

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Фізичний факультет  
Кафедра загальної фізики

## Звіт

### **про науково-дослідну практика з фізичного наноматеріалознавства**

Тема роботи : «Оцінка деградації структур кремній-полімер»

Студент 1 курсу магістратури  
освітньої програми «Фізика наносистем»  
кафедри загальної фізики  
Калюжний Денис

Керівник практики:  
завідувач кафедри загальної фізики, д. ф.-м. н.  
Оліх Олег

Науковий керівник:  
завідувач кафедри загальної фізики, д. ф.-м. н.  
Оліх Олег

Київ – 2024

## **ЗМІСТ**

ПЛАН .....	2
ВСТУП .....	3
1. СТВОРЕННЯ СИСТЕМИ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ВИМІРЮВАНЬ .....	5
2. ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСТОТНОГО ФАКТОРУ ПАСТОК В СТРУКТУРАХ PEDOT:PSS /КРЕМНІЙ.....	8
3. ВІДЛЕННЯ ВНЕСКІВ ОКРЕМИХ ДЕФЕКТІВ У РОЗПОДІЛ ГУСТИНИ СТАНІВ ПАСТОК СТРУКТУР PEDOT:PSS /КРЕМНІЙ .....	11

## **ПЛАН**

науково-дослідної практики з фізичного наноматеріалознавства  
Калюжного Д.  
(ОКР “магістр”, I курс)

	Вид роботи	Місце виконання	Термін виконання
1	Створення камери для низькотемпературних вимірювань	к.432, фізичний факультет	20.01.2025-22.02.2025
2	Налаштування системи для вимірювань в умовах знижених температур, отриманих за допомогою парів азоту	к.432, фізичний факультет	24.02.2025-08.03.2025
3	Тестові вимірювання ємнісно-частотних характеристик в температурному діапазоні 200-300 К	к.432, фізичний факультет	10.03.2025-22.03.2025
4	Визначення частотного фактору пасток в структурах PEDOT:PSS /Si	к.432, фізичний факультет	24.03.2025-12.04.2025
5	Виділення окремих компонент у спектрі глибоких енергетичних станів структур PEDOT:PSS /Si	к.432, фізичний факультет	14.04.2025-17.05.2025
6	Підготовка звіту	к.432, фізичний факультет	19.05.2025-31.05.2025

Ознайомлений

Денис КАЛЮЖНИЙ

Керівник науково-виробничої практики

Олег ОЛІХ

## ВСТУП

Полімер-кремнієві структури становлять значний інтерес для багатьох напрямів сучасної науки і техніки завдяки унікальному поєднанню властивостей, притаманних як кремнію, так і полімерним матеріалам. Кремній, як один із найважливіших напівпровідниківих матеріалів, забезпечує високу електропровідність, стабільність при підвищених температурах і ефективне поглинання сонячного випромінювання, що робить його незамінним у фотоелектричних та сенсорних застосуваннях. Полімери ж, зі свого боку, надають гнучкість, малу вагу, високу хімічну стійкість та зручність обробки, що відкриває широкі можливості для створення новітніх пристройів, які можуть змінювати форму або адаптуватися до складних поверхонь.

Одним із ключових напрямів використання полімер-кремнієвих структур є розробка сонячних елементів нового покоління. У таких системах кремній виконує роль активного шару, який перетворює світлову енергію на електричну з високим коефіцієнтом корисної дії. Натомість полімерні компоненти дозволяють створювати легкі й гнучкі модулі, які не тільки зручніші у встановленні, але й дають змогу реалізувати нетрадиційні форм-фактори, наприклад, для інтеграції в одяг, архітектурні елементи чи поверхні транспортних засобів.

Ще однією важливою сферою застосування є сенсорика, де поєднання чутливості кремнію та механічної гнучкості полімерів дозволяє створювати високочутливі сенсори, здатні функціонувати на нерівних або рухомих поверхнях. Це особливо актуально для медичних технологій — зокрема, в розробці біосенсорів, що прикріплюються до шкіри або імплантується в організм, а також для моніторингу фізіологічних параметрів у реальному часі. Такі сенсори можуть мати як діагностичне, так і терапевтичне значення, покращуючи якість медичного обслуговування.

Крім того, полімер-кремнієві композиції відіграють важливу роль у створенні елементів гнучкої електроніки — зокрема, дисплеїв, акумуляторів, сенсорних панелей та інших інтегрованих систем, які можна згинати, скручувати або розміщувати на нестандартних поверхнях. Завдяки відносно низькій вартості полімерів і простоті їхньої обробки порівняно з традиційними твердими матеріалами, такі технології мають потенціал для масового виробництва, що сприяє здешевленню готової продукції.

Однак, незважаючи на численні переваги, одним із суттєвих обмежень у використанні органічних матеріалів залишається їхня обмежена довговічність. Деградаційні процеси, зумовлені впливом вологи, кисню, ультрафіолетового випромінювання та механічних навантажень, можуть істотно знижувати ефективність та надійність пристрій протягом часу. Саме тому пошук способів стабілізації матеріалів, підвищення їх стійкості до зовнішніх чинників і подовження терміну служби таких структур є одним із ключових завдань для подальшого розвитку цієї перспективної галузі.

На попередніх етапах роботи були експериментально досліджені властивості структур кремній-полімер, виготовлених з використанням різних режимів, зокрема із застосуванням ультразвуковго навантаження. Були, зокрема вимірювання вольт-фарадних, емнісно-частотних та імпедансно-частотних характеристик. На основі емнісно-частотних характеристик зроблено висновок при енергетичний розподіл пасткових рівнів. Проте для отримання більш детальної інформації необхідні додаткові дослідження, зокрема розширення температурного діапазону. Тому одним із завдань практики було створення системи для забезпечення можливості вимірювань при низьких температурах. Інше завдання пов'язане з розділенням отриманих енергетичних спектрів на внески окремих компонент, пов'язаних з окремими дефектами.

## 1. СТВОРЕННЯ СИСТЕМИ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ВИМІРЮВАНЬ

В нашому випадку при створенні експериментальної установки орієнтувалися на отримання низьких температур внаслідок обдуву зразків парами азоту. Одним є необхідних елементів низькотемпературних вимірювань є теплоізолювана камера. При її створенні використовувався принцип багатошарової структури. Основа виготовлялася з 5-шарової фанери. Цей каркас обшивався пінополістиролом товщиною 2 см, який і слугував основним теплоізолюючим елементом. Верхнім шаром слугував металізований скотч, який сприяв вирішенню двох завдань. По-перше, він був додатковим теплоізолюючим шаром. По-друге, його використання забезпечувало можливість електричного екранування: поверхня камери заземлювалась, що є надзвичайно важливим під час проведення високочутливих електричних вимірювань.

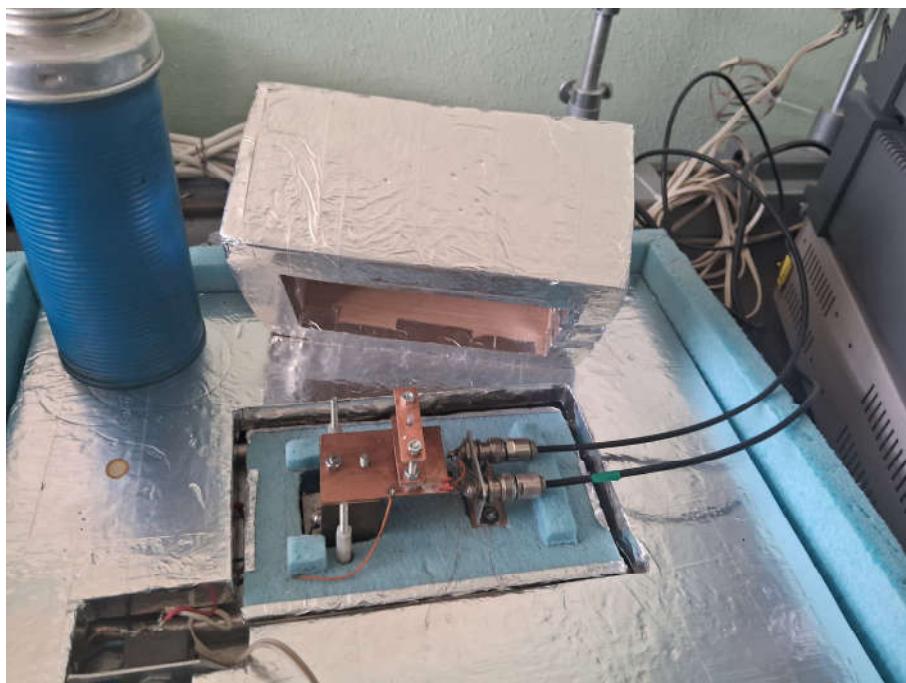


Рис.1.1. Низькотемпературна камера для електричних вимірювань

Було виготовлено дві камери. Одна з них (рис.1.1) розміщувалась на мідному тепловідводі, в якому прокладено трубки для поширення

охолоджувача (вода, пари азоту тощо). Трубки також теплоізолювані за допомогою пінополістиролу та металізованого скотчу. Вся система розміщена у ємності з полістеролу, в яку можливо додатково заливати різний азот. Тобто, джерелом охолодження в такому випадку можуть виступати не лише пари азоту. Водночас, сигнал в такому випадку може бути отриманий лише з використанням кабелів. Це цілком виправдано при вимірюванні вольт-амперних характеристик, проте отримання інформації про ємнісні властивості потребує врахування впливу самих кабелів, що зменшує точність.

Тому була створена ще одна камера (рис.1.2), яка забезпечує теплоізоляцію вимірювального блоку, безпосередньо приєднаного до LRC вимірювача Sourcetronic ST2829C. З переваг такого підходу – мінімізація ємності з'єднувальної електричної системи, з недоліків – певні обмеження на температурний діапазон, пов'язані з тим, що сам прилад не може працювати при низьких температурах, що потрібно враховувати при виборі режиму в камері, хоч і темпоізольованій, проте розташованій впритул до корпусу.

