**Ultrasound Engineering as Active Tool to Drive Electronic Properties of Silicon - Polymer Interface**

O. Olikh\*, D. Kalyuzhny, V. Kozachenko, S. Kondratenko

*Physics Faculty, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine*

\*e-mail: olegolikh@knu.ua

Ultrasound (US) was extensively utilized as an active tool at various stages of semiconductor device manufacturing. For instance, its potential in industrial applications has been demonstrated by exciting acoustic waves in silicon targets during ion implantation [1]. One notable advantage of this approach for modifying semiconductor systems is its broad versatility, which arises from the ability to adjust the type of oscillations, frequency, and intensity of the ultrasound, as well as its sustainable and environmentally friendly nature. As a result, ultrasound is being increasingly applied in fabricating thin film photovoltaic systems. For example, the effectiveness of ultrasonically generated spray techniques has been established [2], along with the use of ultrasound during forming contacts [3]. Furthermore, enhancements in photovoltaic properties have been observed when acoustic vibrations are applied to the substrate during the spray deposition of polymer layers [4]. Our study aimed to explore the potential of using ultrasound to control the interface properties of silicon-polymer systems fabricated via spin coating. This focus was motivated by two key factors: first, these systems are among the most promising candidates for next-generation photovoltaic converters, and second, their properties are predominantly influenced by the interface.

The n-Si/PEDOT:PSS structures under investigation were fabricated using the following procedure. The PEDOT:PSS layer was deposited on a cleaned silicon substrate by spin coating for 60 seconds. The structures were then kept at room temperature for 20 minutes before being baked at 140 °C for 15 minutes in air. For some samples, an additional technological step was used: ultrasound treatment (UST) was carried out during isothermal holding at room temperature. Two types of acoustic waves were used: longitudinal (2.5 MHz) and radial (500 kHz). Furthermore, polymer layers of different thicknesses, which were fabricated by using two spin-coating speeds (3000 and 5000 rpm), were investigated.

Визначення electronic properties проводилося шляхом вимірювання залежностей ємності отриманих структур від частоти та напруги зміщення. В першому випадку вимірювання проводилися в діапазоні від 100 Гц до 1 МГц для напруг змішення 0 та 0.4 В. Це дозволило оцінити густину енергетичних станів (DOS) поблизу інтерфейсу. Виявилося, що у структурах, виготовлених без використання ультразвуку при нульовому зміщенні спостерігається один максимум DOS приблизно на 300 меВ вище вершини валентної зони (найімовірніше, пов’язаний з Pb центром, тобто обірваним зв’язком). Пряме зміщення дозволяє виявити ще один рівень (Ev+0.38 еВ), причому для структур з більш тонким шаром PEDOT:PSS його внесок більший. Використання UST призводить до модифікації DOS, причому характер впливу залежить як від типу хвиль так і від товщини шару – див. рис.1. Зокрема, радіальні хвиль викликають підсилення піку, пов’язаного з глибоким рівнем, а повздовжні – його послаблення.

The capacitance-voltage measurement проводилися на частотах 10 кГц, 100 кГц та 1 МГц та дозволили оцінити built-in potential Vb (використовуючи зворотну характеристику та Mott–Schottky expression) і напругу ефективної інжекції дірок Vp (за положенням максимуму прямої гілки). Vb при використанні частоти 10 кГц становить 0,65 В, що близько до різниці робіт виходу Si та PEDOT:PSS. При быльших частотах визначений built-in potential вищий, що свідчить про наявність додаткового діелектричного прошарку. Але у випадку використання UST вплив цього паразитного прошарку менший. Також виявлено, що у випадку використання повздовжніх хвиль зменшується Vp. Ефективність впливу UST на параметри бар’єру зростає зі зменшенням товщини шару полімеру.

Отриманий набір результатів свідчить, що ультразвук може бути ефективним інструментом керування electronic properties of organic based heterostructures. Крім того, варіація типу збуджених хвиль дозволяє суттєво модифікувати характер впливу.

[1] M. Jivanescu, A. Romanyuk, and A. Stesmans, J. Appl. Phys. **107**, 114307 (2010).

[2] M.T. Htay *et al.*, Sol. Ener. Mat. & Solar Cells **157**, 765 (2016).

[3] H. Basher, M.N. Zulkifli, A. Jalar, and M. Daenen, IEEE J. Photovoltaics **11** 345 (2021)

[4] S. Waheed, S. Pareek, P. Sharma, and S. Karak, Semicond. Sci. Technol. **36** 015002 (2020)

A 70 nm thick PEDOT:PSS (Al 4083) layer was deposited by spin coating.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |
| *Figure 1: The density of states profiles for silicon / PEDOT:PSS structures manufactured with (curves B, C, E, and F) and without ultrasound loading (A and D). Type of ultrasound vibration: longitudinal (B, E), radial (C, F). The velocity of spin coating, rpm: 3000 (A, B, C, panels a and c), 5000 (D, E, F, panels b and d). The bias voltage, V: 0 (a, b), 0.4 (c, d).* | |

|  |
| --- |
|  |
|  |
| *Figure 2: Built-in potential (a) and voltage of effective hole injection (b) for silicon / PEDOT:PSS structures manufactured with and without ultrasonic loading. The sample designation coincides with Fig. 1.* |

Так повздовжні хвилі викликають зміщення піку Pb центру в бік менших енергій для випадку товстих шарів (3000 rpm), тоді як для тонких шарів має місце зміщення Pb в протилежний бік та зникнення більш глибокого максимуму.

