

Фото-електричні властивості кремнієвих структур із нанокompозитним епоксидно-полімерним шаром

В.І. Шмід*, С.П. Назаров, А.О. Подолян, А.Б. Надточій, О.О. Коротченко

Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка, пр. Акад. Глушкова, 2, 03022 Київ, Україна

(Одержано 31.10.2017; у відредагованій формі – 28.04.2018; опубліковано online 29.04.2018)

У роботі методами поверхневої фото-е.р.с., FTIR- спектроскопії та вимірюванням частотних залежностей діелектричної проникності проведено дослідження структури типу "кремнієва підкладка/нанокompозитний епоксидно-полімерний шар". Виявлено, що нанесення на кремнієву підкладку нанокompозитної плівки на основі епоксидної смоли з порошком SiO_2 зумовлює зменшення амплітуди фото-е.р.с з одночасним сповільненням її релаксації. Отримані дані пояснюються в припущенні, що взаємодія карбонільних і гідроксильних груп зв'язувача з активними центрами на поверхні частинок SiO_2 і встановлення SiO та SiN зв'язків на поверхні кремнію змінює умови рекомбінації носіїв заряду та вигин зон в приповерхневому шарі Si.

Ключові слова: Кінетика SPV, Нанокompозитні плівки, Фото-е.р.с.

DOI: [10.21272/jnep.10\(2\).02024](https://doi.org/10.21272/jnep.10(2).02024)

PACS numbers: 73.61.Ph, 73.50.Pz

1. ВСТУП

Для розширення електричних властивостей твердотільних пристроїв перспективним є використання тонких шарів високомолекулярних з'єднань [1]. Тонкі покриття водночас можуть слугувати захистом для різноманітних сенсорних елементів та сонячних батарей від корозійних і радіаційних впливів. Також композити на основі полімерних матриць та нанорозмірного наповнювача широко вивчаються через їх здатність значно змінювати свої електричні та діелектричні властивості залежно від морфології, мікроструктури, розміру, рівномірності розподілу та інших властивостей включень.

На сьогодні досить поширені захисні покриття на основі алкідних смол і лаків, аміноформальдегідних та поліуретанових смол. При цьому основним недоліком таких покриттів є нестабільність властивостей під дією атмосфери та агресивних середовищ, складні умови формування, тривалий час полімеризації на повітрі, невисока адгезійна і когезійна міцність та інші. Тому значну увагу приділяють розробці захисних покриттів, які характеризуються необхідним комплексом поліпшених властивостей, що забезпечує їх довготривалу експлуатацію в агресивних середовищах [2]. В якості такої плівки можна розглядати нанокompозит на основі епоксидної смоли (ЕД-20).

Дослідження ефектів впливу світлового опромінення на нанокompозитну плівку, вироблену з нанодиспергованих включень в епоксидній матриці [3], також є актуальними, особливо для сонячних елементів та фото датчиків. При цьому як перспективний варіант включень можна розглядати порошок SiO_2 із сферичних частинок в нанометровому діапазоні розмірів.

2. ОПИС ОБ'ЄКТА ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Властивості кремнієвих структур із нанокompозитним епоксидно-полімерним шаром

З аналізу праць [4-8] можна констатувати, що завдяки поліпшеним адгезійним та когезійним властивостям, незначній усадці і технологічності при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю, епоксидні діанові олігомери марки ЕД-20 доцільно використовувати у якості зв'язувачів під час формування захисних покриттів.

Введення нанодомішки в полімерну плівку дозволяє створювати функціоналізований приповерхневий шар з часток, що осядуть на поверхні підкладки. Адгезія як епоксидної матриці так і включення змінює вільну енергію поверхні, що в свою чергу призводить до зміни вигину енергетичних зон на границі розділу матеріалів. Цей ефект безпосередньо впливає на фото-е.р.с. твердотільного пристрою.

При цьому введення нанодисперсних добавок в епоксидний зв'язувач сприяє створенню композитів сітчастої структури, що дає змогу направлено регулювати властивості покриттів.

Отже, розроблення та дослідження властивостей нових композитних епоксидно-полімерних тонких покриттів є актуальним завданням сучасного полімерного матеріалознавства, та є важливим для розвитку промисловості України. Зокрема використання таких плівок на кремнієвій підкладці може бути впроваджене для створення плівкових сенсорних елементів, датчиків та елементів конструкцій.