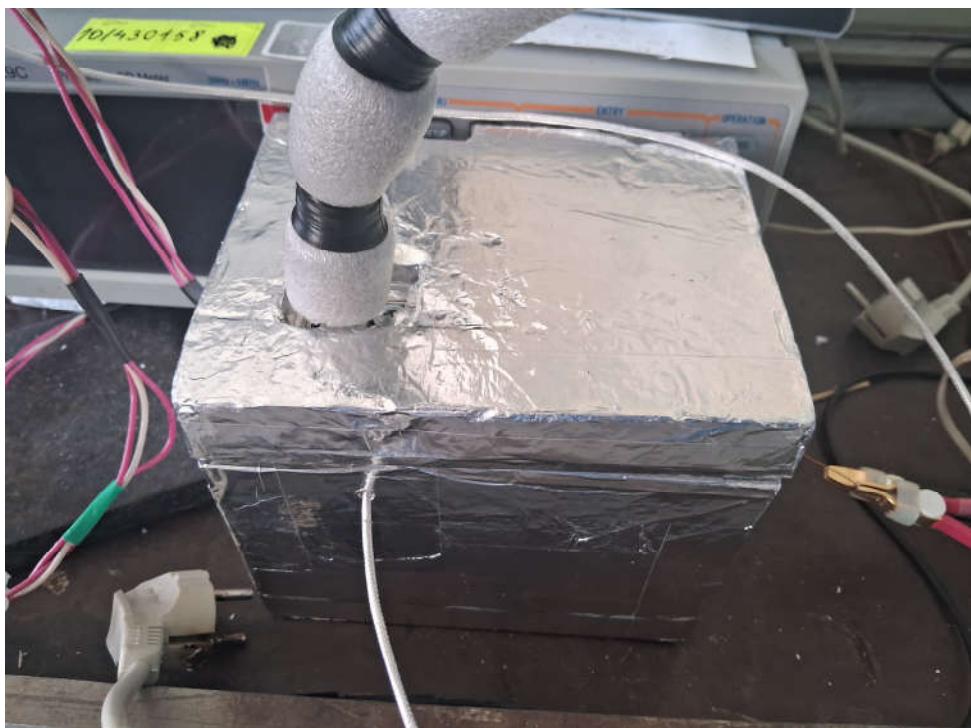


Рис.1.2. Низькотемпературна камера для ємнісних вимірювань

Система контролюваного охолодження була реалізована наступним чином. В посудину Дюара з рідким азотом занурювався нагрівальний елемент Ceramic Heating Core For 8586 Heat Gun, який викликав випаровування газу. Пари по системі мідних і гумових трубок потрапляли в камеру за зразком. Живлення нагріваючого елементу здійснювалося з використанням контролера температур XMT-7200, який реалізує PID режим. Опорний сигнал для контролера отримувався за допомогою термодатчика PT100, розташованого в камері. XMT-7200 дозволяє працювати в діапазоні температур -199.9 - +2300C, підтримуючи сигнал на нагрівальному елементі таким чином, щоб забезпечити постійність попередньо встановленої температури. Додатково температура зразка контролювалась за допомогою додаткового датчика PT100 (розміром 3\*3 mm<sup>2</sup>), розташованого безпосередньо на зразку.

## 2. ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСТОТНОГО ФАКТОРУ ПАСТОК В СТРУКТУРАХ PEDOT:PSS / КРЕМНІЙ

Об'єктом дослідження виступали діодні структури PEDOT:PSS / n-Si. Одним із параметрів, які для них визначалися, була густина енергетичних станів  $n_t$  у різних точках забороненої зони. Для отримання необхідної інформації проводилися вимірювання частотних залежностей ємності (прилад Sourcetronic ST2829C, діапазон від 200 Гц до 1 МГц). Відомо, що

$$n_t(E_f) = -\frac{V_b}{qWS} \cdot \frac{dC}{df} \cdot \frac{f}{kT}, \quad (2.1)$$

де  $V_b$  – висота бар'єру,  $S$  – площа структури,  $E_V$  – енергія, що відповідає вершині валентної зони,  $W$  – ширина області просторового заряду:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(V_b - V)}{qN}}, \quad (2.2)$$

а  $E_f$  – демаркаційна енергія, розташовані нижче якої пастки не змінюють свій стан і не роблять внесок у величину ємності, відраховується від вершини валентної зони

$$E_f = kT \cdot \ln\left(\frac{f_0}{f}\right), \quad (2.3)$$

де  $f_0$  залежить від густини енергетичних станів поблизу вершини валентної зони  $N_V$ , теплової швидкості носіїв  $v_{th}$  та поперечного перерізу захоплення носіїв  $\sigma_p$ :

$$f_0 = N_V v_{th} \sigma_p. \quad (2.4)$$

Так як  $N_V \sim T^{3/2}$ ,  $v_{th} \sim T^{1/2}$ , то (2.4) можна переписати у вигляді

$$f_0 = v_{00} T^2, \quad (2.5)$$

де  $v_{00}$  – незалежна від температури величина, так звана *reduced attempt-frequency*, зменшена частота спроб носія вирватися з пастки. Водночас, при

частоті  $f_{\max}$ , яка відповідає максимуму залежності  $f \cdot \frac{dC}{df}$  виконується співвідношення

$$f_{\max} = v_{00} T^2 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right). \quad (2.6)$$

Таким чином, визначивши температурну залежність  $f_{\max}$ , можна оцінити  $v_{00}$

$$\ln\left(\frac{f_{\max}}{T^2}\right) = \ln v_{00} - \frac{E_f}{kT}. \quad (2.7)$$

На Рис.2.1 показано частотні залежності ємності досліджуваних структур, а

на рис.2.2 – відповідні залежності величини  $f \cdot \frac{dC}{df}$ . Як видно з наведених даних, дійсно спостерігається зсув положення максимуму зі зміною температури.

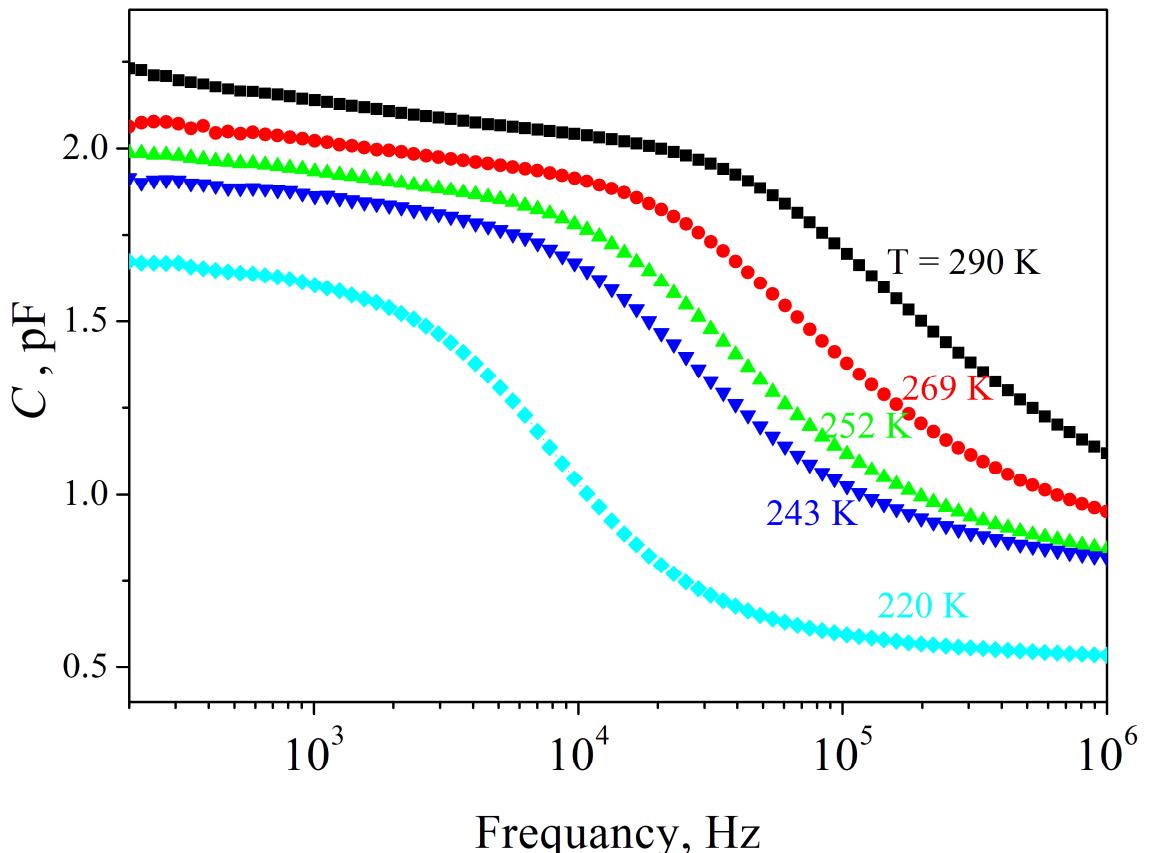


Рис.2.1. Частотні залежності ємності

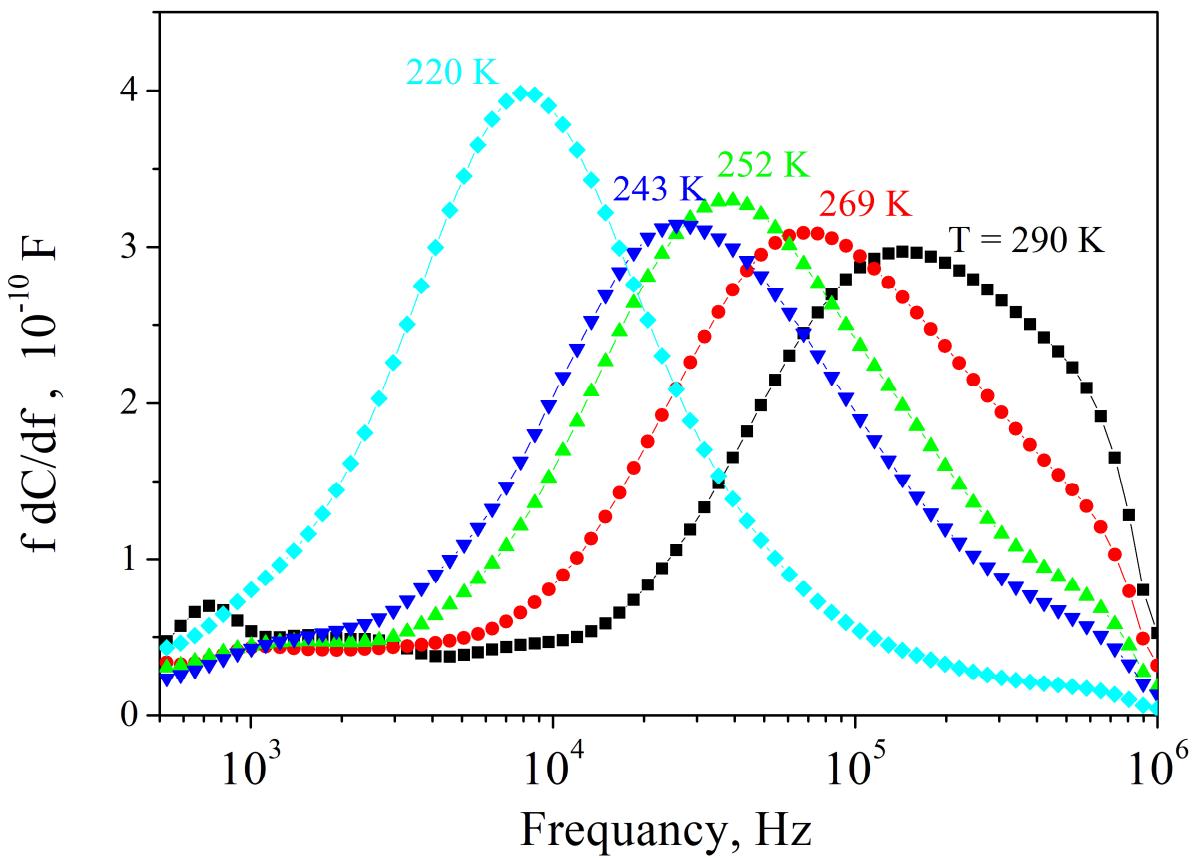


Рис.2.2. Частотні залежності першої похідної ємності

На рис.2.3 приведено температурна залежність  $f_{\max}$ , яка дійсно спрямою лінією, як і очікувалося відповідно до (2.7). Перетин апроксимуючої прямої з вертикальною віссю дозволив отримати величину  $v_{00} = (4,3 \pm 0,2) 10^4 \text{ c}^{-1}\text{K}^{-2}$ .

