

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Фізичний факультет  
Кафедра загальної фізики

На правах рукопису

**Вплив умов виготовлення на електрофізичні властивості структур кремній-полімер**

**Галузь знань:** 10 Природничі науки  
**Спеціальність:** 104 Фізика та астрономія  
**Освітня програма:** Фізика та астрономія

**Кваліфікаційна робота бакалавра**  
студента 4 курсу  
Денис КАЛЮЖНИЙ

**Науковий керівник:**  
доктор фізико-математичних наук,  
професор, професор кафедри загальної фізики  
Олег ОЛІХ

Робота заслухана на засіданні кафедри загальної фізики та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №\_\_\_ від «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024р.

В.о. завідувача кафедри загальної фізики

проф. Олег Коротченков

Київ – 2024

## **ВИТЯГ**

з протоколу № \_\_\_\_\_

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент \_\_\_\_\_ виконав та захистив  
кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою \_\_\_\_\_.

Голова ЕК \_\_\_\_\_

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 р.

## АНОТАЦІЯ

**Денис КАЛЮЖНИЙ.** Вплив умов виготовлення на електрофізичні властивості структур кремній-полімер.

*Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітньо-професійна програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра загальної фізики. – Київ – 2024.*

**Науковий керівник:** д. фіз.-мат. наук, професор Олег ОЛІХ, професор кафедри загальної фізики.

Проведено дослідження впливу швидкості спінінгування, часу ізотермічної витримки та застосування ультразвукової обробки (УЗО) на параметри структур кремній-PEDOT:PSS. Виявлено, що збільшення швидкості спінінгування викликає зменшення шунтуючого опору та зростання напруги ефективної інжекції дірок, а УЗО більш ефективна у випадку структур з тоньшим полімерним шаром.

**Ключові слова:** кремній, PEDOT:PSS, діодна структура, вольт-фарадна характеристика, вольт-амперна характеристика.

## SUMMARY

**Denys KALYUZHNY.** The influence of fabrication conditions on the electro-physical properties of silicon-polymer structures.

*Bachelor qualification in specialty 104 Physics and astronomy, educational and professional program "Physics". – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, General Physics Department. – Kyiv. – 2024.*

**Research supervisor:** Doctor of Physics and Mathematics, Professor Oleg OLIKH, Professor at General Physics Department.

The influence of spinning speed, isothermal holding time, and application of ultrasound treatment (UST) on the parameters of silicon-PEDOT:PSS structures was studied. It was found that an increase in the spinning speed causes a decrease in the shunt resistance and an increase in the effective hole injection voltage, and UST is most effective in the case of structures with a thinner polymer layer.

**Key words:** silicon, PEDOT:PSS, diode structure, current-voltage characteristic, voltage-capacity characteristic.

## ЗМІСТ

|  |    |
|--|----|
| ВСТУП .....                                  | 4  |
| Розділ 1. Огляд літератури .....             | 5  |
| 1.1. Принцип роботи сонячного елемента ..... | 5  |
| 1.2. Покоління сонячних елементів .....      | 6  |
| 1.3. Органічні сонячні елементи .....        | 9  |
| Розділ 2. Методика роботи .....              | 11 |
| 2.1 Методика виготовлення зразків .....      | 11 |
| 2.2 Експериментальні методики .....          | 12 |
| Розділ 3. Отримані результати .....          | 13 |
| 3.1 Вольт-фарадні характеристики .....       | 13 |
| 3.2 Вольт-амперні характеристики .....       | 17 |
| 3.2 Частотні залежності імпедансу .....      | 20 |
| 3.2 Частотні залежності ємності .....        | 22 |
| Висновки .....                               | 27 |
| Список використаних джерел .....             | 28 |

## ВСТУП

XXI століття принесло нові виклики для традиційної енергетики, що базується на викопному паливі. Наукові дослідження чітко продемонстрували негативний вплив спалювання викопного палива на довкілля, адже воно призводить до викидів канцерогенів та парникових газів в атмосферу. Ще однією проблемою є виснаження запасів викопного палива, що робить його нездатним задовольнити зростаючі потреби людства в енергії в майбутньому. Внаслідок цього, пошук альтернативних джерел енергії, які здатні до відновлення, став вкрай актуальним.

Сонячні панелі, або сонячні батареї, набирають популярності як одне з найперспективніших джерел альтернативної енергії. Їхня здатність генерувати чисту та відновлювальну енергію робить їх цінним ресурсом у боротьбі з екологічними проблемами, що загострюються. Завдяки стрімкому розвитку технологій сонячної енергетики за останні роки, ціни на сонячні панелі значно знизилися, роблячи їх доступнішими для широкого кола споживачів.

Дослідження полягає у комплексному вивченні впливу умов виготовлення на електрофізичні властивості структур кремній-полімер з використанням сучасних методів дослідження. Популярність електронних структур з полімерними шарами обумовлена їх високою ефективністю, гнучкістю, легкістю, можливістю налаштування властивостей, екологічністю та широким спектром застосувань. Ці переваги роблять полімерні матеріали привабливими для інноваційних розробок у багатьох галузях сучасної електроніки. Водночас, їхні електрофізичні властивості значною мірою залежать від умов виготовлення. Розуміння впливу цих факторів на властивості структур кремній-полімер є ключовим для розробки нових та вдосконалення існуючих пристроїв з покращеними характеристиками та продуктивністю.

## Розділ 1. Огляд літератури

### 1.1. Принцип роботи сонячного елементу

Фотоелектричні перетворювачі, або сонячні елементи, являють собою сукупність фотоелементів, які генерують електричну енергію з сонячного випромінювання. Ці елементи складаються з масиву фотоелектричних комірок, які також відомі як фотоелементи або ФЕП. З фронтального боку сонячного елемента, орієнтованого на сонце, зазвичай розташовується тонкий шар скла, що пропускає світло та захищає напівпровідникові пластини.

Фотоелектричний елемент ґрунтується на принципі роботи р-n-переходу, який утворюється при з'єднанні шару кремнію р-типу та n-типу. У шарі n-типу спостерігається надлишок вільних електронів, а в шарі р-типу - надлишок позитивно заряджених дірок. На межі цих шарів, яка називається р-n-переходом, виникає електричне поле. При освітленні сонячним світлом фотони з енергією, більшою за ширину забороненої зони кремнію, генерують електронно-діркові пари. Якщо до р-n-переходу підключити зовнішній провідник, то електрони з n-шару, що не були рекомбіновані з дірками в зоні просторового заряду, будуть переміщатися через провідник до р-шару, а потім з р-шару назад до n-шару, утворюючи замкнутий потік електричного струму. В області навколо р-n-переходу, званої зоною просторового заряду або зоною виснаження, концентрація носіїв заряду значно менша, ніж в основному матеріалі. [1]

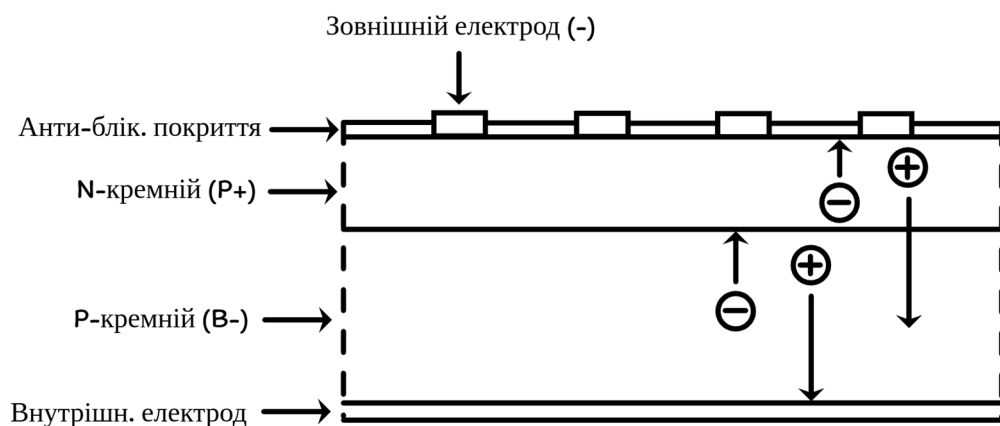
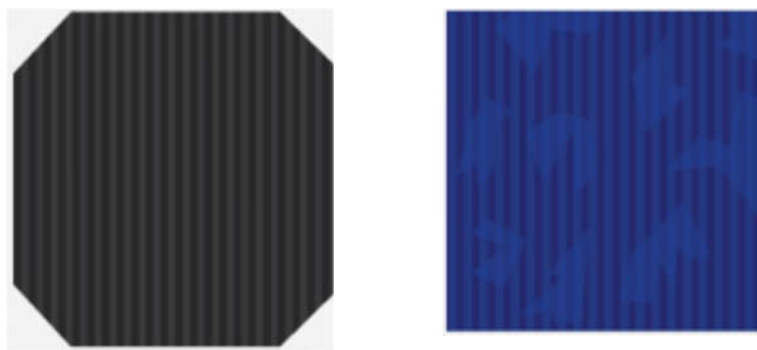


Рис.1.1 Схема сонячного елемента

## 1.2. Покоління сонячних елементів

Перше покоління сонячних елементів, також відоме як кристалічні кремнієві фотоелементи [2]. Ці фотоелементи виготовляються з монокристалічного або полікристалічного кремнію, який є напівпровідниковим матеріалом.