2.2 Зразки та методика експерименту

В якості основного матеріалу (матриці) нанокompозиту використовувалася епоксидна смола ЕД-20.

Для зміни властивостей плівки в матрицю додавали порошок SiO_2 А-300 з розміром сферичних наночастинок ~ 40 нм.

Нанопорошок SiO_2 додавався до епоксидної смоли, попередньо змішаної із отверджувачем. В якості отверджувача використовувався поліетиленполіамін

* Shmdvi@gmail.com

(ПЕПА). Вміст частинок SiO₂ в композиті варіювався в межах 0 %-2.5 %. Суміш ретельно перемішувалась до отримання однорідної консистенції.

Дослідження характеру і механізмів міжфазних взаємодій, проводилось на монокристалічних пластинах кремнію з дірковою провідністю, легованих бором (КДБ). Поліровані сторони підкладок з орієнтацією (100) були функціоналізовані композитними плівками з різною концентрацією SiO₂.

З кремнієвих підкладок знімалися оксидні плівки, шляхом хімічного травлення. Обробка проводилась в 5 % водному розчині плавикової кислоти. Час занурення в реагент сягав трьох хвилин. Очищені від окислу пластини промивались в двох ємностях з дистильованою водою. Висушування проходило в повітрі при атмосферному тиску за кімнатної температури протягом п'яти хвилин. Виміри параметрів фото-е.р.с. чистого кремнію і подальше нанесення на нього плівок проводились безпосередньо після висихання, що зменшило вплив інтенсифікованого прокиснення і пасивування новоотриманої поверхні повітрям.

Нанесення шару на кремнієву пластину проводили методом спінінгування (spin-coating) [8]. Кремнієві пластини, перед функціоналізацією, протирали ізопропиловим спиртом, для видалення вологи та інших забруднень. Нанесений на пластину нанокompозит рівномірно розподілявся по поверхні за рахунок дії відцентрової сили утвореної обертанням в площині нанесення. Швидкість обертання досягала 3000 обертів за хвилину. Зразки полімеризувалися при кімнатній температурі та атмосферному тиску протягом доби. В результаті сформувався тонкий шар епоксидного нанокompозиту на поверхні кремнію.

За рахунок міжфазних взаємодій на границі Si-підкладка / нанокompозит повинен змінитись перебіг процесів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду локалізованих в приповерхневій області кремнію, що безпосередньо, впливає на параметри поверхневої фото-е.р.с. (SPV).

Щоб інтерпретувати зміни в поведінці нерівноважних носіїв заряду в області міжфазної границі аналізувались часові залежності фото-е.р.с. Виміри SPV проводились на автоматизованій установці з використанням конденсаторного методу реєстрації розділення заряду [10]. Вимірювальна комірка з підсилювальними каскадами та елементами живлення розміщувалась всередині заекранованого корпусу. Схема проведених вимірювань наведена на рис. 1а. Кремнієва пластинка 3, 4 з досліджуваною поверхню 3 розміщувався між прижимним алюмінієвим контактом 5 та кварцовою пластинкою 1, на поверхню якої був напилений прозорий для світла ІТО-електрод. Між зразком та ІТО-електродом розміщувалась тонка ($d \approx 40 \mu\text{m}$) слюдяна пластинка 4. Нерівноважні носії заряду створювались в приповерхневому шарі Si-підкладки зразка 2 прямокутними імпульсами світла світлодіода з $\lambda = 640 \text{ nm}$. За рахунок розділення електронів та дірок вбудованим полем в приповерхневому шарі Si-підкладки зразка 2 формувалась напруга U_{pv} . Поверхня Si-підкладки зразка 2 та ІТО-електрод утворюють конденсатор C_m . Через послідовно з'єднані C_m та об'ємний опір Si-

підкладки $R_s \approx 0,5 \Omega$ напруга U_{pv} подається на вхід буферного підсилювача (повторювач) з вхідними опором $R_i = 6,8 \text{ G}\Omega$ і ємністю $C_i \approx 10 \text{ pF}$.

