Chem. Phys. Chem. – 2004. – **5**. – P. 239–242.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ

Надійшло до редакції 21.05.2013.

Т. Я. Горбач, П. С. Смертенко,
член-корреспондент НАН України **Є. Ф. Венгер**

Функциональность гибридов ароматическое соединение — кремний

Исследовано четыре новые гибридные комбинации кремния с органической пленкой гетероциклических ароматических соединений фармацевтического происхождения с функциональными свойствами преобразователя солнечной энергии с КПД 8%. Гибриды сформированы химическим осаждением при комнатной температуре в результате хемосорбции функциональных аминовых, амидовых, карбоксильных, тиольных, галогеновых и фосфорных групп на патерн-поверхность кремния.

T. Ya. Gorbach, P. S. Smertenko,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **E. F. Venger**

Functionality of aromatic compound — silicon hybrids

Four new hybrid combinations of silicon with an organic film of heterocyclic aromatic compounds of the pharmaceutical origin with functional properties of a solar energy converter with an efficiency of 8% are investigated. Hybrids have been formed by the chemical deposition at room temperature as a result of the chemisorption of functional amine, amide, carboxylic, thiol, halogen, and phosphoric groups on the pattern silicon surface.