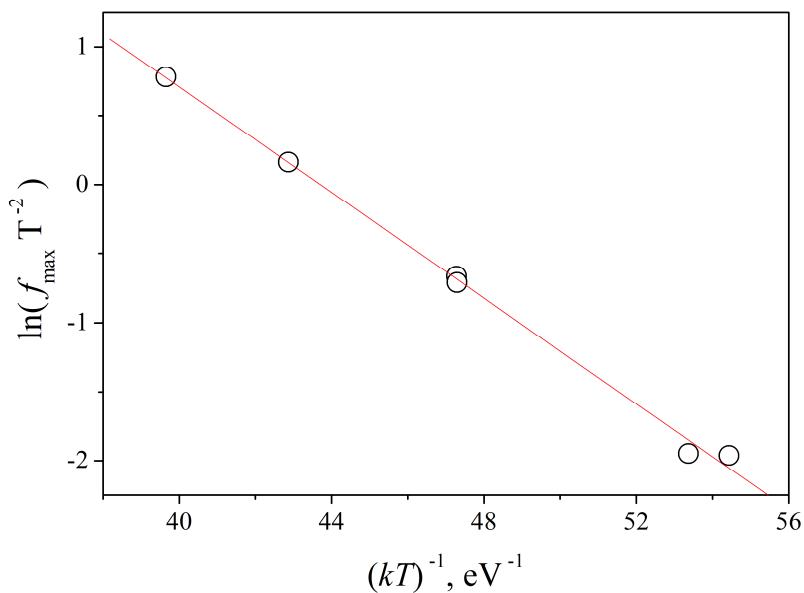


Рис.2.3 Залежність Ареніуса для частоти максимуму похідної ємності

### 3. ВІДІЛЕННЯ ВНЕСКІВ ОКРЕМИХ ДЕФЕКТІВ У РОЗПОДІЛ ГУСТИНИ СТАНІВ ПАСТОК СТРУКТУР PEDOT:PSS /КРЕМНІЙ

В роботі використовувалися структури, виготовлені шляхом нанесення на кремнієву підкладку (товщина  $525\pm25$  мкм, n-Si:P, питомий опір 1-10 Ом) шару poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS). При виготовленні структур варіювалися частота спінінгування після нанесення розчину PEDOT:PSS на підкладку (3000 та 5000 об/хв) та час ізотермічної витримки при кімнатній температурі (20 або 60 хв), яка передувала відпалу при температурі  $140^{\circ}\text{C}$  на протязі 15 хв. Крім того, частина зразків під час ізотермічної витримки оброблювалася ультразвуком внаслідок збудження повздовжніх (частотою 2,5 МГц) або радіальних (500 кГц) коливань. Для утворення омічних контактів використовувалися шари срібла (з боку полімеру) та евтектики GaZn (з боку кремнію). Площа зразків складала від 10 до  $20\text{ mm}^2$ . Більш детально процедура виготовлення відображена на рис.3.1.

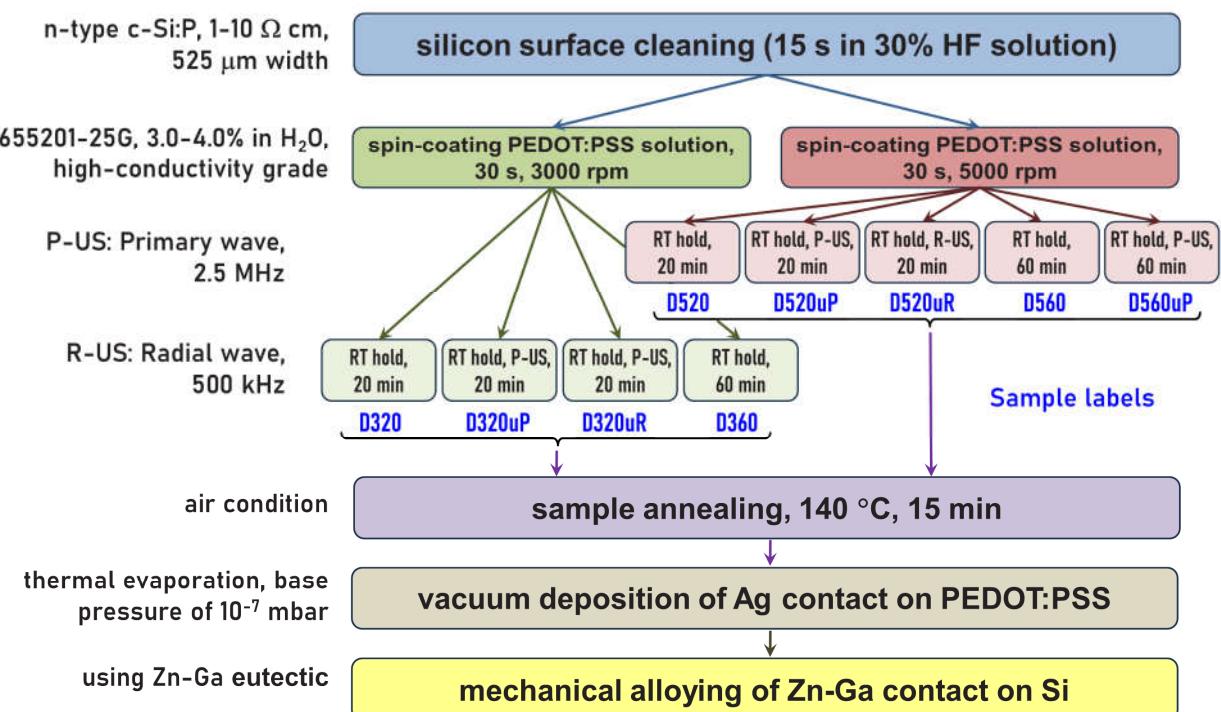


Рис.3.1. Порядок виготовлення зразків та їхнє позначення

Для оцінки густини енергетичних станів (ГЕС) використовувалися вирази (2.1)-(2.3). Зазвичай для опису  $n_t(E_f)$  застосовується розподіл Гауса

$$n_t(E_f) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi\sigma_t^2}} \exp\left[-\frac{(E_0 - E_f)^2}{2\sigma_t^2}\right], \quad (3.1)$$

де  $N_t$  – загальна концентрація пасток,  $E_0$  – енергія, яка відповідає максимуму ГЕС (середня енергія),  $\sigma_t$  – ширина розподілу. Проте, як можна бачити, наприклад з Рис. 2.2, отриманий розподіл не описується кривою Гауса, що може свідчити про наявність декількох типів пасток, пов’язаних з різними за структурою (природою) дефектами. У зв’язку з цим апроксимація експериментальних залежностей  $n_t(E_f)$  здійснювалася з використанням виразу

$$n_t(E_f) = \sum_{i=1}^N \frac{N_{t,i}}{\sqrt{2\pi\sigma_{t,i}^2}} \exp\left[-\frac{(E_{0,i} - E_f)^2}{2\sigma_{t,i}^2}\right], \quad (3.2)$$

тобто передбачалося наявність  $N$  типів пасток. Задача, яка вирішувалася під час практики, полягала у обробці масиву отриманих даних, що мала на меті визначити як кількість типів дефектів залежно від процедури виготовлення структур, так і положення максимумів відповідних розподілів та внесок кожного у загальний сигнал. В останньому випадку як кількісний показник внеску розглядалися відношення площі під кривою Гауса до загальної площині під кривою  $n_t(E_f)$ :

$$\delta_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^N S_i}, \quad (3.3)$$

де

$$\delta_i = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \frac{N_{t,i}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{t,i}^2} \exp\left[-\frac{(E_{0,i} - E_f)^2}{2\sigma_{t,i}^2}\right] dE_f = \\ = \frac{1}{2} \cdot \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{E_{\max} - E_{0,i}}{\sqrt{2}\sigma_{t,i}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{E_{\min} - E_{0,i}}{\sqrt{2}\sigma_{t,i}}\right) \right], \quad (3.4)$$

$E_{\min}$  та  $E_{\max}$  – межі, в яких аналізувався розподіл дефектів (визначаються частотним діапазоном вимірювань ємності),  $\operatorname{erf}$  – функція помилки. При обчисленні  $\operatorname{erf}$  використовувався метод Ромберга для оцінки визначеного інтегралу. Отримані результати зведені на наступних рисунках.