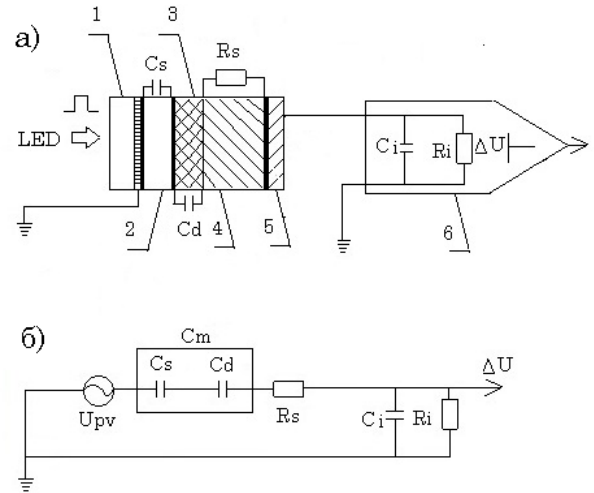


Рис. 1 – Схема комірки для вимірювання кінетики SPV і її еквівалентна схема: (1) кварцеве скло з напилим ІТО – електрод, скрізь який відбувається імпульсне фотозбудження; (2) тонка прозора слюда; (3, 4) досліджуваний зразок, де (3) схематично ілюструє його фотозбуджувану область; (5) прижимний електрод; (6) підсилювач

Еквівалентна електрична схема вимірювальної комірки наведена на рис. 1б. З аналізу еквівалентної схеми випливає, що вихідна напруга підсилювача ΔU пов'язана з напругою U_{pv} виразом:

$$\Delta U = \frac{\omega C_m R_i U_{pv}}{\omega C_m R_s + \omega C_i R_i + \omega C_m R_i + j(\omega^2 C_i C_m R_i R_s - 1)} \quad (1)$$

де $\omega = 2\pi f$ – частота сигналу.

Конденсатор C_m можна представити як два послідовно з'єднаних конденсатора C_d та C_s , в одному з яких діелектриком слугує нанокompозитна плівка з діелектричною проникливістю ϵ_d , а в іншому – слюда з діелектричною проникливістю ϵ_s . Ємність C_m можна виразити як:

$$C_m = \frac{\epsilon_d \cdot \epsilon_s \cdot \epsilon_0 S}{\epsilon_d + \epsilon_s} \cdot \frac{1}{d} \quad (2)$$

Вважаючи при цьому C_c та C_s плоскими з однаковими $S = 1 \text{ cm}^2$ та $d = 40 \mu\text{m}$. Якщо припустити, що зміна вмісту частинок SiO₂ в композиті повинна змінювати ϵ_d , тоді це призведе і до зміни C_m . Як наслідок, зміна амплітуди ΔU буде зумовлена не зміною амплітуди сигналу U_{pv} . На рис. 2 наведено залежності відношення амплітудних значень $\Delta U / U_{pv}$ від ϵ_d , побудовані з використанням виразів (1) та (2). З наведених даних видно, що при зростанні ϵ_d амплітуда отриманої з виходу підсилювача напруги ΔU зростає при незмінній напрузі U_{pv} .

У вимірах діелектричної проникності композиту зразки у вигляді прямокутних паралелепіпедів (параметри наведено в таблиці 1) отримувались у попередньо виготовлених формах та застигали при кімнатній температурі протягом доби.

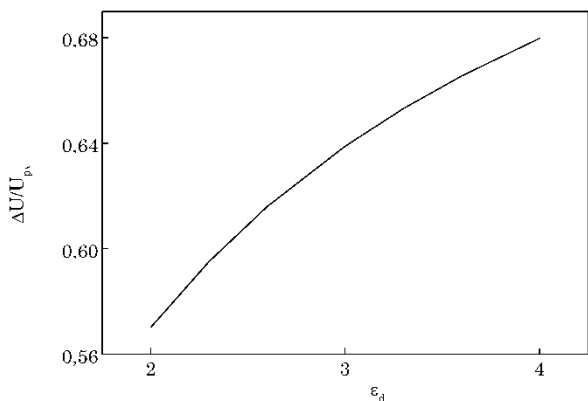


Рис 2 – Зміна сигналу залежно від відносної діелектричної проникності плівки

Таблиця 1 – Параметри зразків для дослідження діелектричної проникності

Розмір Склад	s (mm ²)	d (mm)	a (mm)	b (mm)
ероху	594	24	33	18
ероху +1%SiO ₂	561	23	33	17
ероху +2.5%SiO ₂	576	25	32	18

Визначення діелектричної проникності композитного матеріалу проводилися шляхом вимірювання його питомої ємності і добротності. Це було здійснено резонансним методом, який був реалізований на базі пристрою для вимірювання добротності VM-560. Частотний діапазон вимірювань складав від 50 kHz до 3 MHz. Експеримент проводили за кімнатної температури.