Ультразвук (УЗ) достатньо давно використовується як активний інструмент впливу під час різноманітних етапів виробництва напівпровідникових пристроїв. Наприклад, перспективні для промислового застосування результати отримані при збудженні акустичних хвиль у кремнієвих мішенях під час іонної імплантації [1]. До переваг подібного способу впливу на властивості напівпровідникових систем є його широка варіативність внаслідок можливості змінювати тип коливань, частоту та інтенсивність ультразвуку, а також sustainable and green такої технології. У зв’язку з цим ультразвук все ширше використовується і при створенні thin film photovoltaic system. Так показана ефективність ultrasonically generated spray [2] та використання ультразвуку при створенні контактів в таких системах [3]. Також відомо про покращення фотоелектричних властивостей при applying acoustic vibration on the substrate during spray deposition of polymer layer [4]. Метою нашої роботи було дослідження можливості використання УЗ для керування властивостями інтерфейсу системи кремній-полімер, створеної by spin coating. При виборі об’єкту досліджень враховувалося, що, по-перше, подібні системи є одними з найперспективніших для створення фотоелектричних перетворювачів нового покоління та, по-друге, їхні властивості насамперед визначаються станом інтерфейсу.

Для досліджень використовувалися структури n-Si - PEDOT:PSS, які виготовлялися наступним чином. The treated в розчині плавикової кислоти та deionized water substrates of Si:P з питомим опором 1-10 Ом м were immediately transferred for spin coating of PEDOT:PSS for 60 s. Потім структура витримувалася при кімнатній температурі протягом 20 хв та were baked at 140 *◦*C for 15 min in air для остаточного видалення води. На поверхнях полімеру та кремнію створювалися контакти зі срібла та евтектики ZnGa відповідно. Для частини зразків застосовувалася додаткова технологічна операція, а саме під час ізотермічної витримки при кімнатній температурі проводилася ультразвукова обробка. УЗ збуджувався за допомогою п’єзоелектричного перетворювача, приведеного у акустичний контакт з поверхнею кремнію. При цьому варіювався тип збуджених хвиль: використовувалися або повздовжні хвилі з частотою 2,5 МГц, або радіальні з частотою 500 кГц. Крім того використовувалися структури з різною товщиною полімерного шару, яка варіювалася внаслідок використання двох швидкостей спінінгування: 3000 та 5000 rpm.

Визначення electronic properties проводилося шляхом вимірювання залежностей ємності отриманих структур від частоти та напруги зміщення. В першому випадку вимірювання проводилися в діапазоні від 100 Гц до 1 МГц для напруг змішення 0 та 0.4 В. Це дозволило оцінити густину енергетичних станів (DOS) поблизу інтерфейсу. Виявилося, що у структурах, виготовлених без використання ультразвуку при нульовому зміщенні спостерігається один максимум DOS приблизно на 300 меВ вище вершини валентної зони (найімовірніше, пов’язаний з Pb центром, тобто обірваним зв’язком). Пряме зміщення дозволяє виявити ще один рівень (Ev+0.38 еВ), причому для структур з більш тонким шаром PEDOT:PSS його внесок більший. Використання UST призводить до модифікації DOS, причому характер впливу залежить як від типу хвиль так і від товщини шару – див. рис.1. Зокрема, радіальні хвиль викликають підсилення піку, пов’язаного з глибоким рівнем, а повздовжні – його послаблення.

The capacitance-voltage measurement проводилися на частотах 10 кГц, 100 кГц та 1 МГц та дозволили оцінити built-in potential Vb (використовуючи зворотну характеристику та Mott–Schottky expression) і напругу ефективної інжекції дірок Vp (за положенням максимуму прямої гілки). Vb при використанні частоти 10 кГц становить 0,65 В, що близько до різниці робіт виходу Si та PEDOT:PSS. При быльших частотах визначений built-in potential вищий, що свідчить про наявність додаткового діелектричного прошарку. Але у випадку використання UST вплив цього паразитного прошарку менший. Також виявлено, що у випадку використання повздовжніх хвиль зменшується Vp. Ефективність впливу UST на параметри бар’єру зростає зі зменшенням товщини шару полімеру.

Отриманий набір результатів свідчить, що ультразвук може бути ефективним інструментом керування electronic properties of organic based heterostructures. Крім того, варіація типу збуджених хвиль дозволяє суттєво модифікувати характер впливу.