

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

« ____ » _____ 2026 р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»

спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

на тему: «Частотні вольт-амперні характеристики шарів фталоціанінів»

Виконав: студент IV курсу, групи ДП-21

Мельник Богдан Федорович _____

Керівник: проф. каф. МЕ, д.т.н., проф., _____

Якименко Юрій Іванович _____

Консультант з нормоконтролю: доц. каф. МЕ, к.ф.-м.н., с.н.с., _____

Свечніков Георгій Сергійович _____

Консультант з інформаційних питань: доц. каф. МЕ, к.т.н., доц., _____

Діденко Юрій Вікторович _____

Рецензент: _____

Засвідчую, що у цій дипломній
роботі немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____

Київ – 2026 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«__» _____ 2026 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Мельнику Богдану Федорович

1. Тема роботи «Частотні вольт-амперні характеристики шарів фталоціанінів».

Керівник роботи: Якименко Юрій Іванович, д.т.н., проф.

Тему затверджено наказом по університету від «__» _____ 2026 р.

№ ____.

2. Термін подання студентом роботи: _____.

3. Вихідні дані до роботи: результати вимірювань імпедансу, фазового кута та вольт-амперних характеристик тестових зразків С, РС і структур на основі плівок CuPc та PbPc.

4. Зміст роботи: аналіз властивостей фталоціанінів; теоретичні основи імпедансної спектроскопії; перевірка методики на тестових зразках; аналіз вольт-амперних та імпедансних характеристик структур CuPc і PbPc; висновки.

5. Перелік ілюстративного матеріалу: презентація за темою дипломної роботи.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата
Нормоконтроль	Свечніков Г. С., доц. каф. МЕ	_____
Інформаційні питання	Діденко Ю. В., доц. каф. МЕ	_____
Консультант	Обухова Т.Ю., доц. каф. МЕ, к.т.н., доц.	_____

7. Дата видачі завдання: _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання	Відмітка
1	Опрацювання літературних джерел	_____	_____
2	Аналіз методу імпедансної спектроскопії	_____	_____
3	Обробка результатів вимірювань тестових зразків	_____	_____
4	Побудова вольт-амперних характеристик структур CuPc та PbPc	_____	_____
5	Аналіз імпедансних характеристик досліджуваних структур	_____	_____
6	Оформлення дипломної роботи та презентації	_____	_____

Студент _____ Богдан Мельник

Керівник _____ Якименко Юрій Іванович

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1 ФТАЛОЦІАНІНИ ЯК ОРГАНІЧНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ.....	7
1.1 Будова, класифікація та особливості молекулярної структури фталоціанінів	7
1.2 Фізико-хімічні та електронні властивості фталоціанінів	10
1.3 Тонкі плівки фталоціанінів: структура, дефекти та процеси переносу заряду	14
1.4 Взаємодія фталоціанінів з газовим середовищем	17
1.5 Практичне застосування фталоціанінів у сенсориці та органічній електроніці	20
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	24
РОЗДІЛ 2. МЕТОД ІМПЕДАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ФТАЛОЦІАНІНІВ	24
2.1 Теоретичні основи імпедансної спектроскопії.....	24
2.2 Частотні характеристики імпедансу та фізичні процеси в органічних напівпровідниках.....	26
2.3 Представлення та аналіз даних імпедансної спектроскопії.....	29
2.4 Еквівалентні електричні схеми та моделювання імпедансних спектрів ...	34
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	38
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ ТЕСТОВИХ ЗРАЗКІВ	40
3.1 Мета та умови експерименту	40
3.2 Вольт-амперна характеристика тестового зразка С.....	42
3.3 Вольт-амперна характеристика тестового зразка РС	44
3.4 Аналіз діаграми Найквіста тестових зразків	46
РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВОК ФТАЛОЦІАНІНІВ (CuPc, PbPc)	50

4.1 Характеристика досліджуваних зразків та умови вимірювань	50
4.2 Вольт-амперні характеристики плівки CuPc	52
4.3 Вольт-амперні характеристики плівки PbPc.....	55
4.4 Аналіз імпедансних характеристик плівок CuPc та PbPc	57
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	63
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	67
ДОДАТОК А	70