За виміряними значеннями ємності і добротності були проведені розрахунки дійсної та уявної складових діелектричної проникності для досліджуваних складів композиту.

Для встановлення природи хімічних зв'язків на міжфазній границі вимірювались також спектри інфрачервоного поглинання FTIR. Дослідження проводились на ІЧ спектрофотометрі з Фур'є перетворенням Nicolet 4700/6700 FT-IR фірми Thermo.

3. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Зміни в кінетиці спаду фото-е.р.с.

Для фотозбудження використовувалось червоне світло світлодіода GNL.

Типові криві загасання сигналу фото-е.р.с, отримані для зразків з різним вмістом порошку SiO₂, представлені на рис. 3.

Для порівняння, на цьому ж рисунку представлена типова крива загасання фото-е.р.с. у вихідному зразку Si після очищення від оксидної плівки. Для кожної пластини вимірювались криві загасання фото-е.р.с. безпосередньо перед нанесенням композиту, але суттєвих відмінностей в отриманих кривих не зафіксовано. Отже крива 4 була взята за референт проведених досліджень.

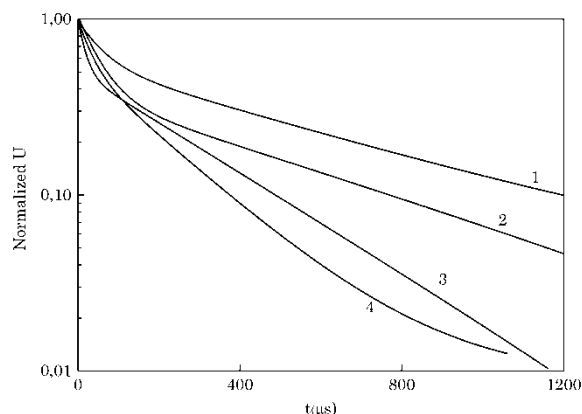


Рис. 3 – Кінетики загасання SPV: 1 - Si + ероху + 2.5 %SiO₂; 2 - Si + ероху + 1 %SiO₂; 3 - Si + ероху; 4 - Si.

З аналізу рис. 3 можна припустити, що в усіх випадках криві загасання можна розглядати, як утворені двома компонентами короткочасовою та затягнутою довгочасовою. Більш детальні дослідження дозволили встановити, що криві релаксації фото-е.р.с. з високою точністю можна апроксимувати сумою двох експонент за формулою (1).

$$U_{pv} = A_1 * e^{(-T/t_1)} + A_2 * e^{(-T/t_2)} + U_0 \quad (3)$$

де U_{pv} – напруга фото-е.р.с., A_1, A_2 – константи, T – час, U_0 – фонові напруга, t_1, t_2 – часи загасання.

Значення параметрів, що входять до виразу (3), наведено у таблиці 2.

Таблиця 2 – Параметри апроксимації експериментальних кривих загасання фото-е.р.с.

	Si	Si+ероху	Si+ероху +1%SiO ₂	Si+ероху +2.5%SiO ₂
$t_1, \mu s$	32.6	18.4	59.6	52.73
$t_2, \mu s$	198.8	306.5	610.2	607.02
U, mV	1.7	1.6	1.2	1.1

Опираючись на рис. 3 і таблиця 2, можна констатувати, що при нанесенні на кремнієву пластину композитного шару без вмісту нанонаповнювача, короткочасова компонента кінетики загасання сигналу SPV прискорюється, а довгочасова – сповільнюється. В той же час, при додаванні в композитний шар нанопорошку SiO₂, спостерігається ще більше сповільнення довгочасової компоненти. При цьому короткочасова компонента також сповільнюється у порівнянні з референтом.

Слід відмітити, що величини сталих часу короткочасової та довгочасової компонент загасання дуже слабо змінюються зі зростанням концентрації SiO₂ в композитному шарі. Проте, відносний внесок короткочасової компоненти в загальну криву загасання зменшується при збільшенні концентрації SiO₂ в композитному шарі.