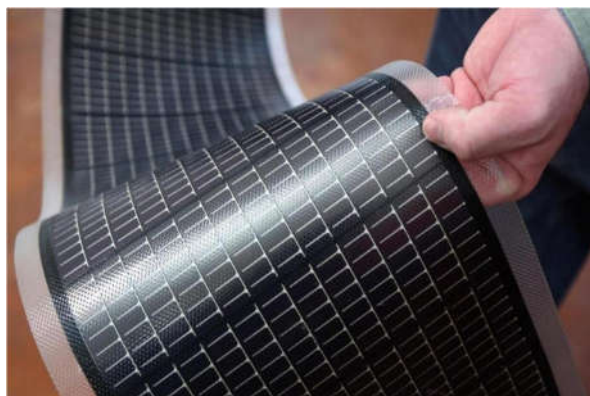


*Рис.1.2 Типи сонячних елементів: а - монокристалічний, б - полікристалічний*

Перше покоління сонячних батарей лідирує за ефективністю, сягаючи 22%, роблячи їх ідеальним вибором для масштабних сонячних електростанцій. Ці фотоелементи вражають довговічністю, слугуючи 25 і більше років, що робить їх економічно вигідним вкладенням на довгострокову перспективу. Їхня стійкість до механічних пошкоджень та несприятливих факторів навколишнього середовища робить їх надійним рішенням для різних умов експлуатації. Незважаючи на численні переваги, перше покоління сонячних батарей має й певні недоліки, що стримують їх широке застосування. Їх висока вартість робить їх доступними не для всіх, обмежуючи поширення сонячної енергетики. Складність та енергоємність виробництва кремнієвих фотоелементів негативно впливають на екологічність цього типу сонячних батарей, порівняно з іншими. Додатковим обмеженням є зниження їх ефективності з підвищенням температури, що може суттєво вплинути на продуктивність в спекотних кліматичних умовах.

Друге покоління сонячних елементів [2], також відоме як тонкоплівкові фотоелементи, ґрунтується на використанні тонких шарів напівпровідникових матеріалів, таких як аморфний кремній, кадмій телурид (CdTe) та купрум індій селенід

(CIS). Ці фотоелементи виготовляються за допомогою менш складних та енергоємних процесів, ніж фотоелементи першого покоління, що робить їх більш доступними. Друге покоління сонячних батарей значно дешевше за своїх попередників, що робить їх більш доступними для широкого кола користувачів та стимулює розвиток сонячної енергетики. Виробництво цих фотоелементів потребує менше ресурсів та енергії, порівняно з першим поколінням, роблячи їх більш екологічно



чистим вибором.

*Рис.1.3 Гнучкий сонячний елемент*

Хоча фотоелементи другого покоління мають й певні недоліки, вони залишаються доступнішим та екологічнішим вибором, порівняно з фотоелементами першого покоління. Їхня нижча ефективність потребує більшої площі для генерування енергії, а з часом їх продуктивність може знижуватися. Деякі матеріали, що використовуються у їх виробництві, можуть бути токсичними, що робить утилізацію складнішою.

Третє покоління сонячних елементів, також відоме як фотоелементи з множинними з'єднаннями, ґрунтується на використанні багат шарових структур та органічних з різних напівпровідникових матеріалів. Ці фотоелементи мають потенціал для значного підвищення ефективності перетворення сонячної енергії в електричну.



*Рис.1.4 Прозорі сонячні панелі*



Табл.1 Порівняння характеристик трьох поколінь сонячних елементів

| Характеристика      | 1 покоління  | 2 покоління  | 3 покоління  |
|---------------------|--|--|--|
| Тип напівпровідника | Кристалічний кремній                                   | Аморфний кремній, CdTe, CIS                                    | Множинні з'єднання напівпровідників  |
| Ефективність        | 15-22%   | 6-12%  | 15-20% (теоретично може бути більше)   |
| Вартість            | Найдорожчі   | Дешевші  | Найдорожчі   |
| Термін служби       | 25-30 років  | 20 років або більше  | 25 років або більше  |
| Гнучкість           | Негнучкі   | Гнучкі   | Гнучкі (деякі типи)  |
| Прозорість          | Непрозорі  | Непрозорі  | Прозорі (деякі типи)   |
| Застосування        | Сонячні панелі для даху, великі сонячні електростанції | Сонячні панелі для даху, портативні сонячні зарядні пристрої   | Великі сонячні електростанції, сонячні панелі для даху, носимі електронні пристрої |
| Переваги            | Висока ефективність, довговічність                     | Низька вартість, простота виробництва, гнучкість               | Найвища теоретична ефективність, гнучкість, прозорість                             |
| Недоліки            | Висока вартість, складність виробництва                | Низька ефективність, деградація, токсичність (деякі матеріали) | Висока вартість, складність виробництва, довговічність (деяких типів)              |

Третє покоління сонячних батарей [3] відкриває нові горизонти для фотовольтаїки, адже володіє потенціалом для значного підвищення ефективності перетворення сонячної енергії в електричну. Це може призвести до зменшення площі, необхідної для генерування аналогічної кількості енергії, роблячи сонячні електростанції більш компактними та економічно вигідними. Додатково,

гнучкість цих фотоелементів робить їх ідеальними для застосування на нерівних або гнучких поверхнях, розширюючи сферу їх використання. Деякі типи фотоелементів третього покоління можуть бути прозорими, що відкриває нові можливості для їх інтеграції в архітектурні проекти та дизайн будівель. Незважаючи на значний потенціал, фотоелементи третього покоління мають й певні недоліки, які стримують їх широке застосування. Їхня висока вартість робить їх доступними не для всіх, обмежуючи поширення цієї технології. Складність та енергоємність виробництва негативно впливають на екологічність фотоелементів третього покоління, порівняно з іншими типами. Додатковим обмеженням є те, що довговічність деяких типів цих фотоелементів все ще досліджується, що робить їх менш привабливими для інвестицій в довгостроковій перспективі.

### **1.3. Органічні сонячні елементи**

Органічні сонячні елементи (ОСЕ) – це тип сонячних батарей, які використовують органічні напівпровідникові матеріали для перетворення сонячного світла на електрику [2]. Коли сонячне світло потрапляє на ОСЕ, воно поглинається органічним напівпровідниковим матеріалом.

Цей матеріал складається з двох шарів: донорного та акцепторного. Поглинуте світло створює збудження, які розділяють електрони та дірки в напівпровіднику. Електрони переміщуються до донорного шару, а дірки – до акцепторного. Цей розділений заряд створює електричне поле. Якщо до ОСЕ підключити провідник, електрони можуть текти через нього, створюючи електричний струм. Існують різні конструкції ОСЕ, кожна з яких має свої сильні та слабкі сторони. Якість роботи ОСЕ залежить від застосованих напівпровідникових матеріалів та способів виготовлення. На відміну від традиційних кремнієвих сонячних батарей, які виготовляються з жорстких, крихких кристалів, ОСЕ використовують легкі, гнучкі матеріали, подібні до пластику. Це робить їх простішими та зручнішими для транспортування, монтажу й використання на нерівних або нестандартних поверхнях, де кремнієві панелі не підходять. Органічні матеріали, з яких виготовляються ОСЕ, як правило, дешевші. Їх можна виготовляти за допомогою рулонних

процесів, подібних до друку. Цей метод виробництва потенційно робить ОСЕ більш простими у виробництві, ніж кремнієві панелі. Але дивлячись на всі переваги, наразі ОСЕ мають і недоліки. Вони перетворюють меншу частку сонячного світла на електрику, що призводить до збільшення займаної площі. Мають тенденцію деградувати з часом швидше, ніж кремнієві панелі через що можуть втрачати свою ефективність протягом кількох років. Деякі органічні матеріали в ОСЕ, можуть бути токсичними, що ускладнює їх утилізацію.



*Рис.1.5 Портативний зарядний пристрій на сонячних батареях, який використовує ОСЕ*

Загалом, ОСЕ володіють низкою важливих переваг над кремнієвими панелями, роблячи їх перспективним альтернативним джерелом сонячної енергії з великим потенціалом для широкого застосування. Вчені та інженери постійно працюють над покращенням ефективності, довговічності та екологічності ОСЕ.

## Розділ 2. Методика роботи

### 2.1 Методика виготовлення зразків

В роботі проводилося виготовлення діодних структур з кремній – полімер. Для цього на монокристалічні пластини кремнію з електронною провідністю методом спінінгування наносився шар poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS), після чого для утворення омічних контактів з боку полімеру напилявся шар срібла, а з тильної сторони механічним способом наносився шар евтектики GaZn. Послідовність дій була наступна:

1. Травлення кремнію в 30%-розчині HF протягом 15 с.
2. Промивання пластини в дистильованій воді.
3. Нанесення розчину PEDOT:PSS.
4. Спінінгування на протязі 30 с зі швидкістю обертання  $\omega$ .
5. Витримка зразків при кімнатній температурі тривалістю  $t_d$ .
6. Відпал при температурі 140 °C на протязі 15 хв.
7. Вакуумне напилення срібного контакту на полімерну плівку.
8. Відколювання запиленних країв структур.
9. Втирання контакту ZnGa.