РОЗДІЛ 1

ФТАЛОЦІАНІНИ ЯК ОРГАНІЧНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

1.1 Будова, класифікація та особливості молекулярної структури фталоціанінів

Фталоціаніни належать до класу макроциклічних органічних сполук, які мають розвинену систему спряжених π -зв'язків і завдяки цьому проявляють комплекс оптичних, електричних та хімічних властивостей, важливих для матеріалознавства. Інтерес до цих сполук пов'язаний не лише з їхньою високою хімічною та термічною стабільністю, а й з можливістю цілеспрямовано змінювати їхні властивості шляхом введення різних центральних атомів металів або периферійних замісників.[1–5]

Молекула фталоціаніну складається з чотирьох ізоіндольних фрагментів, з'єднаних між собою атомами азоту в єдину макроциклічну систему. Така будова забезпечує високу симетрію молекули та ефективну делокалізацію електронної густини по всьому макроциклу. Саме наявність розвиненої π -електронної системи є однією з причин напівпровідникової поведінки фталоціанінів, їхньої інтенсивної оптичної абсорбції та здатності до взаємодії з молекулами навколишнього середовища. [1–3]

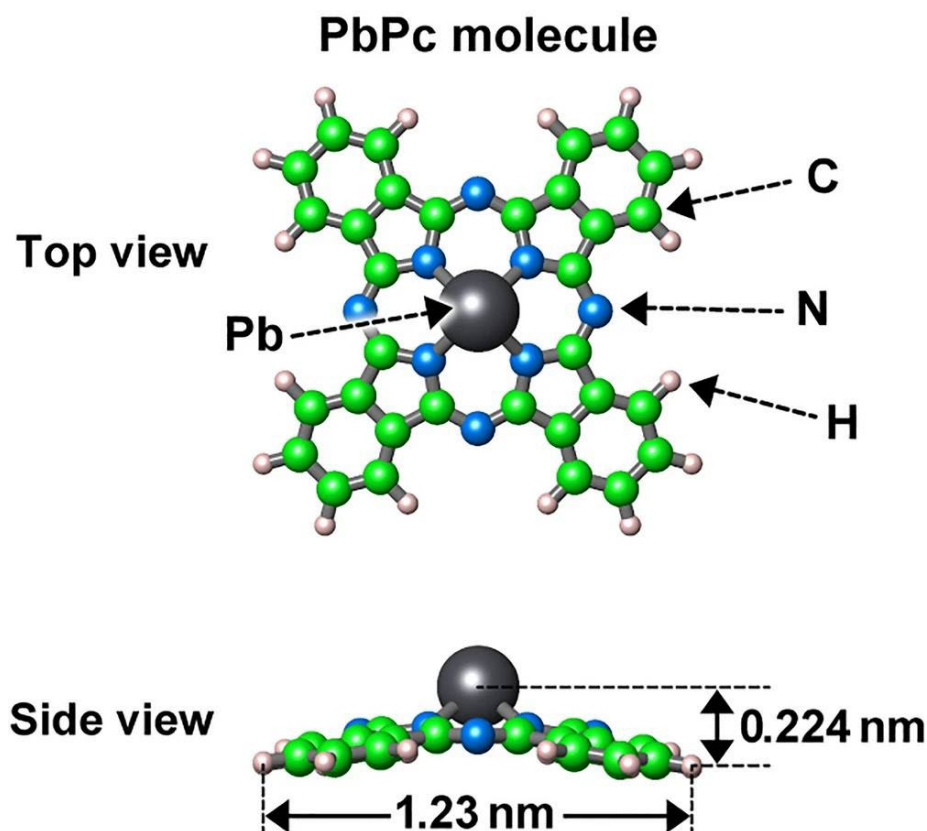


Рисунок 1.1 — Просторова будова молекули PbPc [6]

Центральна частина макроциклу містить порожнину, у якій можуть координуватися іони різних металів. Залежно від наявності центрального атома металу фталоціаніни поділяють на безметалеві та металовмісні. У безметалевих фталоціанінах у центрі макроциклу розташовані два атоми водню, тоді як у металовмісних сполуках вони заміщені іоном металу, наприклад Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Fe та іншими. Саме природа центрального атома значною мірою визначає електронну структуру, енергетичні рівні, здатність до переносу заряду, магнітні властивості та хімічну активність матеріалу. [2–5]

Особливе значення для цієї роботи мають фталоціаніни міді та свинцю, оскільки саме плівки CuPc і PbPc досліджуються експериментально. Мідний фталоціанін є одним із найбільш вивчених представників цього класу сполук. Він характеризується високою стабільністю, доброю відтворюваністю властивостей у тонкоплівковому стані та здатністю до формування впорядкованих структур. Фталоціанін свинцю, у свою чергу, відрізняється наявністю важкого центрального атома, що може впливати на геометрію