Нарешті, амплітудне значення сигналу ΔU при нанесенні на Si-підкладку композитного шару і при подальшому збільшенні вмісту порошку SiO₂ в ньому монотонно спадає

Отже виявлено, що при нанесенні композитного полімеру на кремнієву пластину кінетика загасання

сигналу фото-е.р.с. сповільнюється, а його амплітуда зменшується. Перший ефект можна пов'язати зі зміною умов рекомбінації нерівноважних електронів та дірок на міжфазній границі Si-підкладка/нанокомпозит – а саме, концентрація рекомбінаційно активних рівнів зменшується. В той же час другий ефект може бути зумовлений як зміною вигину зон в приповерхневому шарі Si на границі з наноккомпозитом (він зменшується), так і зменшенням діелектричної проникності ϵ_d наноккомпозитної плівки рис 2.

Тому, для перевірки факту впливу ємності плівки, додатково досліджувалась залежність діелектричної проникності композитної суміші від вмісту наповнювача SiO_2

3.2 Зміни діелектричної проникності

В результаті проведених експериментальних до-

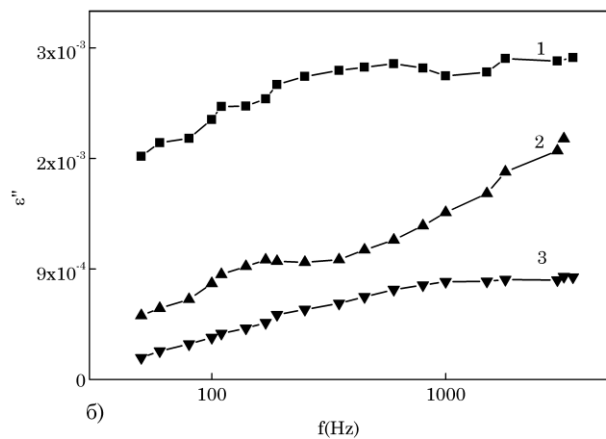
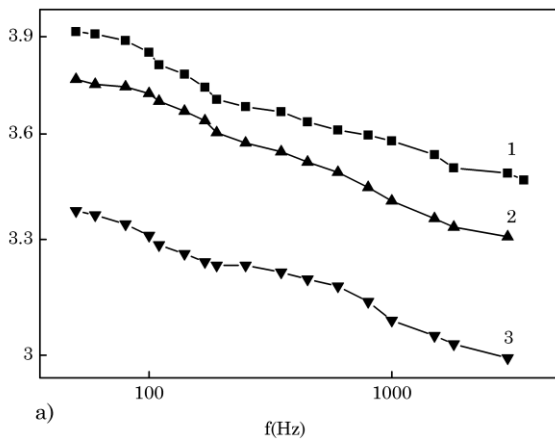


Рис. 4 – Частотна залежність дійсної (а) та уявної (б) частини діелектричної проникності композитів з наповнювачем SiO_2 різної концентрації

3.3 Спектри FTIR

Для з'ясування природи зареєстрованих змін фото-е.р.с. досліджувались спектри інфрачервоного поглинання (FTIR) – рис. 5б. Видно, що в спектрі наявні характерні для кремнію смуги коливань груп Si-Si та Si-O. Наявні й інші смуги, що визначаються впливом композиту.

На рис. 5а. схематично представлено хімічну структуру композитного зразку. Також наведено відповідні значення максимумів піків, представлених у спектрі FTIR на рис. 5б, та вказано комплекс що формує певну моду коливань.

Звертають на себе увагу трансформації двох смуг поглинання. По-перше, коливання ланцюжка Si-N біля 1293 cm^{-1} наявні у композитній структурі, але повністю відсутні у вихідній пластині кремнію. Крім того, поглинання в цій смузі зростає зі збільшенням концентрації наповнювача.

По-друге, до характерної смуги поглинання внаслідок Si-O коливань, яка присутня і в кремнієвій пластині, додається нова смуга Si-O коливань зсунута в бік менших частот. Оскільки частота коливань пропорційна $\sqrt{k/m}$, то зсув в бік менших частот

сліджень було отримано частотні залежності діелектричної проникності рис. 4а та тангенса діелектричних втрат рис. 4б композитів на основі епоксидної смоли з нанорозмірним SiO_2 наповнювачем різної концентрації.

Видно, що діелектрична стала й діелектричні втрати зростають зі збільшенням концентрації порошку SiO_2 . При цьому діелектричні втрати швидше зростають з частотою при зростанні концентрації порошку SiO_2 , рис. 4б.

Проведені дослідження засвідчують, що зменшення амплітуди сигналу фото-е.р.с. не можна пояснити змінами діелектричної проникності, оскільки остання зростає зі збільшенням концентрації наповнювача. За виразом (1), це спричинює зростання, а не зменшення, ΔU . Цілком можливо, що сигнал фото-е.р.с частково зменшується внаслідок розсіювання світла на частинках наповнювача і поверхні плівки.