В роботі використовувалися пластини n-Si легованого фосфором з питомим опором 1-10 Ом см товщиною  $525 \pm 25$  мкм, з яких вирізалися елементи розміром  $1 \times 1$  см<sup>2</sup>. Кінцева (після розколювання) площа зразків  $S$  складала від 10 до 20 мм<sup>2</sup>. Для створення полімерного шару використовувався водний (3-4)% розчин PEDOT:PSS (655201-25G). Використовувалися дві швидкості спінінгування: 3000 та 5000 об/хв в залежності від зразка. Крім того, варіювався час ізотермічної витримки  $t_d$ : 20 хв або 50 хв. Для кожного з вибраних режимів виготовлювалося декілька зразків, які надалі маркуватимуться за схемою DX-Y, де X – кількість тисяч обертів за хвилину під час спінінгування, Y – величина  $t_d$ . Наприклад, D3-50 стосуватиметься зразків, при виготовленні яких застосовувалося спінінгування зі швидкістю 3000 об/хв та які витримувалися при кімнатній температурі протягом 50 хв.

Крім того, частина зразків під час ізотермічної витримки при кімнатній температурі піддавалася ультразвуковій обробці. Для цього зразок розміщувався на поверхні п'єзоперетворювача, в якому збуджувалися повздовжні (частотою 2,5 МГц) або радіальні (500 кГц) коливання. Акустичний контакт створювався за допомогою вакуумного масла або спеціального гелю на водяній основі. Відповідні зразки позначатимуться літерою «u»: DX-Yu.

Метою роботи було визначення впливу вказаних факторів виготовлення (швидкість спінінування, час витримки при кімнатній температурі, наявність ультразвукової обробки) на електрофізичні параметри діодних структур.

## 2.2 Експериментальні методики

В роботі проводилися наступні вимірювання діодних структур:

- вольт-фарадних (CV) характеристик;
- залежностей ємності від частоти (C-f);
- залежностей активного та реактивного опору від частоти (RR-f);
- вольт-амперних характеристик (ВАХ).

CV, C-f та RR-f вимірювання проводилися за допомогою LRC вимірювач Sourcetronic ST2829C. Амплітуда вимірювального сигналу складала 10 мВ. CV характеристики вимірювалися в діапазоні -1,5-1,5 В на частотах 1 МГц, 100 кГц та 10 кГц. Діапазон C-f та RR-f вимірів складав від 200 Гц до 1 МГц, причому частотна залежність ємності визначалася при зворотній зміщеннях від 1,2 до 0 В, а залежності імпедансу – при нульовому зміщенні та прямому 0,4 В.

Для вимірювання прямих ділянок ВАХ використовувався джерело-вимірювач постійного струму Keithley 2450. Вимірювання проводилися в діапазоні до 1 В з кроком 10 мВ.

Експерименти проводилися при кімнатній температурі, для її контролю використовувався елемент Р100, величина опору якого визначалася за допомогою мультиметра Keithley DMM6500.

## Розділ 3. Отримані результати

### 3.1 Вольт-фарадні характеристики

Типові CV-характеристики досліджуваних зразків наведено на рис.3.1. Видно, що ємність структури залежить від частоти вимірювання, особливо при прямому зміщенні. Відомо, що при зменшенні частоти внесок у ємність починають давати більш повільні енергетичні рівні.

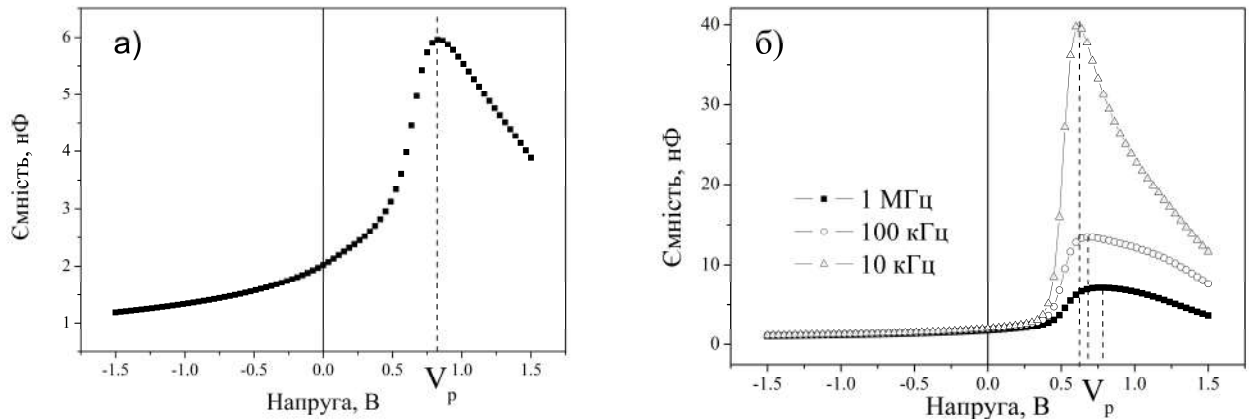


Рис.3.1. Типові вольт-фарадні характеристики досліджуваних структур. Зразки D3-20u (а) та D3-20 (б).

З літератури відомо, що доцільно окремо аналізувати прямі та зворотні ділянки подібних характеристик. Зокрема, при зворотному зміщенні ємність діодної структури С має визначатися концентрацією носіїв  $N$  та висотою бар'єру  $V_b$  [4]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{S^2 q \epsilon \epsilon_0 N} (V_b - V), \quad (3.1)$$

де  $\epsilon$  – діелектрична проникність напівпровідника (в нашому випадку  $\epsilon=11,7$ ),  $V$  – прикладена зворотна напруга. Тобто, використовуючи зворотну вольт-фарадну характеристику (ВФХ) можна визначити профіль легування  $N(x)$ , де концентрація носіїв у певній точці визначається через похідну по напрузі від величини, оберненої до квадрату ємності

$$N(x) = \frac{2}{S^2 q \epsilon \epsilon_0} \left[ \frac{d(C^{-2})}{dV} \right]^{-1}, \quad (3.2)$$

а відстань даної точки від границі розділу

$$x = \frac{S \epsilon \epsilon_0}{C}. \quad (3.3)$$

На рис.3.2 приведені типові результати розрахунку концентрації носіїв. Зауважимо, що вимірювання на частоті 1 МГц дають значення  $N$ , трохи нижчі ніж на інших частотах. Крім того, при 1 МГц спостерігається залежність  $N$  від глибини, неочікувана для кремнієвих пластин, які використовувалися. Тому для оцінки  $N$  у зразках використовувалися дані отримані при частотах 100 кГц та 10 кГц.

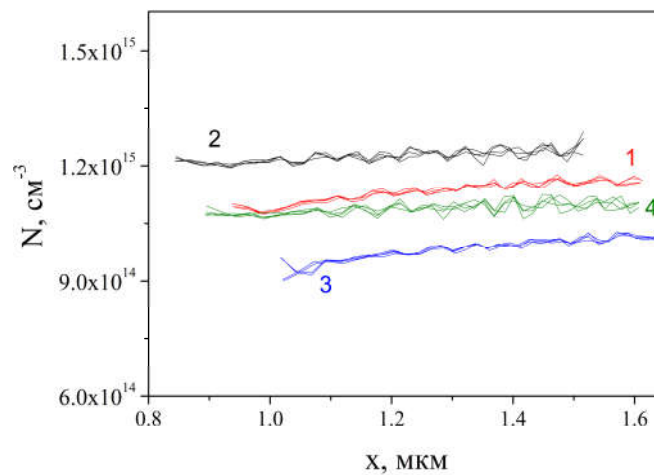


Рис.3.2. Типова залежність концентрації носіїв від відстані до границі розділу. Зразки D3-20u (сімейства кривих 1 та 2) та D3-20 (3, 4). Ємність вимірювалась при частотах 1 МГц (1, 3) та 100 кГц (2,4). Різні криві в одному сімействі відповідають різним вимірюванням

Отримані результати показали, що концентрація носіїв у різних зразках становить  $(1-2) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Залежності концентрації від параметрів виготовлення не виявлено. Зауважимо, що номінальному опору пластин (1-10) Ом см відповідає концентрація електронів  $(0,5-5) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Тобто отримані дані цілком відповідають очікуванням.

Як видно з виразу (3.1), залежність величини, оберненої до квадрату ємності від напруги має бути прямою, причому перетин відповідної апроксимуючої лінії з віссю напруг дозволяє оцінити висоту бар'єру. На рис.3.3 наведено подібні побудови для декількох зразків. Видно, що висота бар'єру залежить від 1) частоти вимірювального сигналу; 2) методу виготовлення структур. Надалі будемо

наводити дані, усереднені по групі зразків, виготовлених за різних умов. Це стосуватиметься як висоти бар'єру, так і інших характеристик.