молекули, міжмолекулярну взаємодію та електричні характеристики плівки.
[4–6]

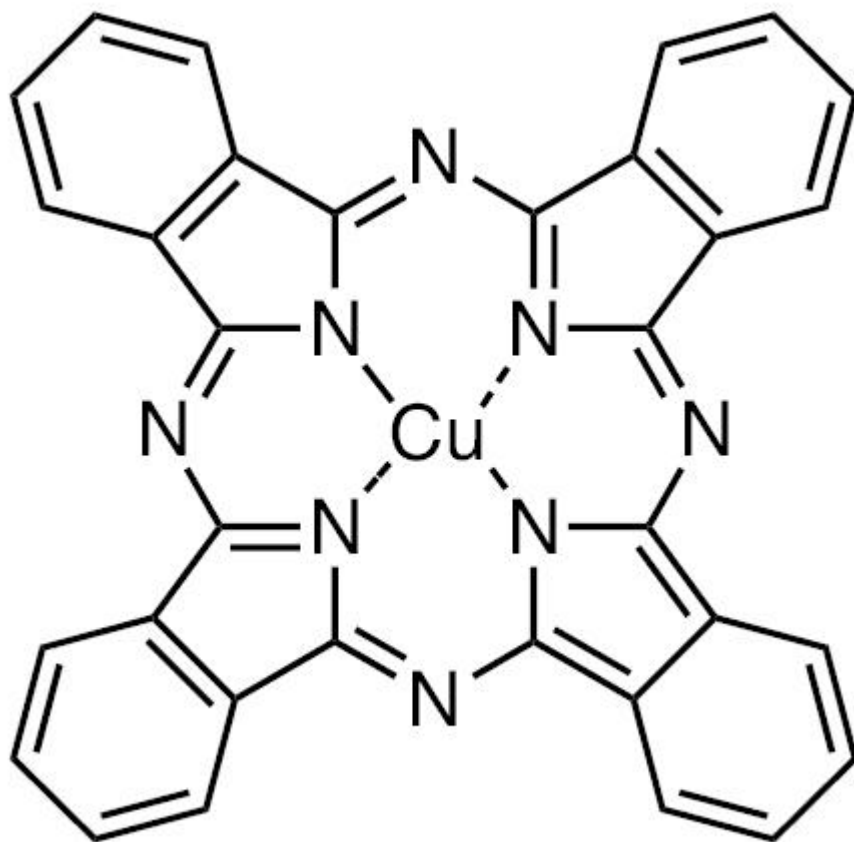


Рисунок 1.2 — Структурна формула фталоціаніну міді CuPc [7]

Властивості фталоціанінів не можна пояснити лише будовою окремої молекули. У твердому стані важливу роль відіграє спосіб пакування молекул, ступінь кристалічності, наявність дефектів та взаємна орієнтація макроциклів. Молекули фталоціанінів здатні до самоорганізації, утворюючи різні кристалічні модифікації. Найчастіше розглядають α - та β -фази, які відрізняються характером міжмолекулярного розташування. Ці структурні відмінності можуть суттєво впливати на провідність, оптичне поглинання та стабільність електричних параметрів. [3, 8]

Для тонких плівок фталоціанінів особливо важливими є міжмолекулярні контакти, оскільки перенос заряду в таких матеріалах часто має стрибковий характер. Носії заряду не рухаються вільно, як у класичних неорганічних напівпровідниках, а переходять між локалізованими станами сусідніх молекул.

Тому навіть незначні зміни у структурі плівки, її товщині, морфології або ступені впорядкованості можуть помітно змінювати електричні характеристики. [8, 9]

Крім центрального атома металу, на властивості фталоціанінів впливають периферійні замісники. Їх введення дозволяє змінювати розчинність, полярність, здатність до агрегації та електронні параметри молекули. Це робить фталоціаніни зручними об'єктами для створення матеріалів із наперед заданими властивостями. Зокрема, за допомогою хімічної модифікації можна підвищити чутливість матеріалу до певних газів або покращити його сумісність із технологіями нанесення тонких плівок. [3–5]

Таким чином, фталоціаніни є не просто окремими органічними молекулами, а складними функціональними матеріалами, властивості яких формуються на кількох рівнях: молекулярному, надмолекулярному та тонкоплівковому. Саме така багаторівнева організація пояснює їхню перспективність для використання в органічній електроніці, сенсориці та імпедансних дослідженнях. [4, 5, 10]