означає зменшення жорсткості k Si-O зв'язку, що й слід очікувати для зв'язку у полімері.

4. ВИСНОВКИ

1. Нанесення наноккомпозитної плівки з епоксидної смоли (ЕД-20) та порошку SiO_2 на кремнієву підкладку зменшує амплітуду фото-е.р.с та сповільнює її релаксацію
2. Виявлено, що зменшення з частотою діелектричної сталої супроводжується зростанням коефіцієнту діелектричних втрат, але такі зміни діелектричної проникності не здатні пояснити зазначені зміни сигналу фото- е.р.с.
3. Зареєстровані зміни сигналу фото- е.р.с можна пояснити взаємодією карбонільних і гідроксильних груп зв'язувача з активними центрами на поверхні частинок SiO_2 , а також за рахунок взаємодії макромолекул епоксидної матриці.

Зміни в кінетиці фото-е.р.с. можна пояснити встановленням Si-O та Si-N зв'язків на поверхні кремнію з відповідним зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації при нанесенні на поверхню полімерного композиту.

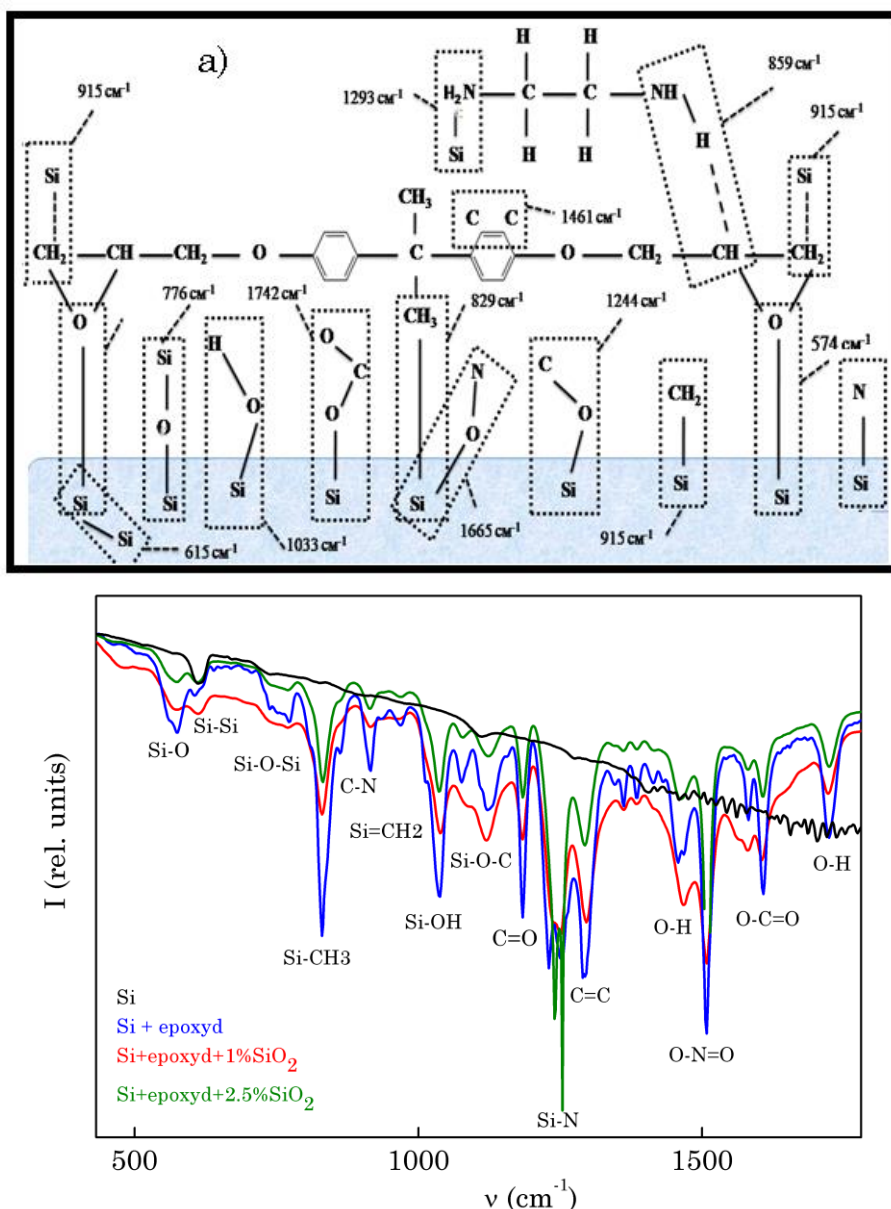


Рис. 5 – а) Схематичне зображення функціональних комплексів композитного шару на кремнієвій підкладці. б) Інфрачервоні спектри пропускання композитних шарів з різною концентрацією нано-SiO₂