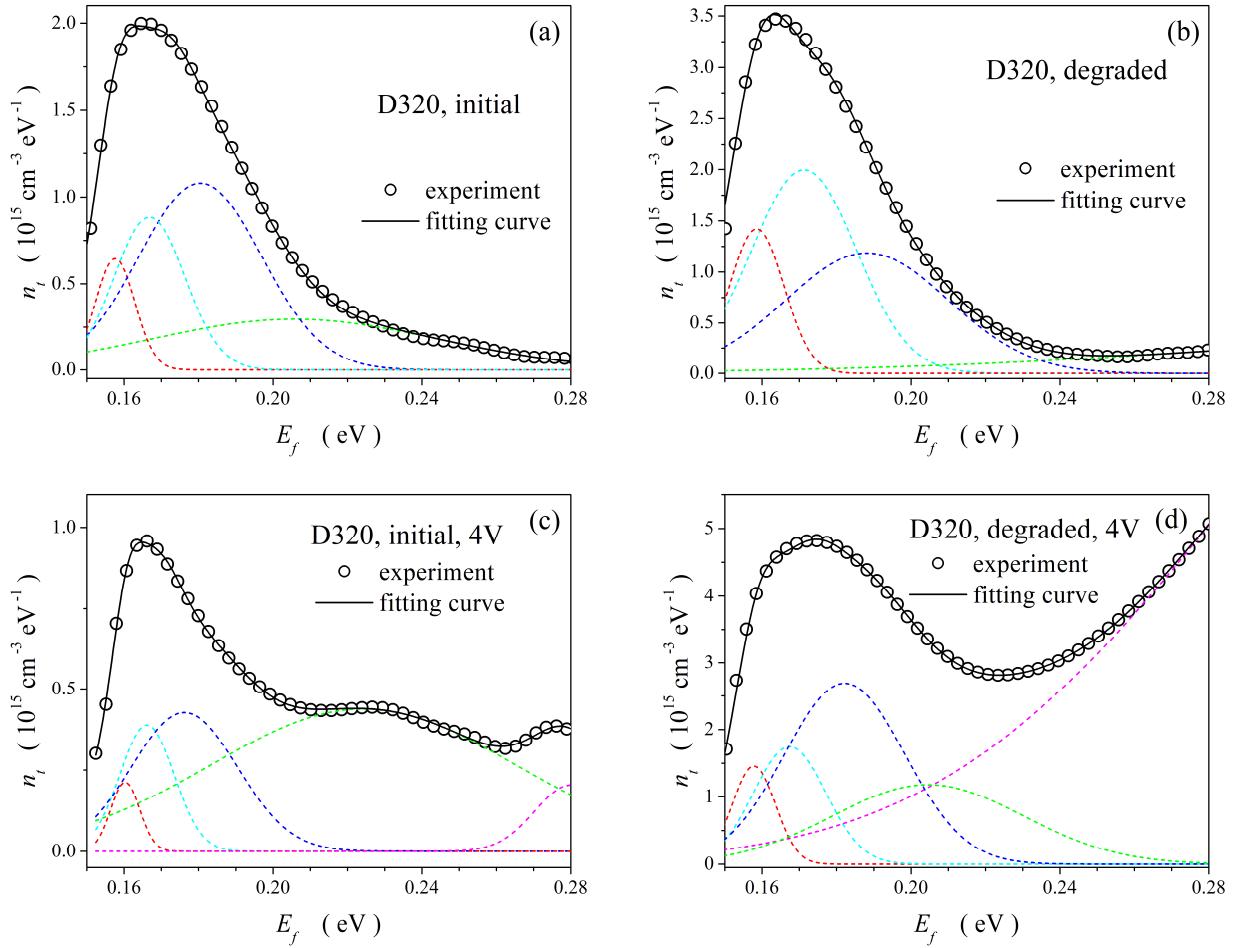


Рис.3.2 Розподіл густини пасткових станів для структур D320 зразу після виготовлення (а, с) та після 6-місячного зберігання (б, д). Напруга зміщення 0 (а, б) та 0,4 (с, д) В. Точки – експеримент, суцільна лінія – апроксимація відповідно до формули (3.2), пунктирні – внески, пов’язані з окремими

дефектами.

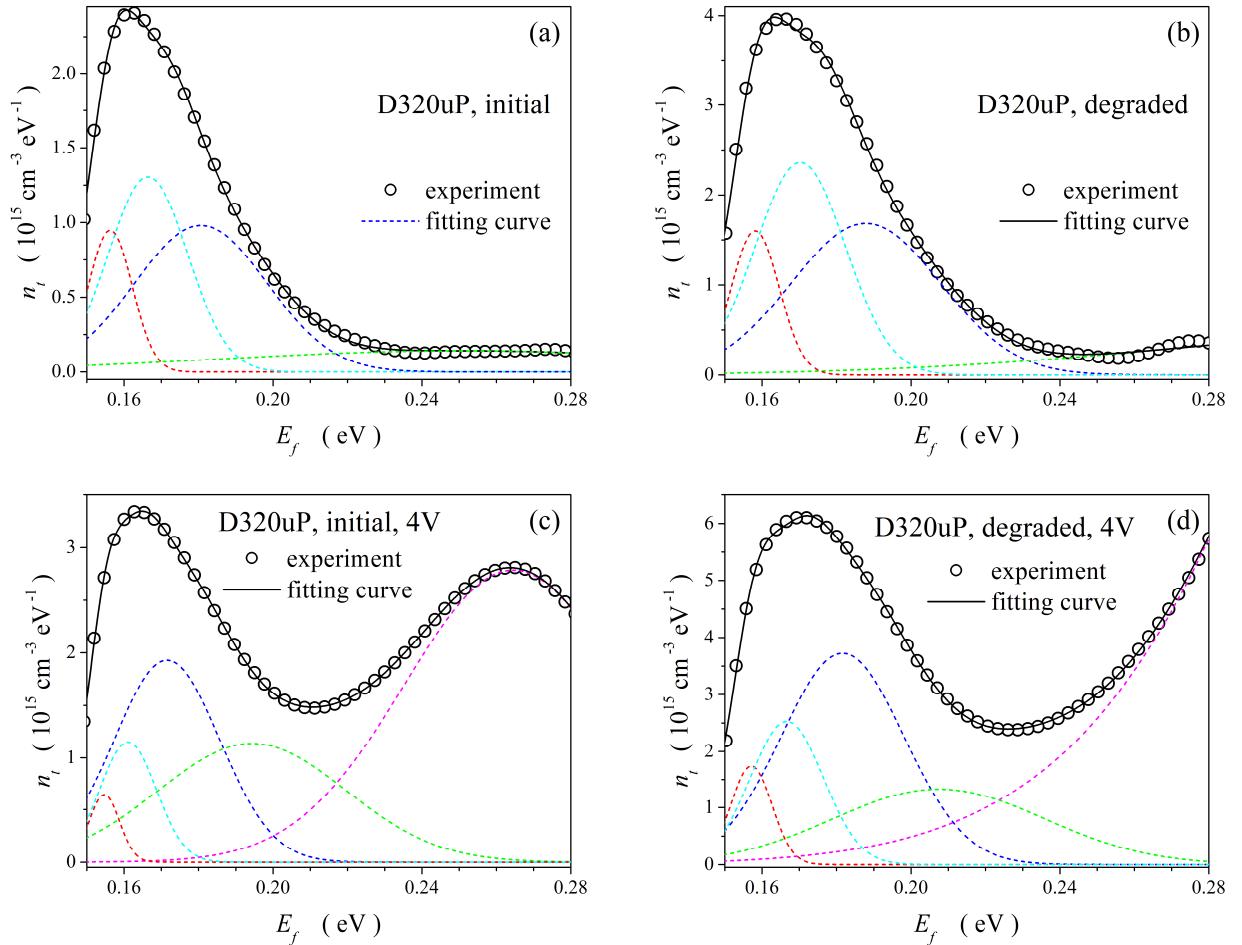


Рис.3.3 Розподіл густини пасткових станів для структур D320uP зразу після виготовлення (а, с) та після 6-місячного зберігання (б, д). Напруга зміщення 0 (а, б) та 0,4 (с, д) В. Точки – експеримент, суцільна лінія – апроксимація відповідно до формули (3.2), пунктирні – внески, пов’язані з окремими дефектами.

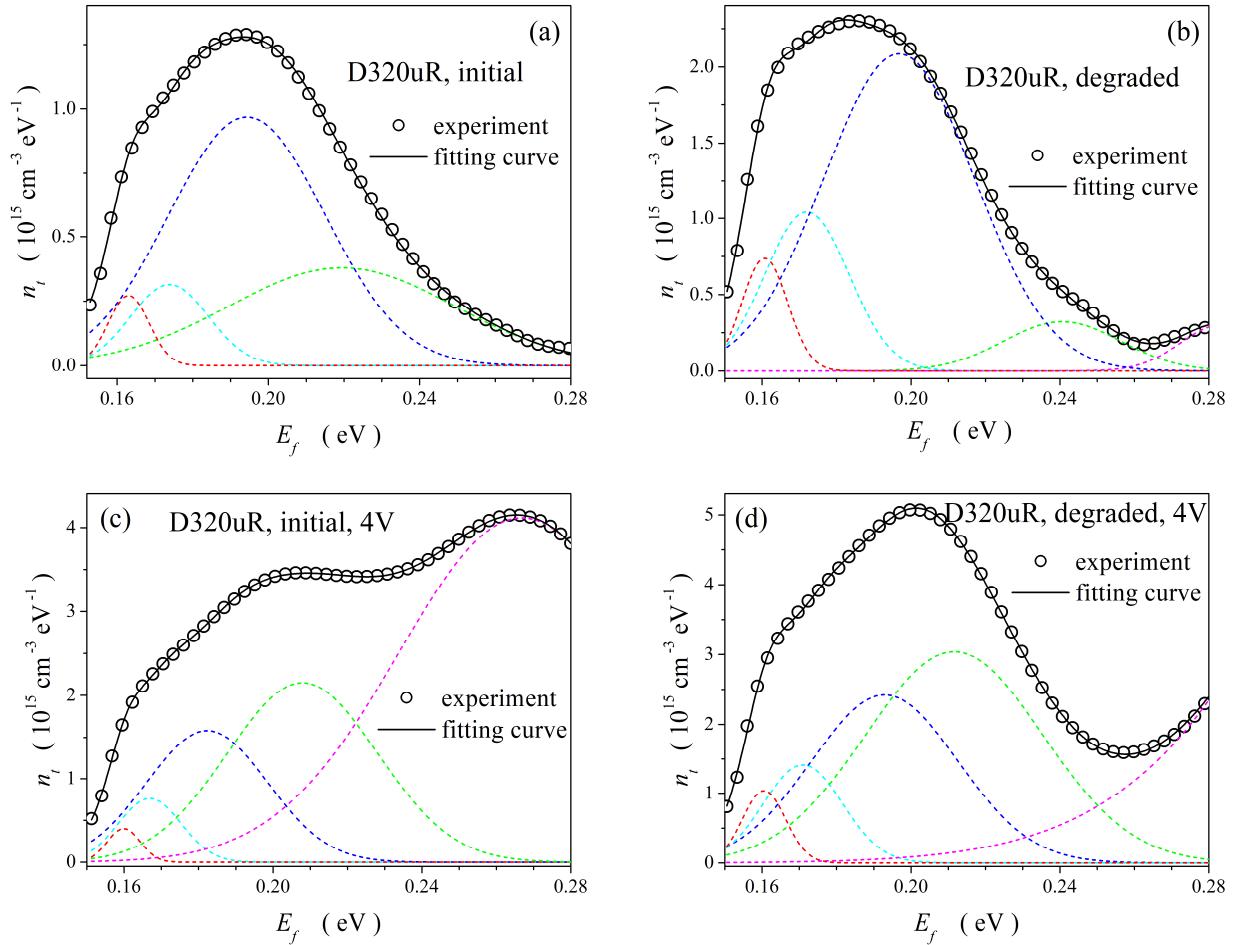


Рис.3.4 Розподіл густини пасткових станів для структур D320uR зразу після виготовлення (а, с) та після 6-місячного зберігання (б, д). Напруга зміщення 0 (а, б) та 0,4 (с, д) В. Точки – експеримент, суцільна лінія – апроксимація відповідно до формули (3.2), пунктирні – внески, пов’язані з окремими дефектами.