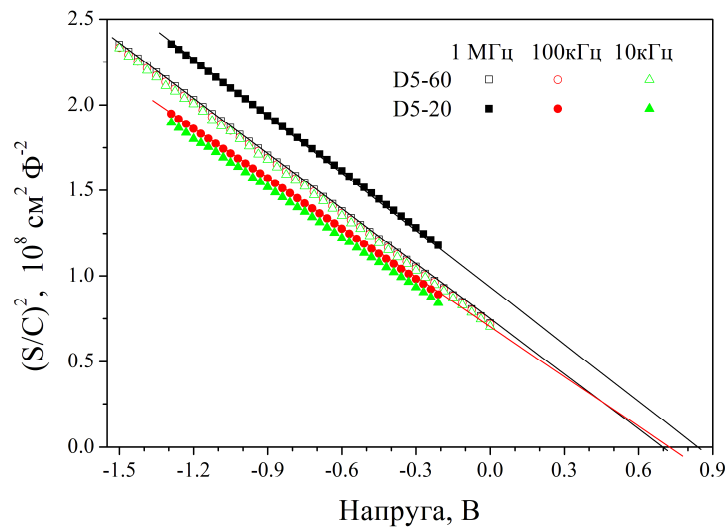


Рис.3.3. Залежності оберненої ємності від напруги зворотного зміщення.

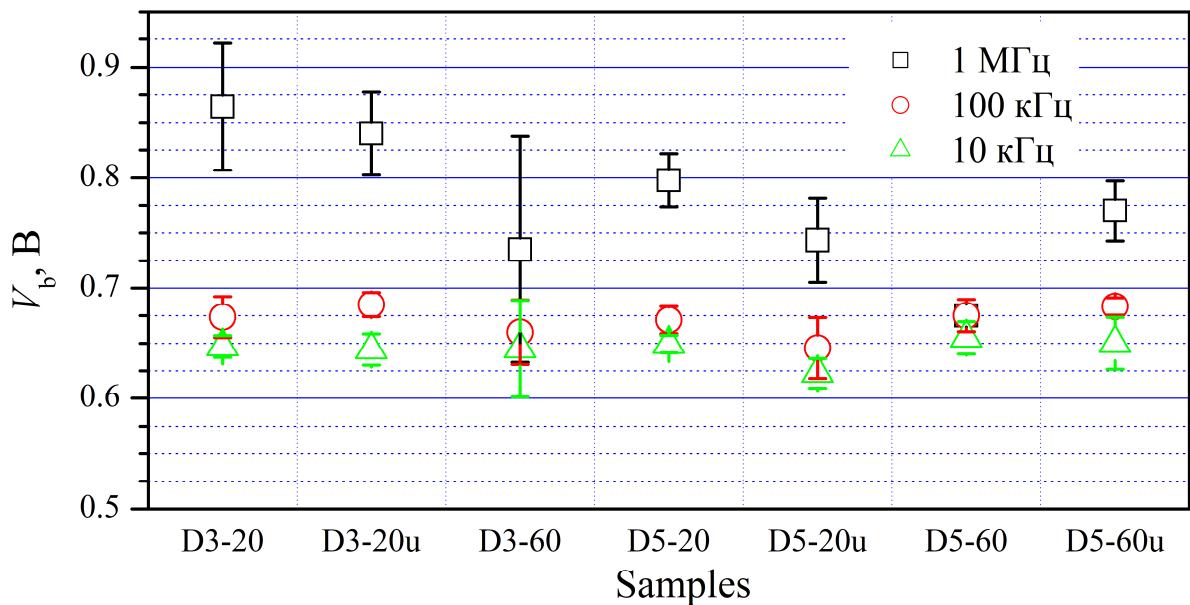


Рис.3.4. Величини висоти бар'єру, визначені з ВФХ при різних частотах для зразків різних серій.

На рис.3.4 наведені значення висот бар'єрів, визначені для зразків різних серій. Видно, що вимірювання при частоті 1 МГц дають збільшені значення висоти бар'єру. З літератури [5] відомо, що додаткова ємність (так звана Helmholtz ємність) може виникати завдяки діелектричному прошарку. Отримані результати показують, що збільшення часу ізотермічної витримки, а також швидкості спінінгування викликають зменшення цієї величини, тобто сприяють зникненню



додаткового прошарку. До певної міри сприяє цьому процесу і ультразвукова обробка (УЗО). Хоча у випадку, коли діелектричний шар не мав би утворюватися, УЗО може слугувати причиною його появи (див. D5-60 та D5-60u). Зазначимо, що в даному випадку відмінності у впливі типу акустичних коливань (повздовжні чи радіальні). Якщо вважати, що за більш низьких частот визначається істинна висота бар'єру, то зміни  $t_d$  та  $\omega$  не мають впливу на  $V_b$ . Щодо дії ультразвуку, то невелике зменшення висоти бар'єру спостерігається для структур, виготовлених при швидшому обертанні.

Якщо при зворотному зміщенні основну роль відіграє ємність зміщеного шару, то в області прямих напруг переважаючою є хімічна (або дифузійна) ємність [6], пов'язана зі зміщенням рівня Фермі та вільними носіями. Вона має суттєву частотну залежність, що і проявляється у експерименті – див. рис.3.1. Відомо [7], що суттєве зростання цієї ємності спостерігається при напругах, що відповідають ефективній інжекції електронів, тоді як максимум залежності  $C(V)$  (напруга  $V_p$  на Рис.3.1) відповідає початку інжекції дірок.

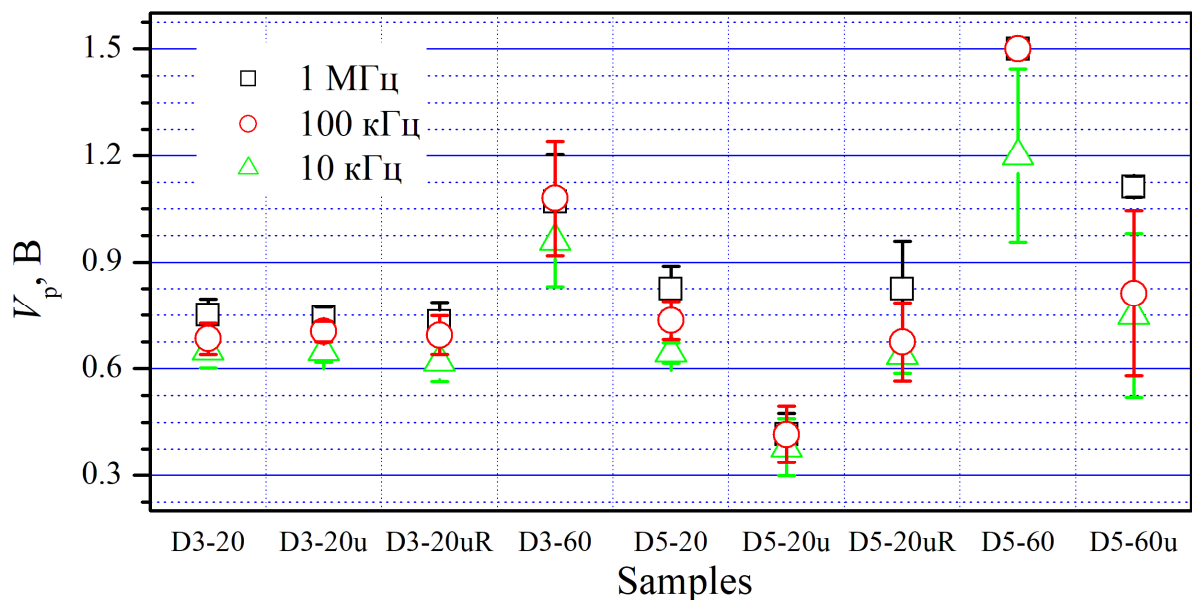


Рис.3.5. Величини початку ефективної інжекції дірок, визначені з ВФХ при різних частотах для зразків різних серій.

На Рис.3.5 представлені отримані значення пікової напруги. Як видно з наведених даних, частотна залежність  $V_p$  достатня слабка, хоча при збільшенні частоти ця величина зростає. Відомо, що спінінгування з більшою швидкістю

спричинює утворення більш тонких шарів полімеру. Отримані результати показують, що зменшення товщини спричинює зростання напруги ефективної інжекції дірок. Проте більш кардинально на цю величину впливає час низькотемпературної ізотермічної витримки: зростання  $t_d$  викликає збільшення  $V_p$ .

Цікавими є результати застосування УЗО. Насамперед зауважимо, що в цьому випадку вплив повздовжніх та радіальних коливань різний і тому дані розділені за типами хвиль: D3-20u, D5-20u та D5-60u стосується зразків, при виготовленні яких були задіяні повздовжні коливання, а D3-20uR та D5-20uR – радіальні. Як видно з рисунку, радіальні коливання фактично не впливають на  $V_p$ , тоді як повздовжні спричинюють зменшення пікової напруги. Проте цей ефект спостерігається лише для зразків, виготовлених з використанням  $\omega = 5000$  об/хв.