Photo-electrical Properties of Silicon Structures with Nano-composite Epoxy-polymeric Layer

V.I. Shmid, S.P. Nazarov, A.O. Podolian, A.B. Nadtochiy, O.A. Korotchenkov

Kyiv National Taras Shevchenko University, 2, Akad. Glushko Prosp., 03022 Kyiv, Ukraine

Surface PV, FTIR spectroscopy, and frequency dependence of the permittivity measurements were used to study the structure of the "silicon lining / nanocomposite epoxy-polymer layer." It was found that the deposition of nanocomposite films based on epoxy resin with SiO₂ powder on a silicon substrate leads to the decrease in the amplitude of the PV with simultaneous retardation of its relaxation. The data obtained are explained on the assumption that the interaction of the carbonyl and hydroxyl groups of the bond with the active centers of the surface of the SiO₂ particles and the establishment of SiO and SiN bonds on the surface-bearing surface changes the conditions for the recombination of the charge carriers and the bending of the bands in the near-surface Si layer.

Keywords: Kinetics of SPV, Nanocomposite films, PV.

**Фото-электрические свойства кремниевых структур с нанокompозитным
эпоксидно-полимерным слоем**

В.И. Шмид, С.П. Назаров, А.А. Подолян, А.Б. Надточий, О.А. Коротченков

Киевский национальный университет им. Т.Г.Шевченко, пр. Акад. Глушкова, 2, 03022 Киев, Украина

В работе методами поверхностной фото-эдс, FTIR- спектроскопии и измерением частотных зависимостей диэлектрической проницаемости проведено исследование структуры типа "кремниевая подкладка / нанокompозитный эпоксидно-полимерный слой". Обнаружено, что нанесение на кремниевую подложку нанокompозитных пленок на основе эпоксидной смолы с порошком SiO₂ приводит к уменьшению амплитуды фото-эдс с одновременным замедлением ее релаксации. Полученные данные объясняются в предположении, что взаимодействие карбонильных и гидроксильных групп связующим с активными центрами поверхности частиц SiO₂ и установления SiO и SiN связей на поверхности кремния меняет условия рекомбинации носителей заряда и изгиб зон в приповерхностном слое Si.

Ключевые слова: Кинетика SPV, Нанокompозитные пленки, Фото-эдс.**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. J. Heath, Annu, *Rev. Mater. Res.* **39**, 23 (2009).
2. А.Б. Килимник, И.В. Гладышева, ТГТУ 80 (2008) (A.B. Kilimnik, I.V. Gladysheva, *TGTU* 80 (2008)) [In Russian].
3. M. Clausia, M.G. Santonicola, L. Schirone, S. Laurenzi, *Acta Astronautica* **134**, 307 (2017)
4. И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн, *Антикоррозионные грунтовки и ингибирование лакокрасочных покрытий* (Москва: Химия: 1980) (I.L. Rozenfeld, F.I. Rubinshteyn, *Antikorrozionnyye gruntovki i ingibirovaniye lakokrasochnykh pokrytiy* (Moskva: Khimiya: 1980)) [In Russian].
5. J.R. Darby, J.L. Sears, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **10**, 403 (1969)
6. О.О. Сапронов, Н.М. Букетова, *ДВНЗ* **53**, 154 (2016) (O.O. Sapronov, N.M. Buketova, *DVNZ* **53**, 154 (2016)) [In Russian].
7. V.J. McBrierty, D.C. Douglass, *Phys. Rep.* **63**, 61 (1980).
8. A. Olemskoi, A. Savelyev, *Phys. Rep.* **419**, 145 (2005).
9. M.D. Tyona, *Adv. Mater. Res.* **2**, 195 (2013).
10. A. Podolian, V. Kozachenko, A. Nadtochiy, N. Borovoy, O. Korotchenkov, *J. Appl. Phys.* **107**, 093706 (2010).