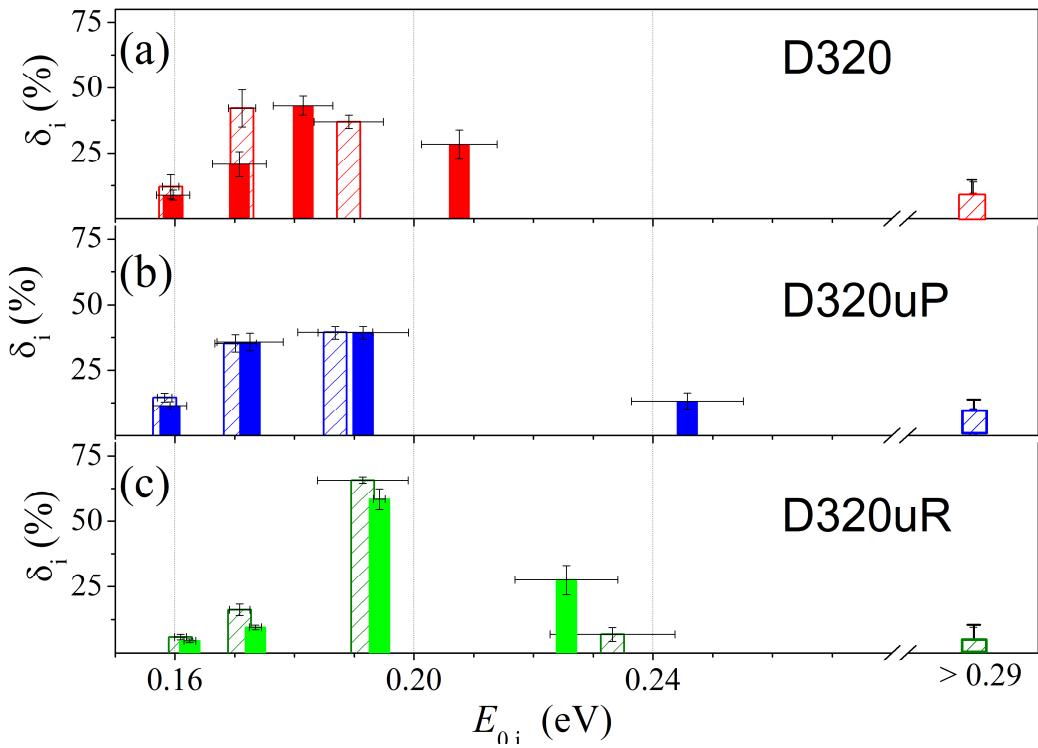


Рис.3.5 Розташування максимумів густин пасток різних типів та їхній відносний внесок у загальну ГЕС для зразків D320 (a), D320uP (b) та D320uR (c). Заповнені стовпці відповідають вихідним зразкам, заштриховані – після 6-місячного зберігання. Напруга зміщення 0 В.

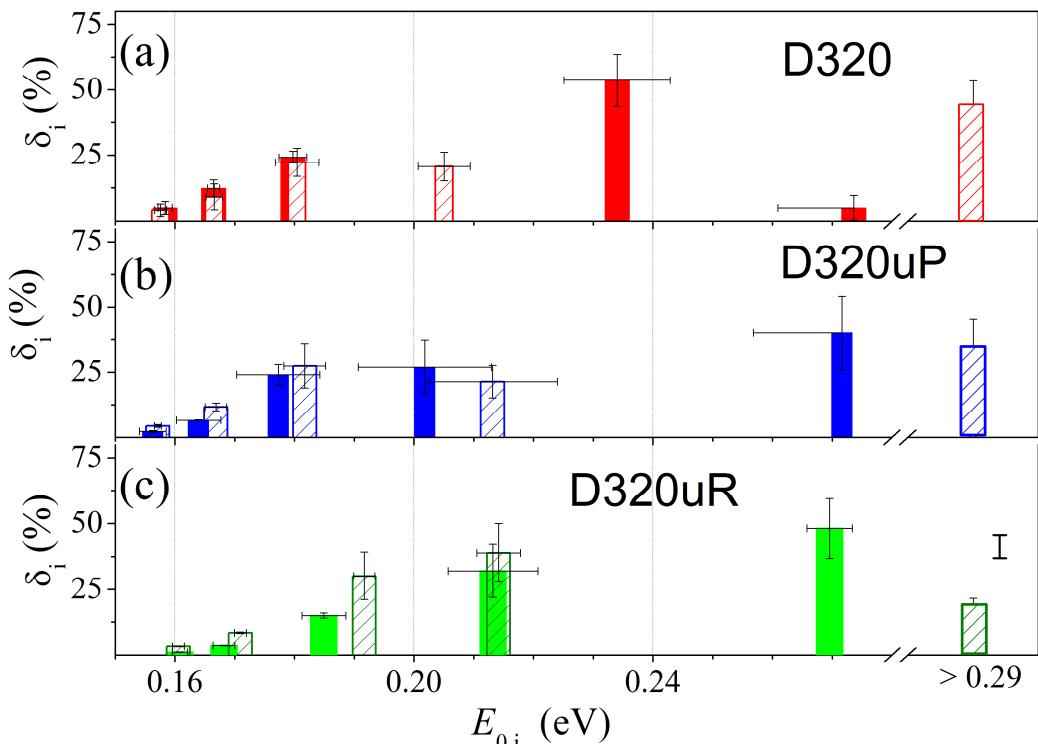


Рис.3.5 Розташування максимумів густин пасток різних типів та їхній

відносний внесок у загальну ГЕС для зразків D320 (а), D320uP (б) та D320uR (с). Заповнені стовпці відповідають вихідним зразкам, заштриховані – після 6-місячного зберігання. Напруга зміщення 4 В.

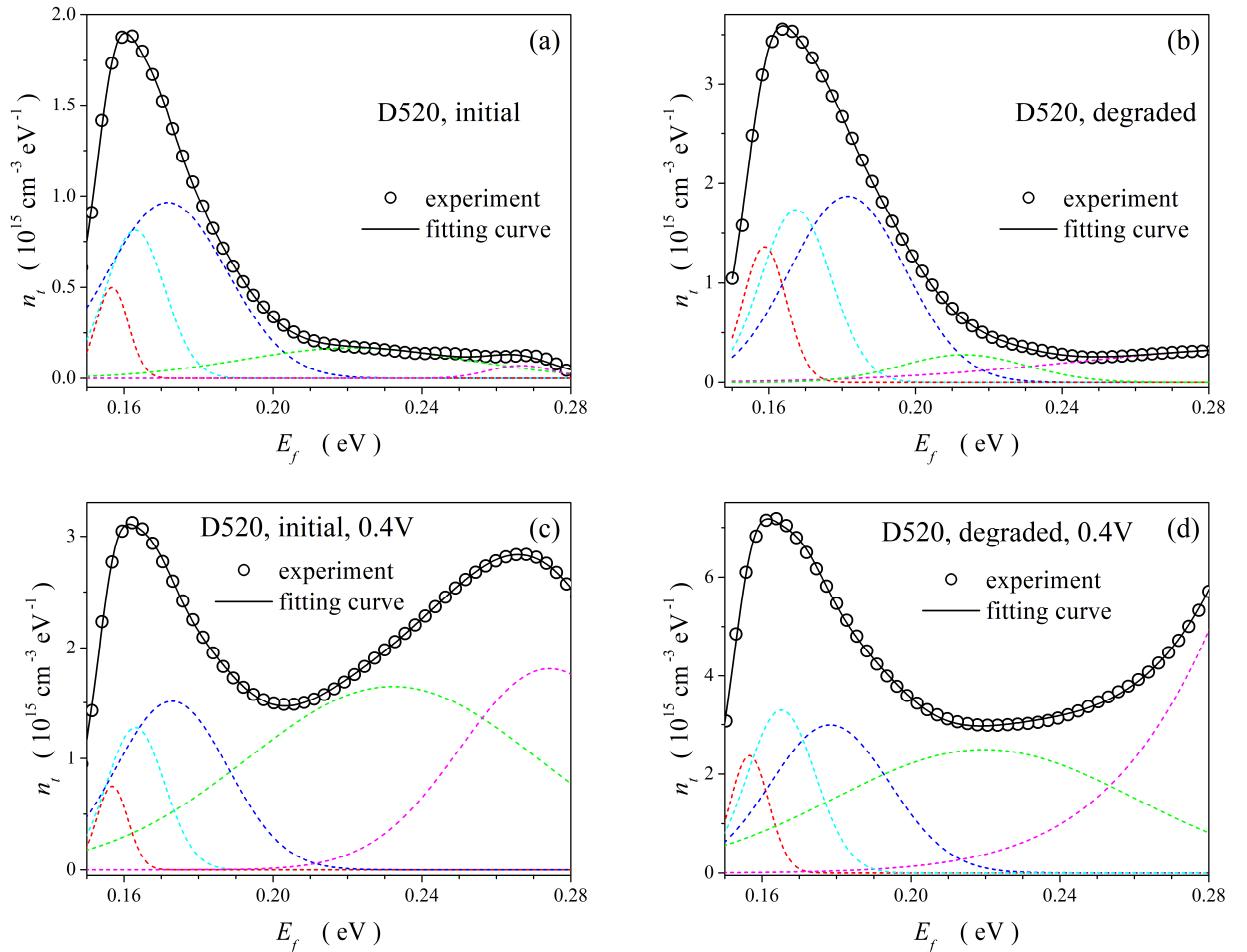


Рис.3.6 Розподіл густини пасткових станів для структур D520 зразу після виготовлення (а, с) та після 6-місячного зберігання (б, д). Напруга зміщення 0 (а, б) та 0,4 (с, д) В. Точки – експеримент, суцільна лінія – апроксимація відповідно до формули (3.2), пунктирні – внески, пов’язані з окремими дефектами.