### 3.2 Вольт-амперні характеристики

Приклад отриманої ВАХ наведено на рис.3.6. Для її апроксимації використовувалася дво-діодна модель:

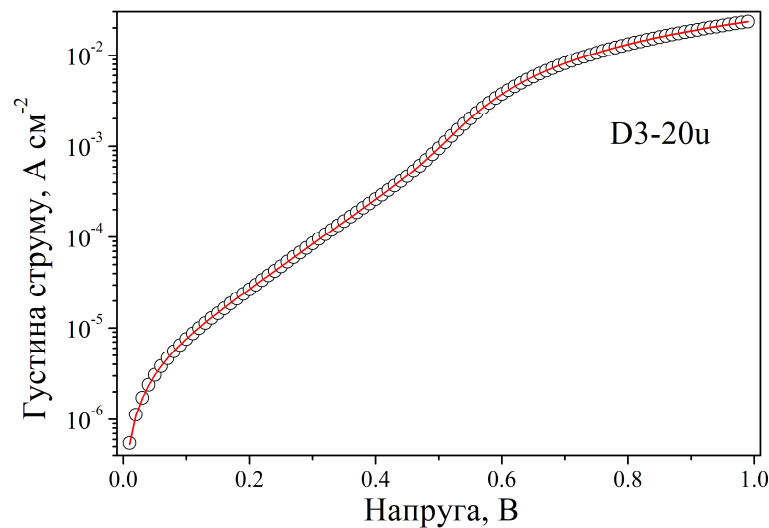


Рис.3.6. Типова ВАХ досліджуваних зразків. Точки- експеримент, лінія – апроксимація відповідно до формули (3.4). Зразок серії D3-20u,  $T = 296$  К.

$$J = J_{01} \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - JR_s)}{kT} \right] - 1 \right\} + J_{02} \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - JR_s)}{n_2 kT} \right] - 1 \right\} + \frac{V - JR_s}{R_{sh}}, \quad (3.4)$$

де перший доданок пов'язаний з процесами рекомбінації у квазі-нейтральній області, другий викликаний рекомбінацією в області просторового заряду (ОПЗ), а останній є струмом шунтування. Апроксимація експериментальних кривих дозволяла визначати густини струмів насичення  $J_{01}$  та  $J_{02}$ , фактор неідеальності  $n_2$ , а також величини послідовного та шунтуючого опорів  $R_s$  та  $R_{sh}$ , відповідно.

Проведені дослідження показали, що умови виготовлення фактично не впливають на величини струмів насичення:  $J_{01}$  є достатньо малою і її значення знаходиться в околі  $10^{-14}$ - $10^{-12}$  А/см<sup>2</sup>, тоді як значення  $J_{02}$  – приблизно  $2 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> (див. рис.3.7).

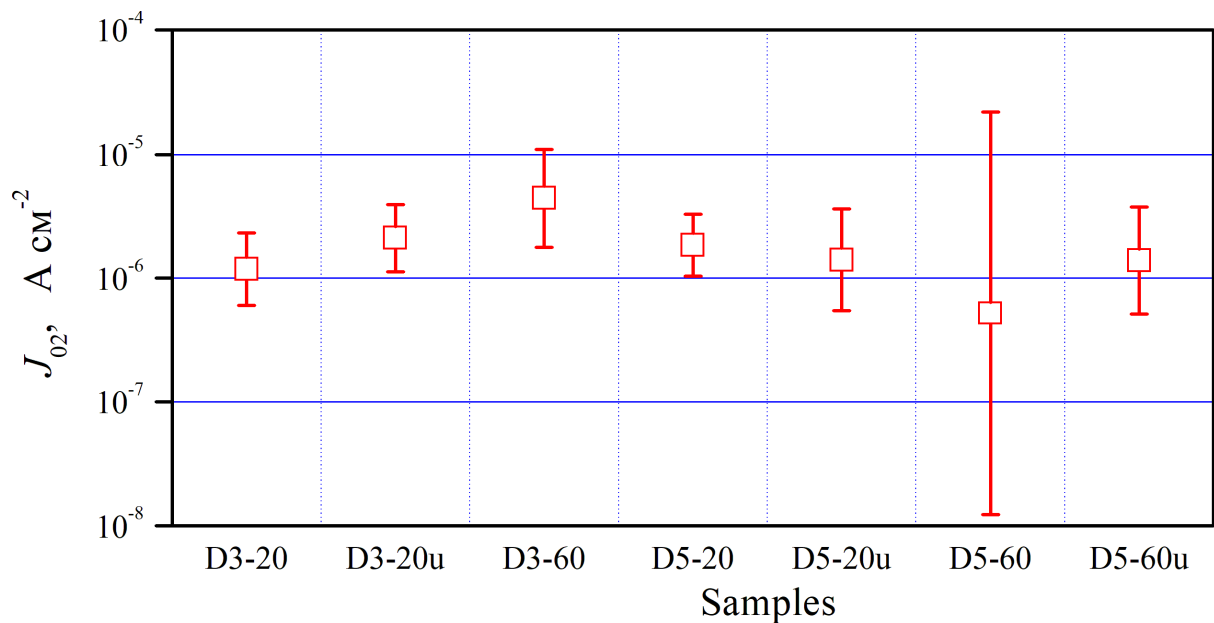


Рис.3.7. Величини густини струму насичення, пов'язаного з процесами рекомбінації в ОПЗ, визначені з ВАХ зразків різних серій.  $T = 296$  К.

На рис.3.8 показані визначені значення фактору неідеальності. Видно, що збільшення часу ізотермічної витримки викликає певне зростання цієї величини. Щодо УЗО, то вона (незалежно від типу хвиль) викликає зменшення  $n_2$ , проте цей ефект спостерігається лише для структур, виготовлених при більшій швидкості спінінгування.

Наступні два рисунки, 3.9 та 3.10 відображають результати, отримані для послідовного та шунтуючого опорів. Для більшості необроблених звуком структур  $R_s$  складає величину близько 10 Ом см<sup>2</sup>. Виключення спостерігається лише для серії D5-60, тобто комбінація збільшення  $\omega$  та  $t_d$  викликає суттєве зростання

послідовного опору. УЗО також може бути причиною збільшення  $R_S$ , проте, як це спостерігалось і раніше, ефект має місце лише для тонких шарів полімеру і по-  
вздовжніх коливань.

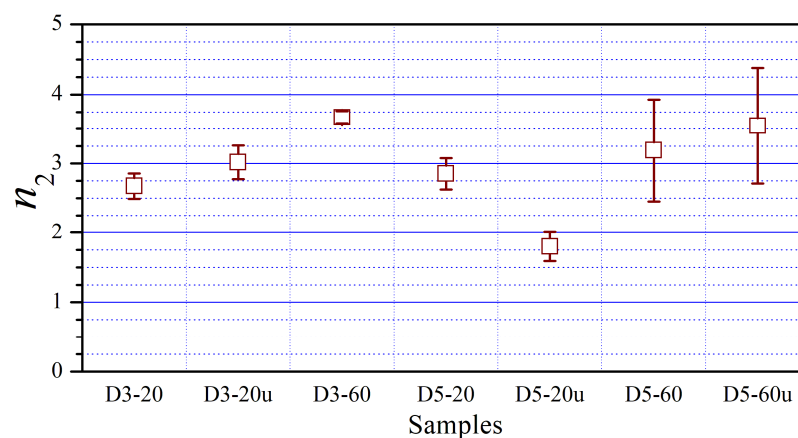


Рис.3.8. Величини фактору неідельності, визначені з ВАХ зразків різних серій.

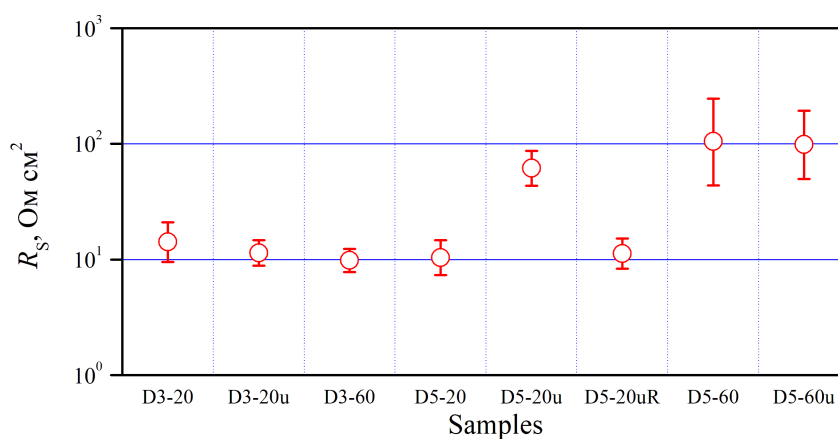


Рис.3.9. Величини послідовного опору, визначені з ВАХ зразків різних серій.

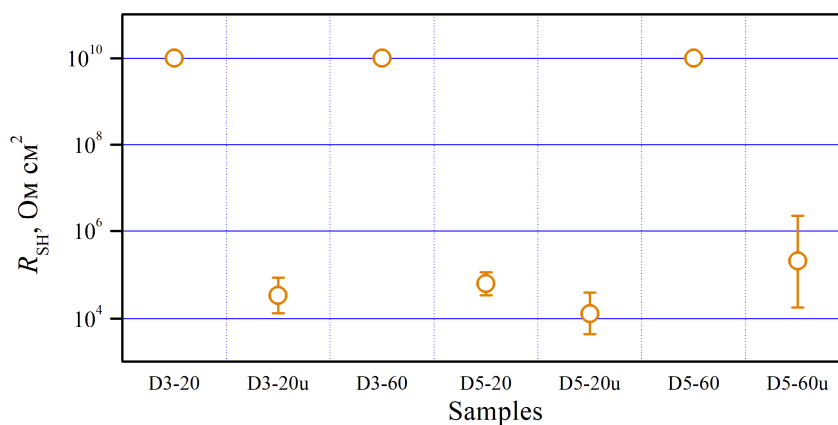


Рис.3.10. Величини шунтуючого опору, визначені з ВАХ зразків різних серій.