1.2 Фізико-хімічні та електронні властивості фталоціанінів

Фталоціаніни належать до класу органічних напівпровідників, властивості яких визначаються особливостями їхньої електронної структури та міжмолекулярної взаємодії. Поєднання високої хімічної стабільності, розвиненої π -електронної системи та здатності до самоорганізації робить ці матеріали перспективними для використання в органічній електроніці, газових сенсорах та фотоелектричних пристроях. [4, 5, 8, 10]

Однією з характерних особливостей фталоціанінів є їхня висока термічна стійкість. Більшість представників цього класу сполук здатні зберігати свою структуру при нагріванні до температур 400–500 °C без суттєвого руйнування макроциклічного каркаса. Завдяки цьому тонкі плівки

фталоціанінів можуть використовуватися в електронних пристроях, які працюють у широкому температурному діапазоні. [3, 4]

Важливою властивістю є також стійкість до дії кисню, ультрафіолетового випромінювання та атмосферної вологи. На відміну від багатьох інших органічних напівпровідників, фталоціаніни характеризуються відносно високою довговічністю та зберігають свої характеристики протягом тривалого часу. [3–5]

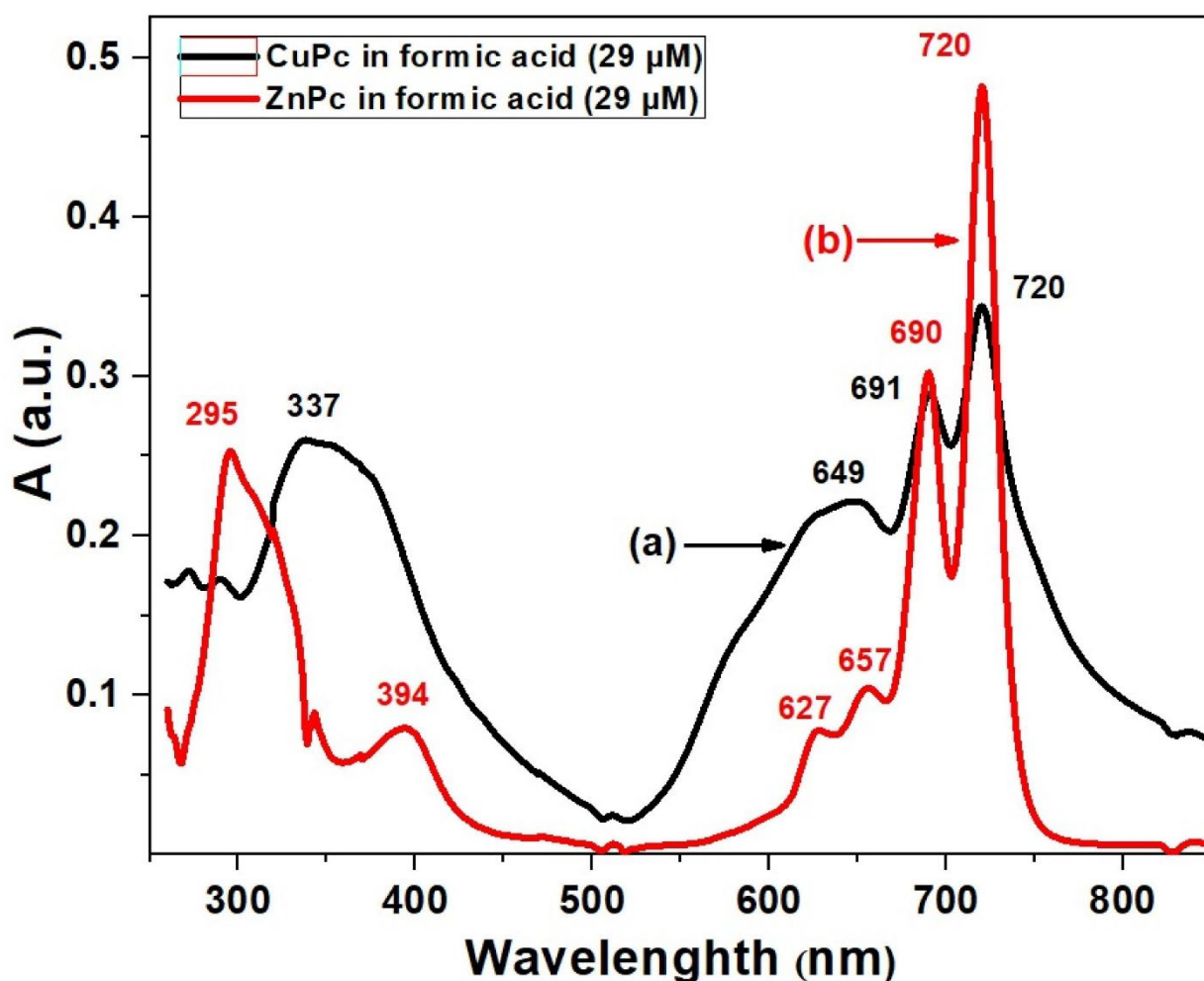


Рисунок 1.3 – Спектри поглинання CuPc і ZnPc у мурашиній кислоті [11]

Особливий інтерес становлять оптичні властивості фталоціанінів. Завдяки наявності делокалізованої електронної системи вони інтенсивно поглинають світло у видимому діапазоні спектра. Найбільш вираженою є так звана Q-смуга поглинання, розташована в області 600–700 нм. Саме вона

відповідає за характерне синє або синьо-зелене забарвлення багатьох фталоціанінів. [4, 5]

Положення максимумів поглинання залежить від природи центрального атома металу, типу замісників та ступеня агрегації молекул. У результаті навіть незначні зміни структури можуть призводити до помітних змін спектральних характеристик матеріалу. Ця особливість широко використовується під час створення фоточутливих елементів та оптичних сенсорів. [3–5]

З точки зору електричних властивостей фталоціаніни належать до органічних напівпровідників. Їх електропровідність зазвичай знаходиться в межах від 10^{-12} до 10^{-6} См/см залежно від складу, структури та умов отримання матеріалу. Провідність значною мірою визначається концентрацією носіїв заряду та ефективністю їх переміщення між сусідніми молекулами. [8–10]