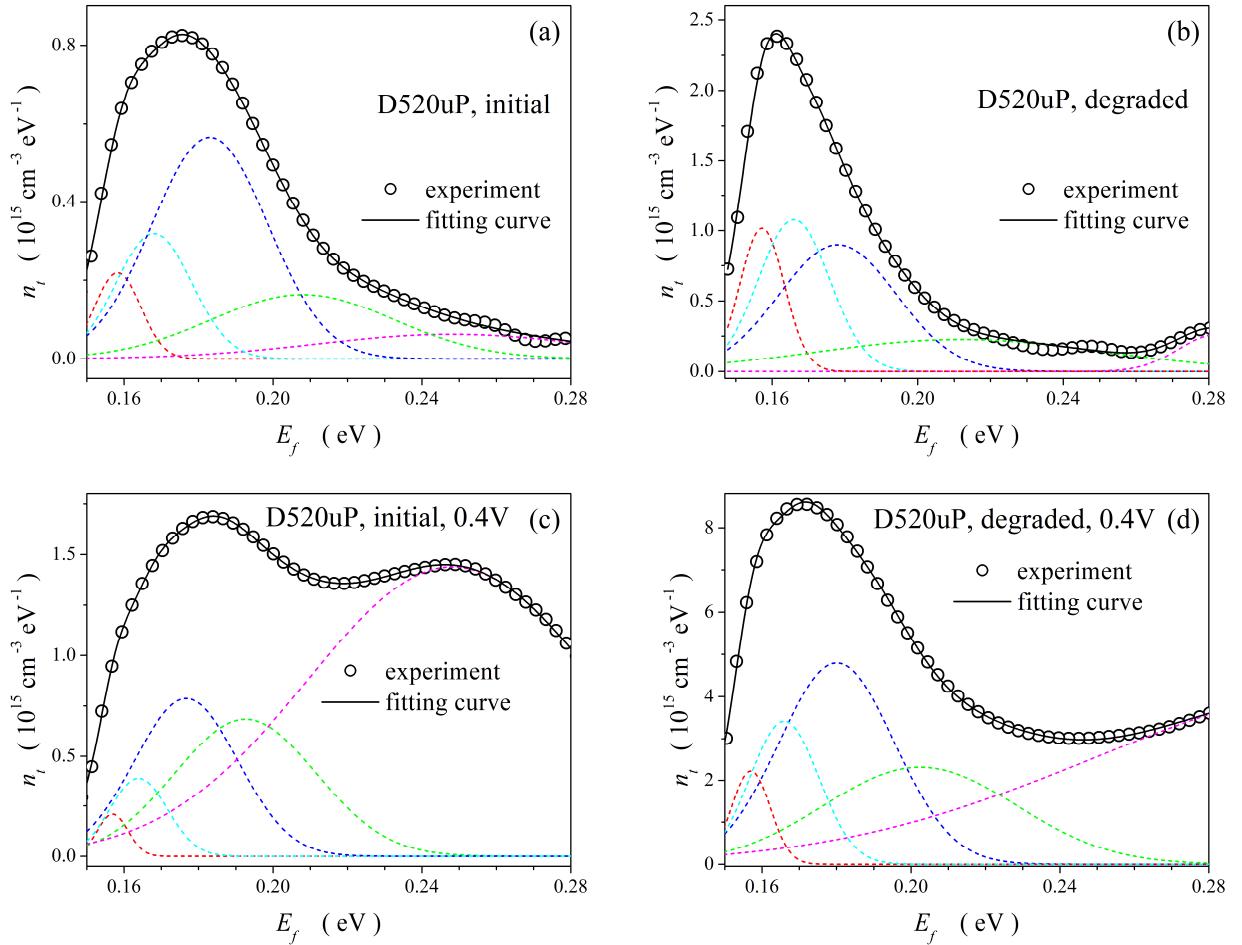


Рис.3.7 Розподіл густини пасткових станів для структур D520uP зразу після виготовлення (а, с) та після 6-місячного зберігання (б, д). Напруга зміщення 0 (а, б) та 0,4 (с, д) В. Точки – експеримент, суцільна лінія – апроксимація відповідно до формули (3.2), пунктирні – внески, пов’язані з окремими дефектами.

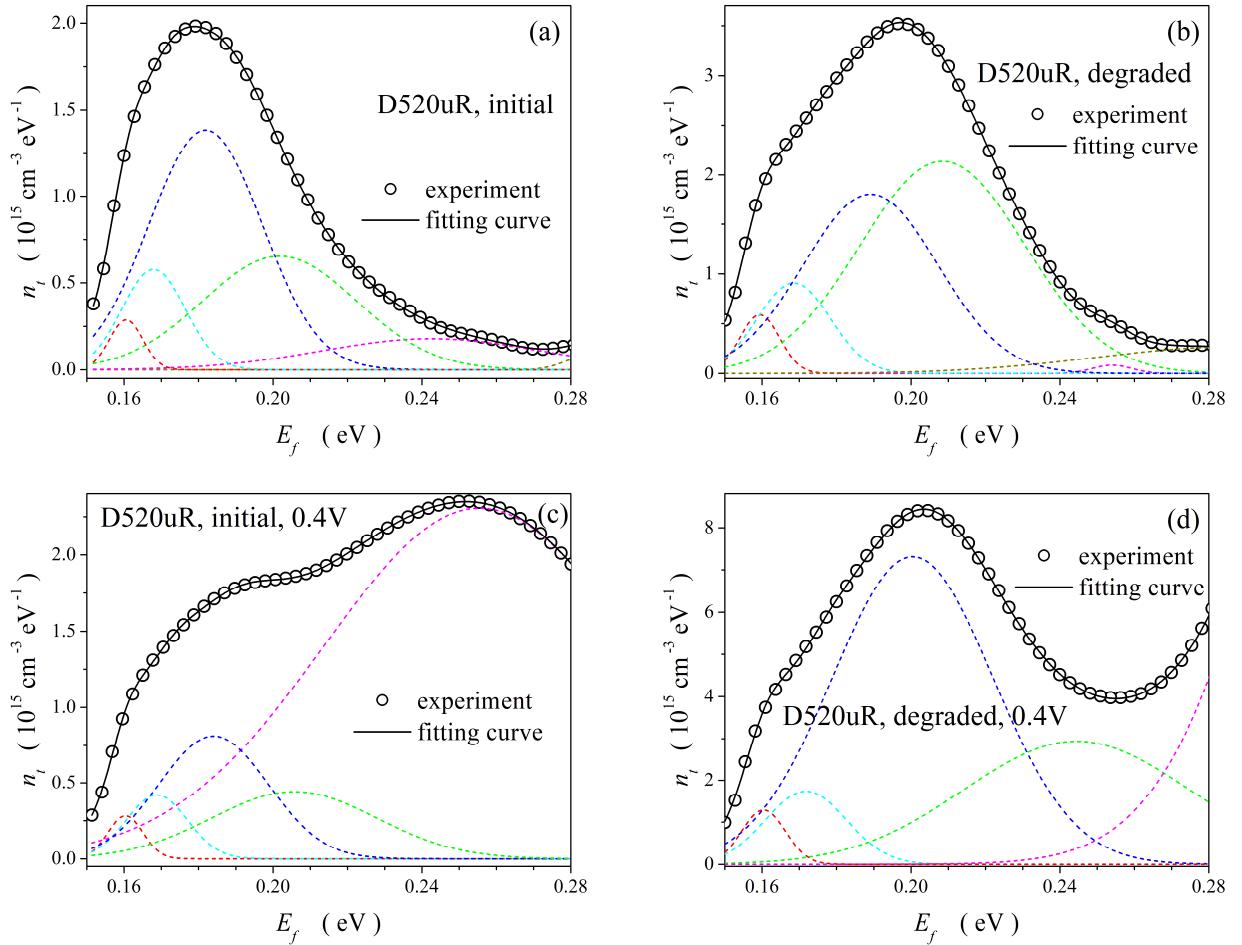


Рис.3.8 Розподіл густини пасткових станів для структур D520uR зразу після виготовлення (а, с) та після 6-місячного зберігання (б, д). Напруга зміщення 0 (а, б) та 0,4 (с, д) В. Точки – експеримент, суцільна лінія – апроксимація відповідно до формули (3.2), пунктирні – внески, пов’язані з окремими дефектами.

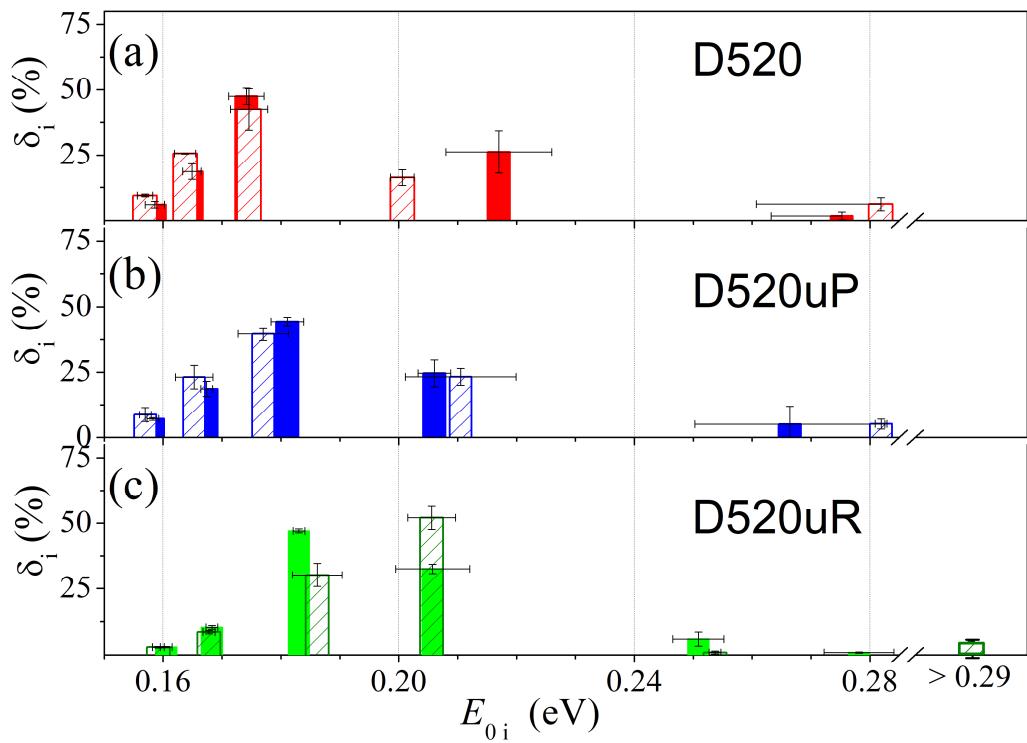


Рис.3.9 Розташування максимумів густин пасток різних типів та їхній відносний внесок у загальну ГЕС для зразків D520 (a), D520uP (b) та D520uR (c). Заповнені стовпці відповідають вихідним зразкам, заштриховані – після 6-місячного зберігання. Напруга зміщення 0 В.