Для серій D3-20, D3-60, D5-60 шунтуючий опір не впливає проходження струму (перевищує 10 Ом см<sup>2</sup>). Проте збільшення швидкості спінінгування (потоншення шару полімеру) призводить до посилення процесів позабар'єрного проходження носіїв заряду. Водночас цей ефект може бути подоланий збільшенням тривалості ізотермічної витримки. УЗО (незалежно від типу коливань) спричинює зменшення шунтуючого опору.

### 3.2 Частотні залежності імпедансу

Імпедансна спектроскопія передбачає вимірювання дійсної  $Z'$  та уявної  $Z''$  частин повного опору  $Z$  від частоти [8]. Подібні виміри були проведені і в нашій роботі – див. Рис.3.11а. Аналіз отриманих результатів проводиться шляхом будови діаграм Найквіста (залежностей  $-Z''$  від  $Z'$ , див. рис.3.11б) та подальшої їхньої апроксимації відповідно до вибраної моделі.

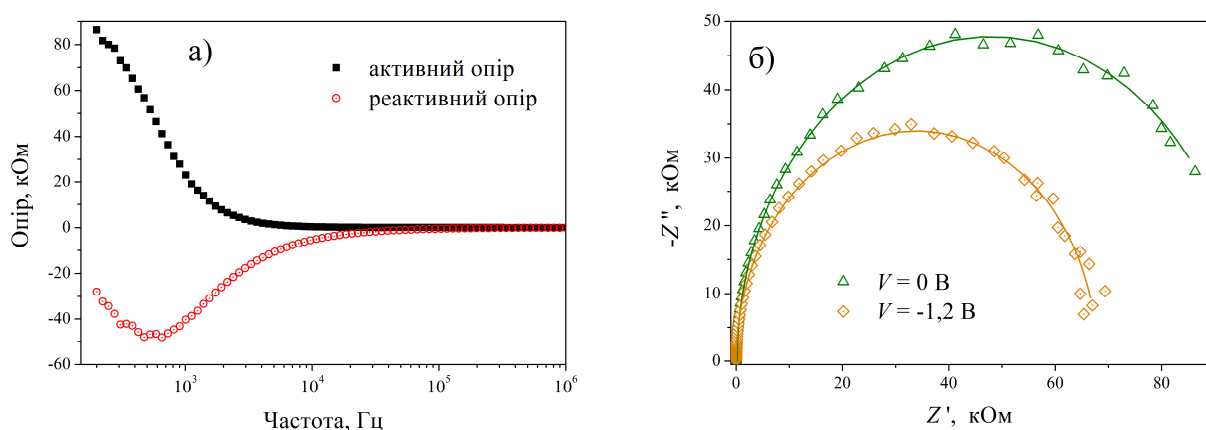


Рис.3.11. Типові (а) частотні залежності дійсної та уявної частин комплексного опору ( $V=0$ ) та (б) діаграми Найквіста при різних напругах зміщення (точки – експеримент, лінії – апроксимація відповідно до моделі на рис.3.12). Зразок D5-20.

В нашому випадку отримані результати добре апроксимувалися в межах моделі, яка зображена на рис. 3.12 та містить конденсатор і два опори: послідовний та паралельний. При цьому використовувалася програма EIS Spectrum Analyser, що має безкоштовну ліцензію. Вимірювання на визначення параметрів

проводилися при різних величинах зворотної напруги. Отримані величини ємності були використані для визначення висоти бар'єру відповідно до формули (3.1).

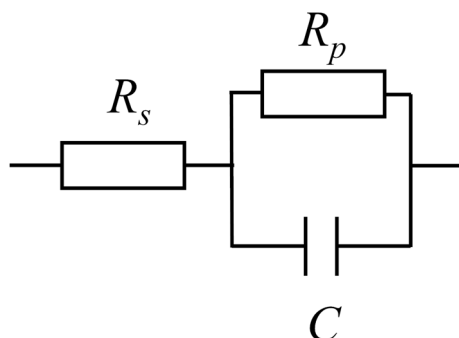


Рис.3.12. Еквівалентна схема, що використовувалася для апроксимації імпедансних вимірів.

На рис.3.13 наведено приклади відповідних вольт-фарадних характеристик, отриманих в результаті вимірів частотної залежності імпедансу. Видно, що отримані залежності надзвичайно добре апроксимуються поліномом першого порядку, як і передбачається теорією.

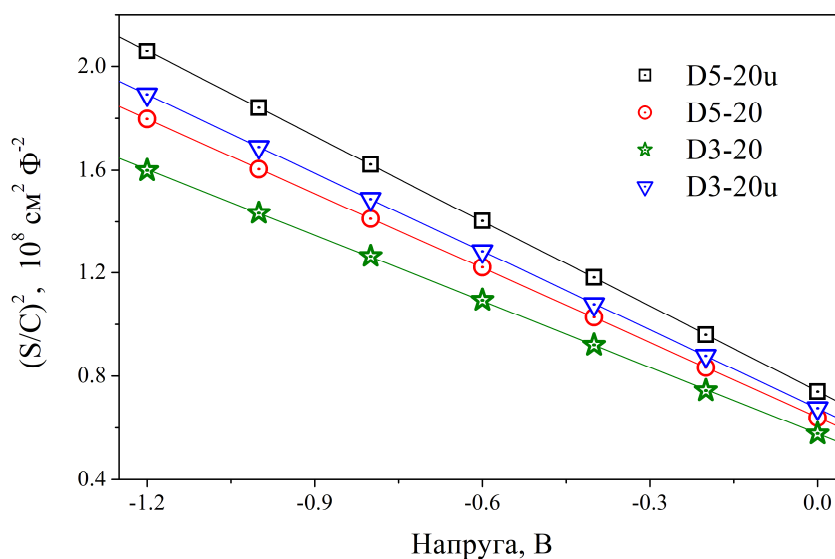


Рис.3.13. Типові залежності оберненої ємності, визначеної з імпедансних вимірів, від напруги зворотного зміщення для зразків різних серій. Точки – результати застосування моделі, лінії – лінійна апроксимація

Результати визначення висоти бар'єру представлені на рис.3.14. Отримані величини приблизно збігаються зі значеннями, отриманими з ВФХ, виміряних при використанні сигналу частотою 100 кГц. Як і у вказаному випадку, висота

бар'єру практично не залежить від варійованих в роботі умов виготовлення структур.

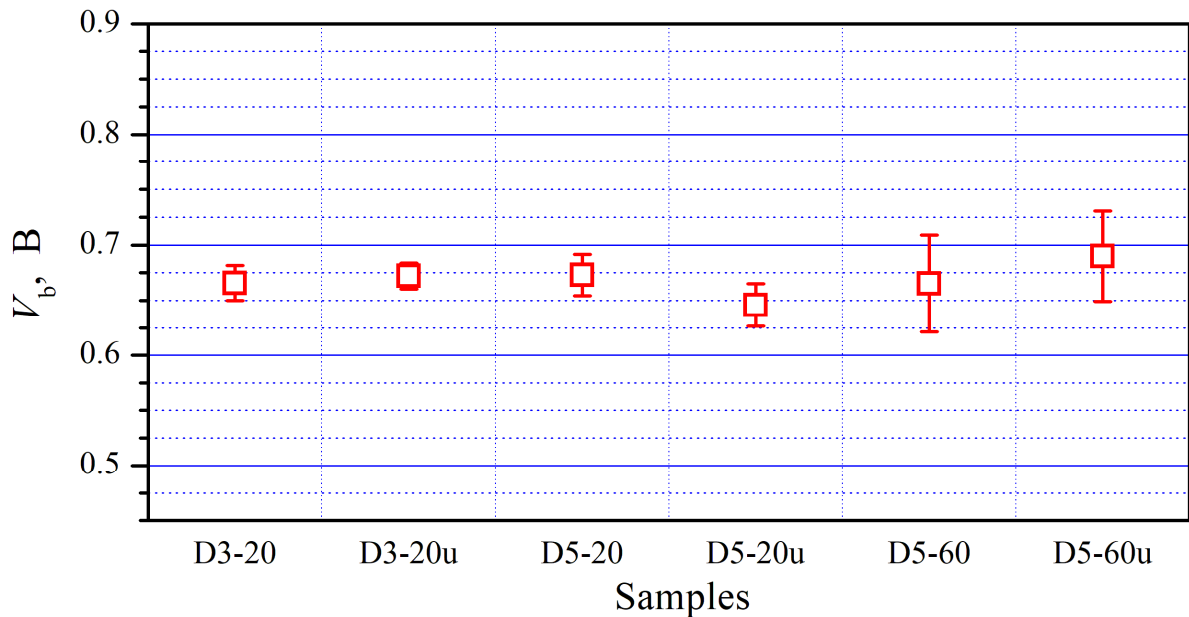


Рис.3.14. Величини висоти бар'єру, визначені з частотно-імпедансних вимірів для зразків різних серій.