На відміну від кристалічних неорганічних напівпровідників, у фталоціанінах перенос заряду часто відбувається за механізмом стрибкової провідності. У цьому випадку електрони або дірки переміщуються між локалізованими станами окремих молекул під дією теплової енергії. Ефективність такого процесу залежить від відстані між молекулами та ступеня впорядкованості структури. [8, 9]

Важливим параметром органічних напівпровідників є ширина забороненої зони. Для більшості фталоціанінів вона становить приблизно 1,5–2,0 еВ. Це забезпечує можливість генерації носіїв заряду під дією світла видимого діапазону та пояснює фоточутливі властивості цих матеріалів. [4, 8]

Під впливом світлового випромінювання у фталоціанінах утворюються електронно-діркові пари, що призводить до збільшення електропровідності. Дане явище називається фотопровідністю. Воно використовується у фотодетекторах, органічних сонячних елементах та інших оптоелектронних пристроях. [8, 10]

Для тонких плівок фталоціанінів значний інтерес становлять їх діелектричні властивості. У змінному електричному полі відбуваються

процеси поляризації, які залежать від частоти прикладеного сигналу. На низьких частотах суттєвий внесок дають міжфазні процеси та накопичення заряду на межах зерен, тоді як на високих частотах переважає електронна поляризація. [12, 13]

Саме наявність частотнозалежних процесів робить імпедансну спектроскопію ефективним методом дослідження фталоціанінів. Аналіз комплексного імпедансу дозволяє отримувати інформацію про механізми переносу заряду, релаксаційні процеси та особливості внутрішньої структури матеріалу. [14–16]

Суттєвий вплив на властивості фталоціанінів має молекулярна агрегація. У твердому стані молекули можуть формувати впорядковані ансамблі, які змінюють як електронні, так і оптичні характеристики матеріалу. Найбільш поширеними є H- та J-агрегати, що відрізняються взаємним розташуванням молекул. [3–5]

Для H-агрегатів характерне паралельне розташування макроциклів, яке призводить до зміщення спектра поглинання в короткохвильову область. J-агрегати, навпаки, викликають зміщення спектра в довгохвильову область. Ці ефекти використовуються для керування спектральними характеристиками матеріалу без зміни його хімічного складу. [4, 5]

Окрім агрегації, значний вплив на властивості плівок мають структурні дефекти. До них належать вакансії, домішки, міжзеренні межі та порушення кристалічної упаковки. Наявність дефектів може зменшувати рухливість носіїв заряду, однак водночас створювати додаткові активні центри для адсорбції газів. [17–19]