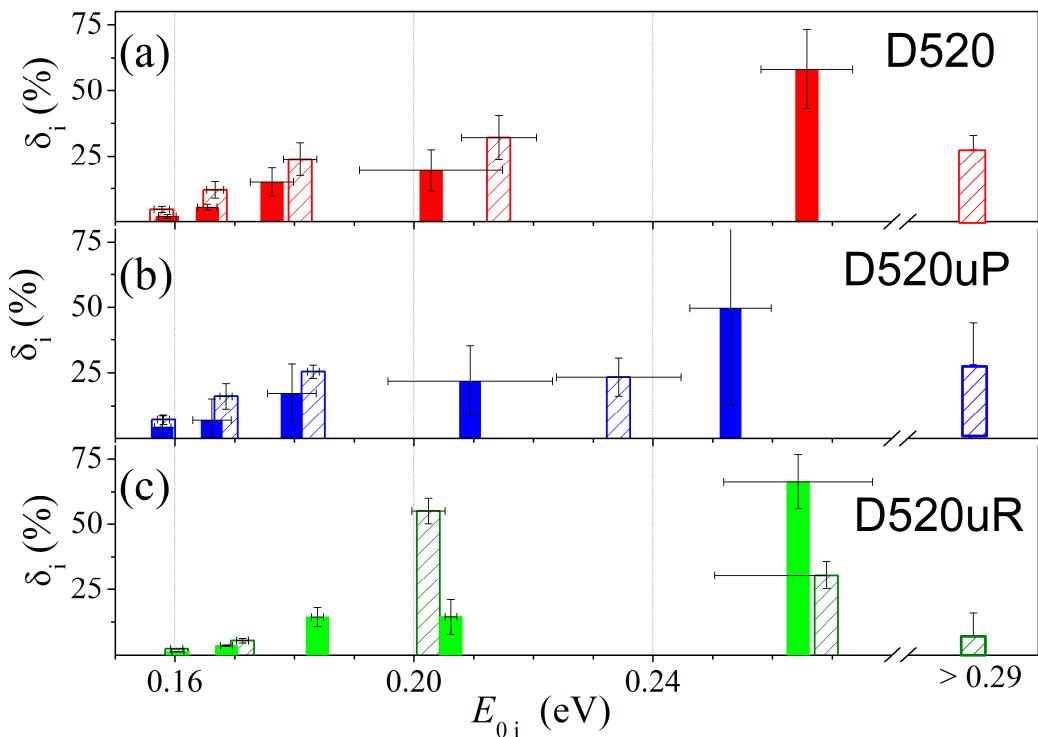


Рис.3.9 Розташування максимумів густин пасток різних типів та їхній

відносний внесок у загальну ГЕС для зразків D520 (а), D520uP (б) та D520uR (с). Заповнені стовпці відповідають вихідним зразкам, заштриховані – після 6-місячного зберігання. Напруга зміщення 0,4 В.

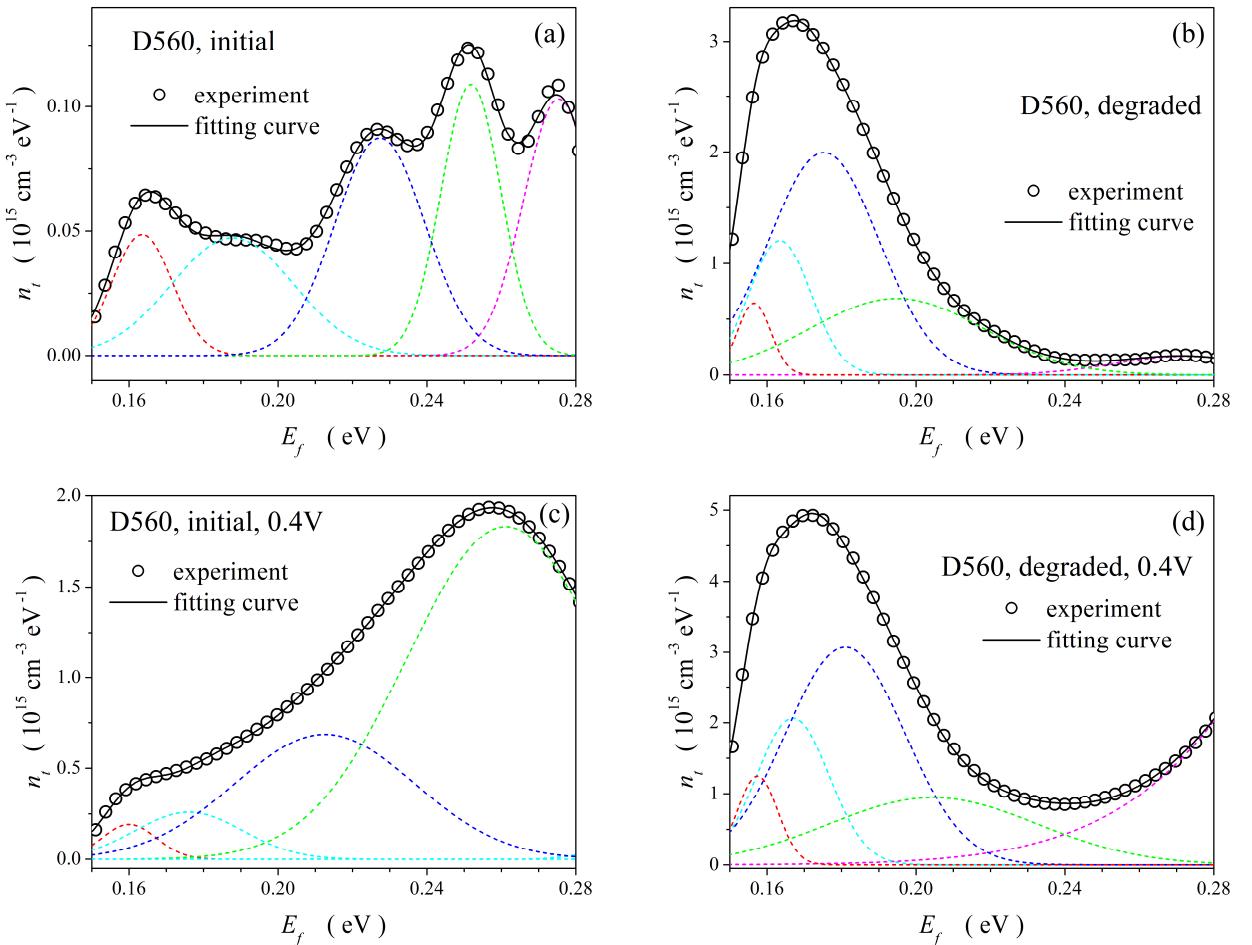


Рис.3.10 Розподіл густини пасткових станів для структур D560 зразу після виготовлення (а, с) та після 6-місячного зберігання (б, д). Напруга зміщення 0 (а, б) та 0,4 (с, д) В. Точки – експеримент, суцільна лінія – апроксимація відповідно до формули (3.2), пунктирні – внески, пов’язані з окремими дефектами.

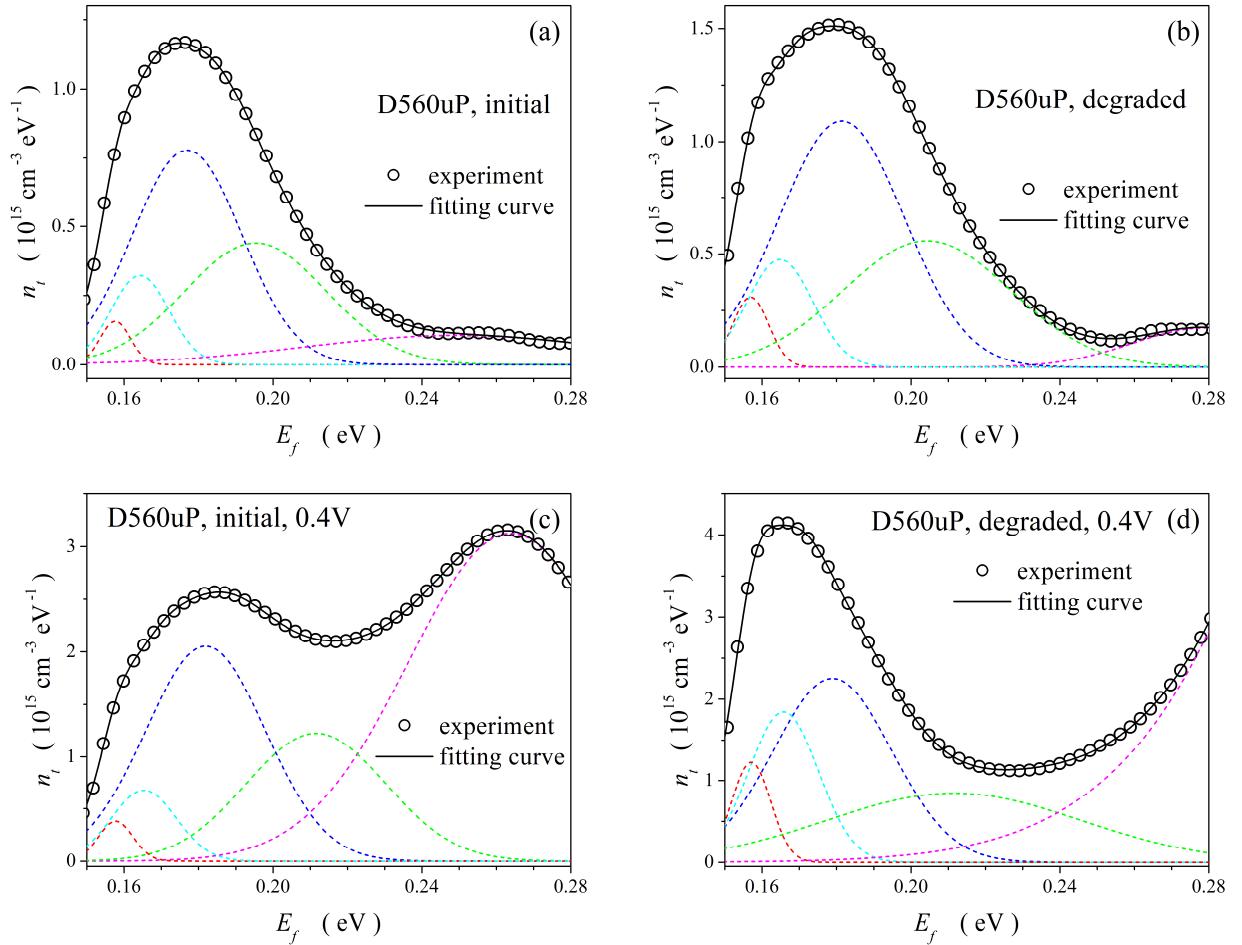


Рис.3.12 Розподіл густини пасткових станів для структур D560uP зразу після виготовлення (а, с) та після 6-місячного зберігання (б, д). Напруга зміщення 0 (а, б) та 0,4 (с, д) В. Точки – експеримент, суцільна лінія – апроксимація відповідно до формули (3.2), пунктирні – внески, пов’язані з окремими дефектами.