### 3.2 Частотні залежності ємності

Як вже зазначалося раніше, в роботі також проводилися вимірювання частотних залежностей ємності створених діодних структур при різних напругах зміщення. Типові відповідні залежності представлені на рис.3.15.

Відомо [4,9,10], що подібні виміри дозволяють оцінити густину енергетичних станів  $n_t$  в різних точках забороненої зони:

$$n_t(E_f - E_V) = -\frac{V_b}{qWS} \cdot \frac{dC}{df} \cdot \frac{f}{kT}, \quad (3.5)$$

де  $E_V$  – енергія, що відповідає вершині валентної зони,  $W$  – ширина області просторового заряду:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(V_b - V)}{qN}}, \quad (3.6)$$

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

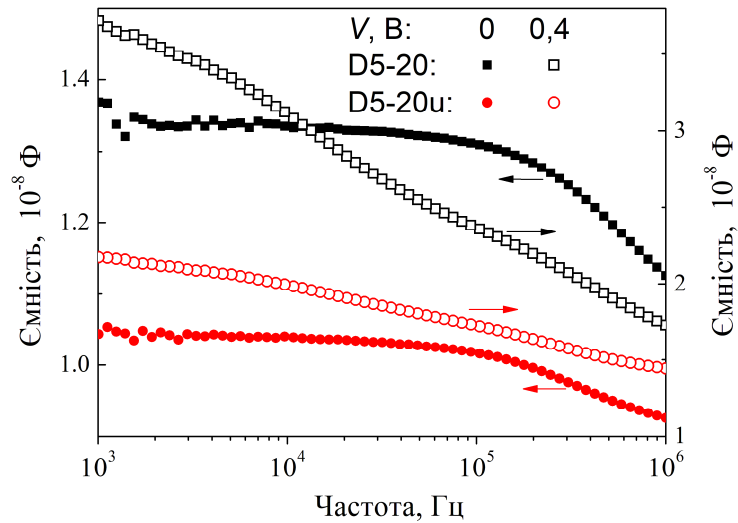


Рис.3.15. Типові частотні залежності ємності для зразків серії D5-20 (квадрати) та D5-20u (кола). Напруга зміщення  $V$ , В: 0 (заповнені символи), 0,4 В (порожні символи).

$$E_f - E_v = kT \cdot \ln \left( \frac{f_0}{f} \right), \quad (3.7)$$

де  $f_0$  залежить від густини енергетичних станів поблизу вершини валентної зони, теплової швидкості носіїв та поперечного перерізу захоплення носіїв пастками. В нашому випадку для структур з полімерним шаром ми використовували значення  $f_0 = 5 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$  подібно до авторів роботи [4]. Крім того використовували значення  $V_{bi}$ , отримані з ВФХ, виміряних при 100 кГц. Отримані для густин станів (ГС) результати представлені на рис.3.16. Крім того, на рис.3.17 наведено значення енергій, які відповідають максимуму ГС, а на рис.3.18 – загальні концентрації па-сток у всьому спектральному діапазоні  $N_t$ :

$$N_t = \int n_t dE_f, \quad (3.8).$$

Зазначимо, що в умовах прямого зміщення (якому відповідають, наприклад, частини в та г Рис.3.16) у ємнісний сигнал зможуть давати внесок рівні, розташовані, з просторової точки зору, поблизу границі розділу областей з різною провідність, а з енергетичної – глибше у забороненій зоні. Крім того, в цьому випадку зменшується ширина ОПЗ (див. формулу (3.6)) і тому у випадку розташування



пасток в області р-п-переходу загальна ГС має зростати, що і спостерігається в експерименті - див. Рис.3.18.

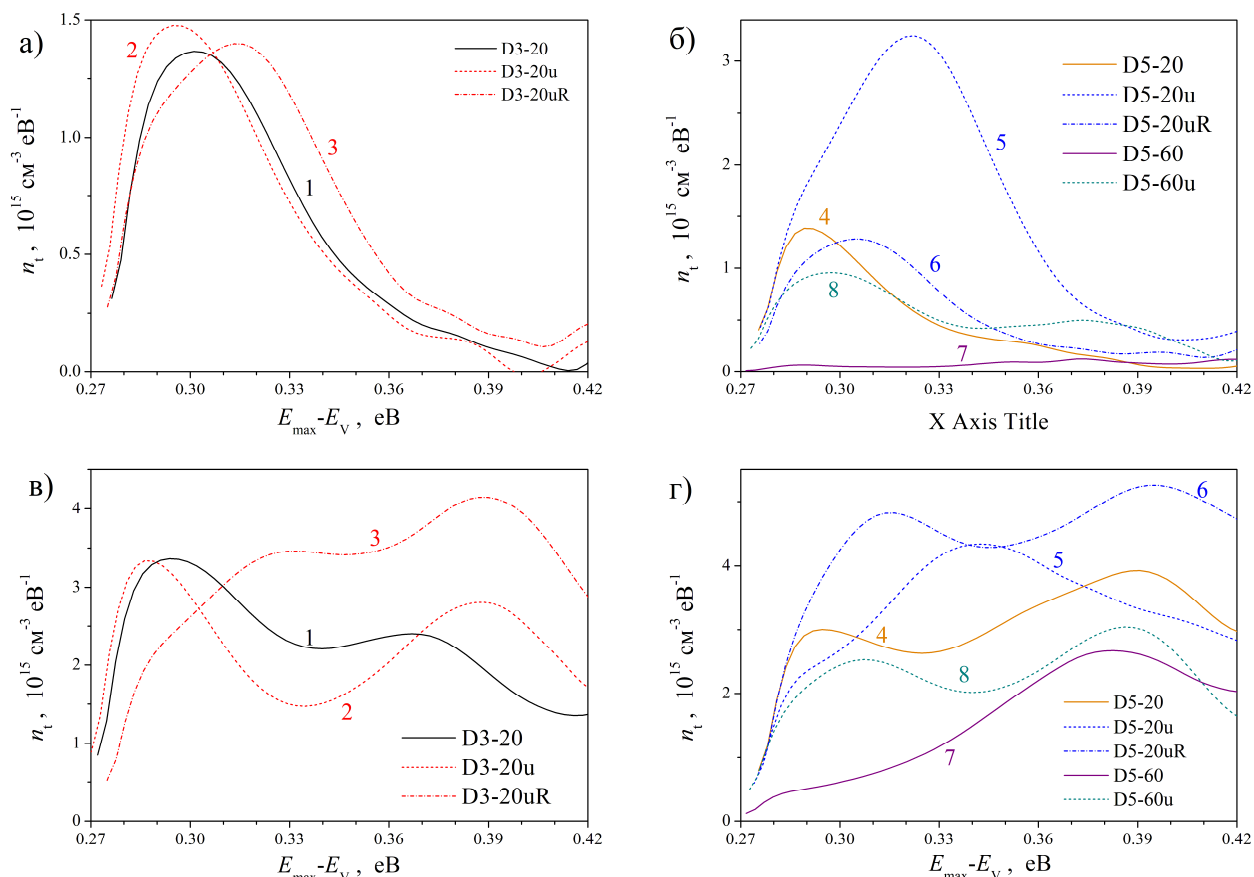


Рис.3.16. Розподіл густини станів пасток у досліджуваних зразках. Напруга зміщення, В: 0 (а, б), 0,4 В (в, г). Зразки серії D3-20 (криві 1), D3-20u (2), D3-20uR (3), D5-20 (4), D5-20u (5), D5-20uR (6), D5-60 (7), D5-60u (8).

З наведених на рис.3.16-3.18 даних видно, що в досліджуваних структурах переважають три рівні E1, E2 та E3 з енергетичним положенням  $(0,29 \pm 0,01)$ ,  $(0,32 \pm 0,01)$  та  $(0,38 \pm 0,01)$  еВ вище вершини валентної зони, відповідно. Енергетична структура зразків, виготовлених з використанням  $td=20$ хв без застосування УЗО схожа: присутні рівні E1 та E3, причому пастки, яким відповідає E3, розташовані переважно поблизу границі поділу (відповідний сигнал з'являється лише при  $V=0,4$  В). Швидкість спінінування фактично не впливає концентрацію пасток E1, проте в структурах з більш тонким полімерним прошарком кількість пасток E3 вища. Структури, виготовленні при  $\omega=3000$  об/хв з точки зору ГС фактично стійкі до УЗО з використанням повздовжніх хвиль. Водночас, застосування

радіальних хвиль викликає перебудову E1->E2 та збільшення загальної концентрації пасток (особливо внаслідок підвищення концентрації E3).

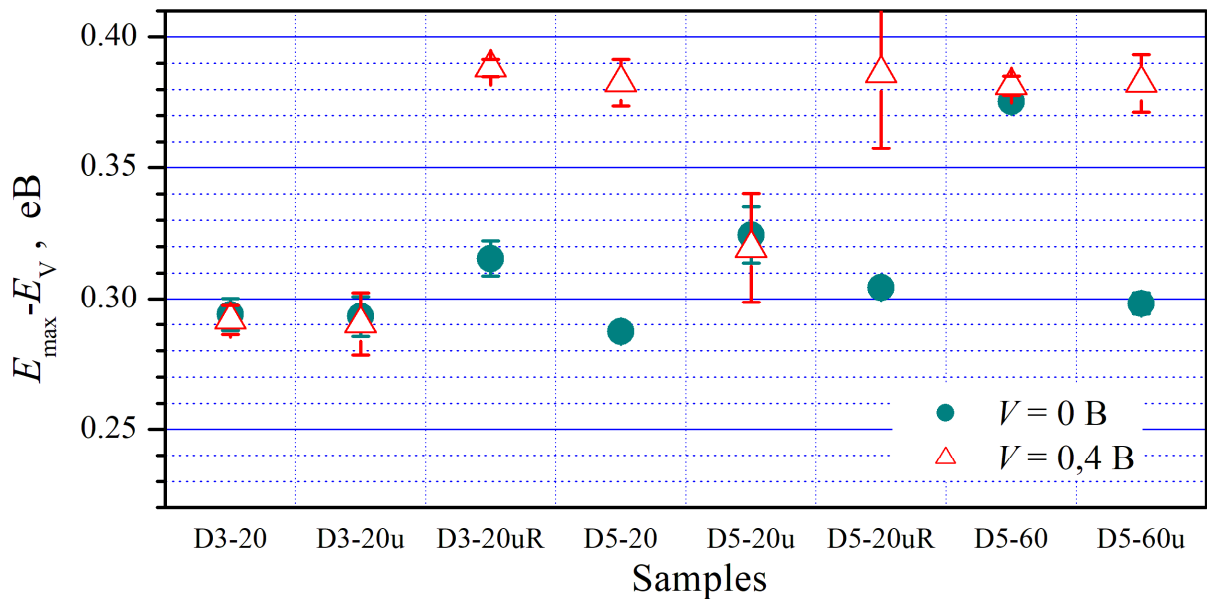


Рис.3.17. Енергії максимуму густини станів для зразків різних серій.

Якщо припустити, що E1 відповідає певному комплексному дефекту, то подібна перебудова може бути пояснена зміною ефективної відстані між компонентами пари в УЗ полі, що і призводить до появи метастабільної конфігурації E2 цієї ж самої пастки.

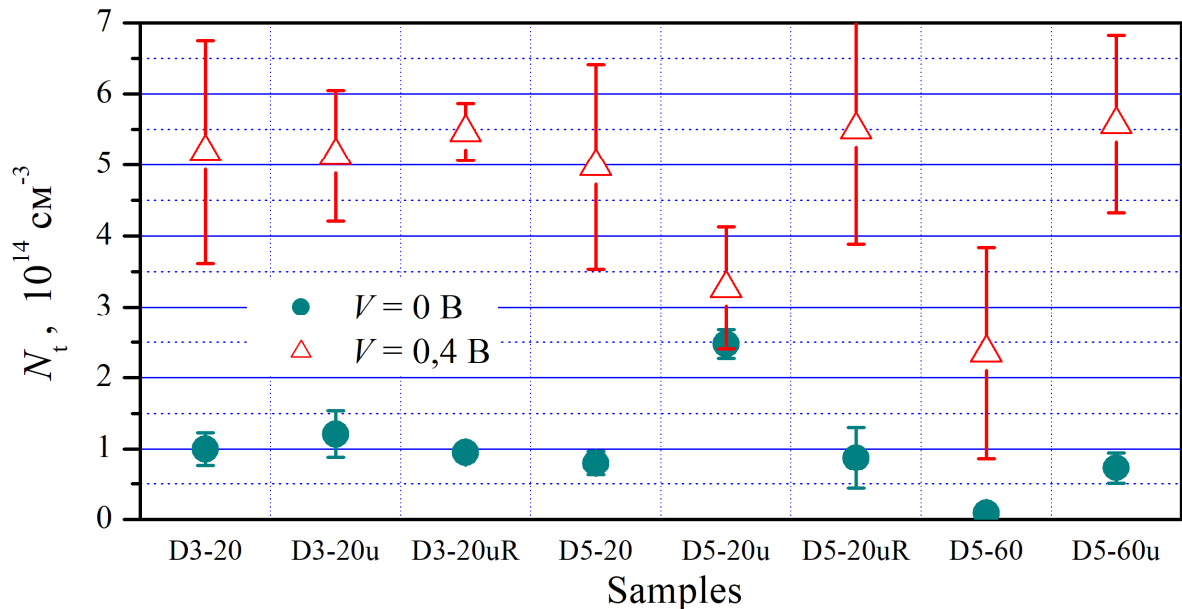


Рис.3.18. Загальна кількість пасток в одиниці об'єму для зразків різних серій.

Структури з більш тонким полімерним шаром ( $\omega=5000$  об/хв) зазнають більшого впливу від використання повздовжніх акустичних коливань: відбувається

як перебудова  $E1 \rightarrow E2$ , так і генерація додаткових дефектів цього типу. Водночас, суттєво зменшується кількість пасток  $E3$ . Як наслідок, загальна концентрація дефектів, виявлена при  $V=0$  В зростає (завдяки збільшенню  $E2$ ), а при  $V=0,4$  В – зменшується (через подавлення  $E3$ ). Застосування радіальних хвиль спричинює перебудову  $E1 \rightarrow E2$  та певне збільшення концентрації пасток, розташованих поблизу р-n переходу.

Збільшення часу ізотермічної витримки викликало практичне повне зникнення пасток  $E1$  ( $E2$ ) та зменшення концентрації  $E3$ . Водночас, якщо під час цієї операції збуджувати УЗ, то значна кількість дефектів  $E1$  ( $E2$ ) все-таки з'являється. Крім того, дещо зростає і концентрація пасток  $E3$ .

Таким чином, УЗО більш ефективна у випадку її застосування до більш тонких полімерних шарів.

## Висновки

1. Проведено експериментальне дослідження впливу швидкості спінінгування, часу ізотермічної витримки при кімнатній температурі та застосування ультразвукової обробки на електрофізичні параметри структур кремній-PEDOT:PSS.
2. Виявлено, що збільшення швидкості спінінгування від 3000 об/хв до 5000 об/хв призводить до зменшення діелектричного прошарку, шунтуючого опору, зростання напруги ефективної інжекції дірок та концентрації більш глибоких пасток в околі границі розділу.
3. Зростання часу ізотермічної витримки може викликати зменшення впливу діелектричного шару та концентрації мілких пасток, збільшення пікової напруги для ємності при прямому зміщенні, фактору неідеальності та послідовного опору
4. Показано, що ультразвукова обробка більш ефективна у випадку структур з більш тонким полімерним шаром. Зокрема в цьому випадку використання акустичних хвиль може бути причиною зменшення висоти бар'єру, фактору неідеальності, шунтуючого опору, збільшення концентрації мілких пасток та їхню перебудову, а також (при застосуванні повздовжніх коливань) зменшення напруги ефективної інжекції дірок і зростання послідовного опору

### Список використаних джерел

- [1] Review on recycling of solar modules/panels Divya A., Adish T., Kaustubh P., Zade P.S. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2023. Vol. 253. P. 112151-1 - 112151-24.
- [2]. Tarique W.B., Uddin A. “A review of progress and challenges in the research developments on organic solar cells”: *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023. 163 p.
- [3]. Akhtaruzzaman M., Selvanathan V. *Comprehensive Guide on Organic and Inorganic Solar Cells*, 2022. 397 p.
- [4]. J. A. Carr, S. Chaudhary. On the identification of deeper defect levels in organic photovoltaic devices. *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 144. P. 064509-1 - 064509-7.
- [5]. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy / F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Seró, J. Bisquert. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13. P. 9083–9118.
- [6]. L. Xu, J. Wang, J. W. P. Hsu. Transport Effects on Capacitance-Frequency Analysis for Defect Characterization in Organic Photovoltaic Devices. *Physical Review Applied*. 2016. Vol. 6 P. 064020-1 - 064020-10.
- [7]. X. Qu, X. Sun. Impedance spectroscopy for quantum dot light-emitting diodes. *Journal of Semiconductors*. 2023. Vol. 44. P. 091603-1 - 091603-13.
- [8]. E. von Hauff, D. Klotz. Impedance spectroscopy for perovskite solar cells: characterisation ,analysis, and diagnosis. *J. Materials Chemistry C*. 2022. Vol. 10 P. 742–761.
- [9] Determination of defect distributions from admittance measurements and application to Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based heterojunctions / T. Walter, R. Herberholz, C. Müller, H. W. Schock. *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 80 P. 4411 - 4420.
- [10]. Positive temperature dependence of the electroluminescent performance in a colloidal quantum dot light-emitting diode / M. Zhang, F. Guo, S. Lei, T. Zhong, B. Xiao, C. Liu, L. Wang, J. Chen, Q. You, J. Liu, R. Yang. *Dyes and Pigments*. 2021. Vol. 195. P. 109703-1 - 109703-6.