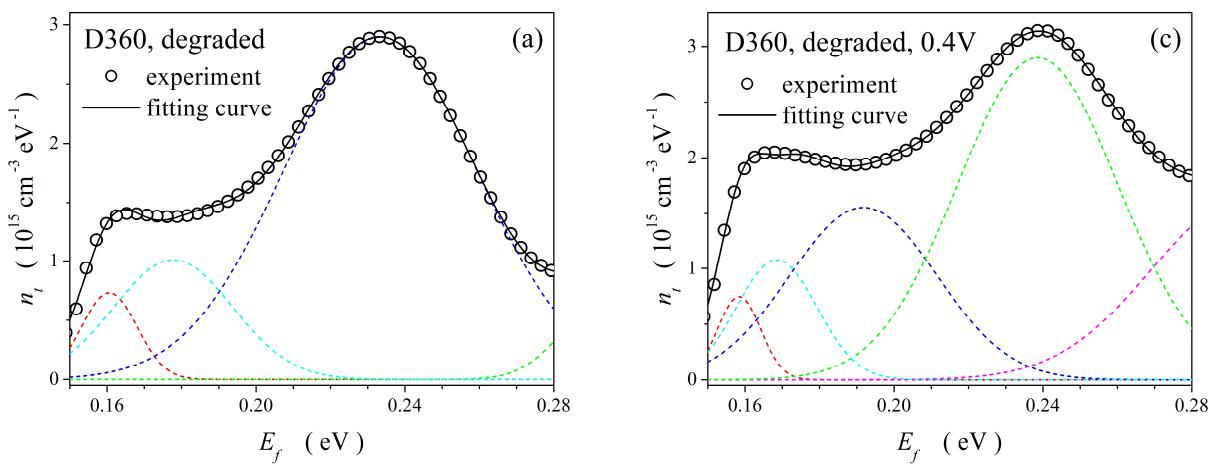


Рис.3.13 Розподіл густини пасткових станів для структур D360 після 6-місячного зберігання. Напруга зміщення 0 В (a), 0.4 (c). Точки – експеримент, суцільна лінія – апроксимація відповідно до формули (3.2), пунктирні – внески, пов’язані з окремими дефектами.

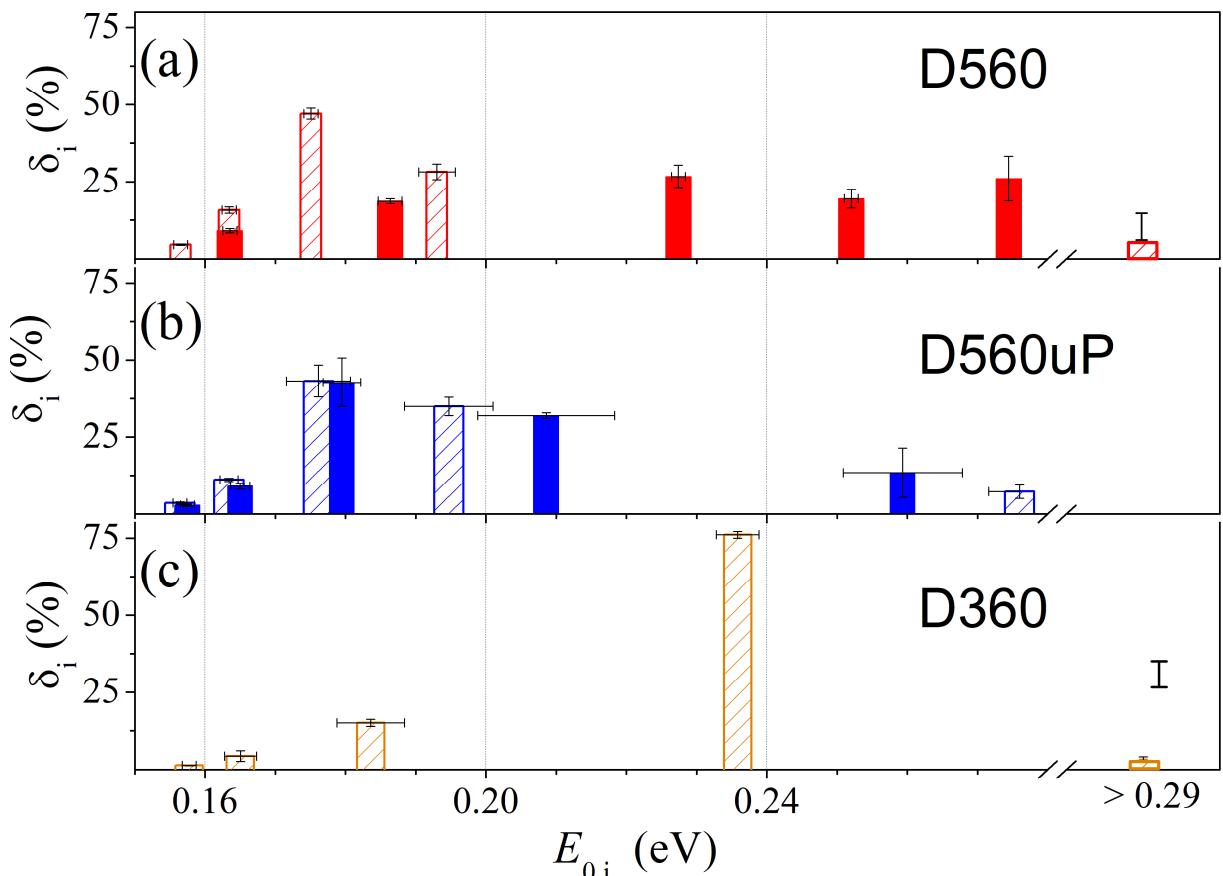


Рис.3.14 Розташування максимумів густин пасток різних типів та їхній відносний внесок у загальну ГЕС для зразків D560 (a), D520uP (b) та D360 (c). Заповнені стовпці відповідають вихідним зразкам, заштриховані – після 6-місячного зберігання. Напруга зміщення 0 В.

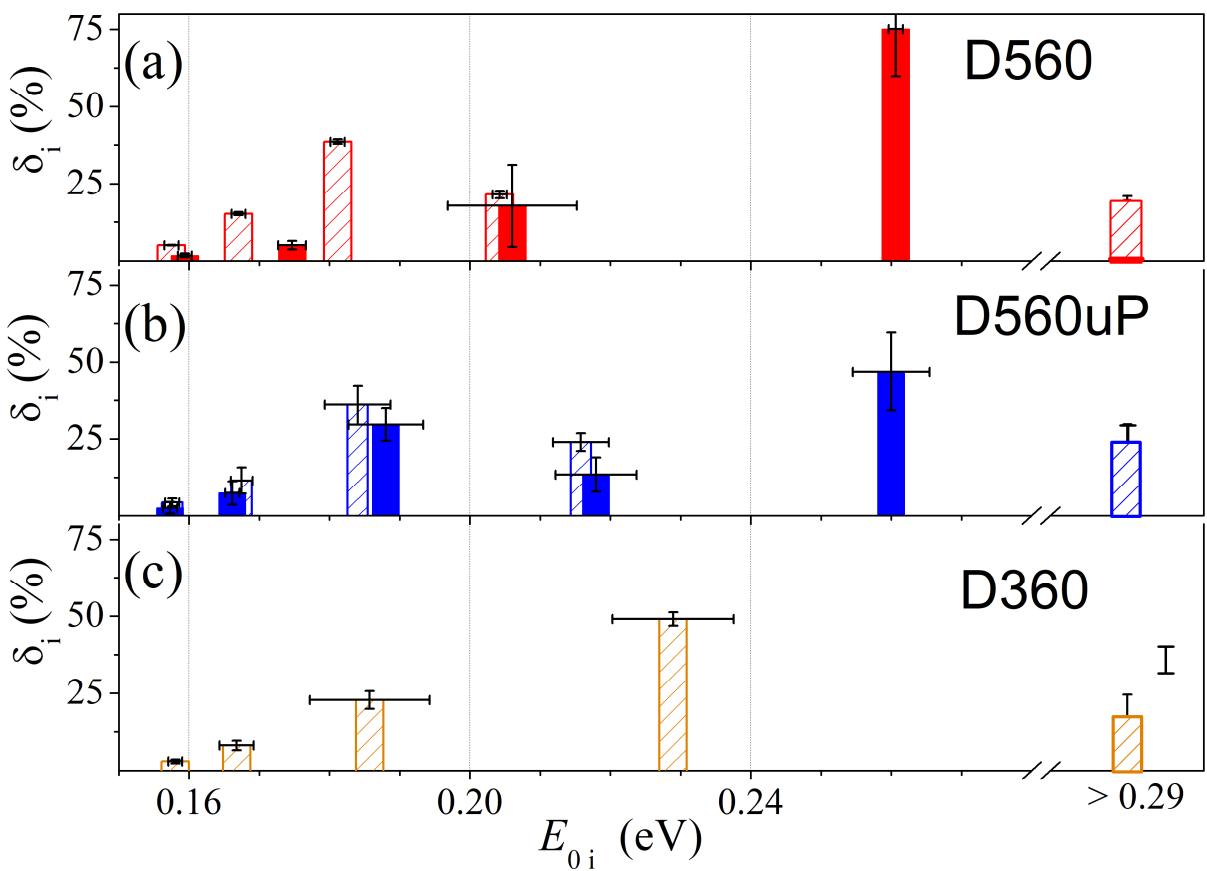


Рис.3.14 Розташування максимумів густин пасток різних типів та їхній відносний внесок у загальну ГЕС для зразків D560 (a), D520uP (b) та D360 (c). Заповнені стовпці відповідають вихідним зразкам, заштриховані – після 6-місячного зберігання. Напруга зміщення 0 В.