Таким чином, фізико-хімічні та електронні властивості фталоціанінів визначаються складною взаємодією молекулярної структури, міжмолекулярних контактів та особливостей організації матеріалу в тонкоплівковому стані. Саме ця сукупність факторів забезпечує широкі можливості використання фталоціанінів у сучасній сенсориці та органічній електроніці. [4, 5, 17, 20]

1.3 Тонкі плівки фталоціанінів: структура, дефекти та процеси переносу заряду

Для практичного використання фталоціанінів у сенсорних структурах та електронних пристроях найчастіше застосовуються не окремі молекули, а тонкі плівки, нанесені на тверду підкладку. Саме у такому вигляді матеріал може виконувати функції чутливого шару, через який проходить електричний струм або відбувається взаємодія з навколишнім середовищем. [17, 20]

Властивості тонких плівок суттєво відрізняються від властивостей окремих молекул. Це пов'язано з тим, що в плівці виникають додаткові міжмолекулярні взаємодії, формується певна морфологія поверхні та з'являються структурні неоднорідності. У результаті електричні характеристики матеріалу визначаються не лише будовою окремих молекул, а й особливостями їх просторового розташування. [8, 19, 20]

Тонкі плівки фталоціанінів можуть бути отримані різними методами. Найбільш поширеним є вакуумне термічне напылення, яке дозволяє формувати однорідні шари з контрольованою товщиною. Також використовуються методи центрифугування розчинів, хімічного осадження та нанесення з газової фази. Вибір технології суттєво впливає на структуру плівки та її подальші електричні властивості. [17, 19, 20]

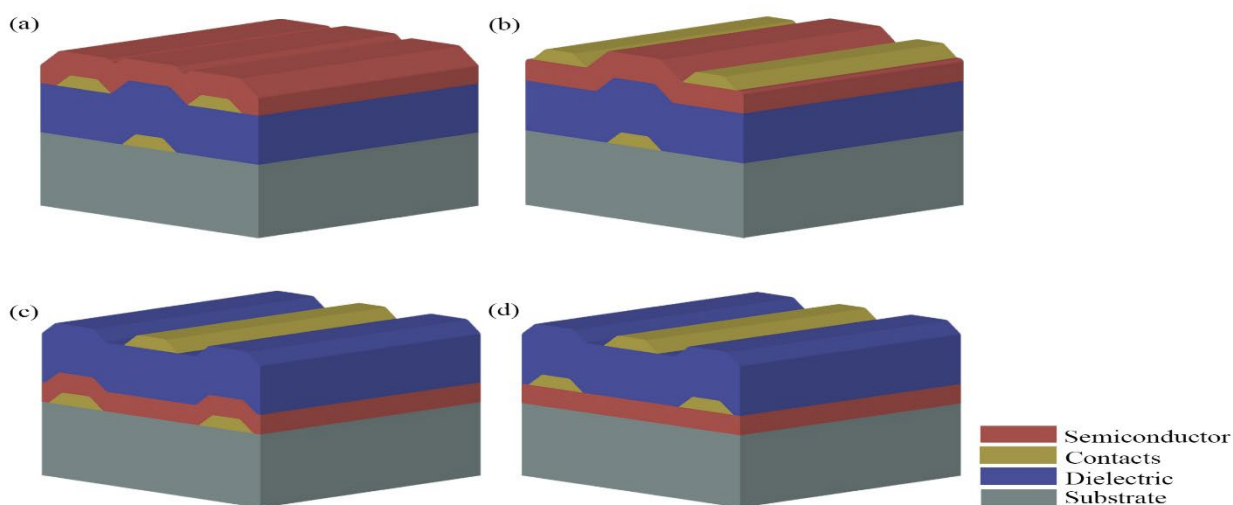


Рисунок 1.4 – Варіанти структур органічних тонкоплівкових транзисторів

[21]

Одним із найважливіших параметрів є товщина плівки. Для сенсорних застосувань вона зазвичай становить від кількох десятків до кількох сотень нанометрів. При дуже малих товщинах починають домінувати поверхневі явища, тоді як у товстіших шарах більший вплив мають об'ємні процеси переносу заряду. [17, 20]

Морфологія поверхні також відіграє важливу роль. Залежно від умов осадження можуть утворюватися як відносно гладкі плівки, так і структури з розвиненим рельєфом. Для газових сенсорів наявність розвиненої поверхні є перевагою, оскільки збільшується площа контакту між матеріалом та молекулами газу. [17, 18]

У більшості випадків плівки фталоціанінів мають полікристалічну структуру. Вони складаються з окремих кристалічних зерен, розміри яких можуть змінюватися від десятків до сотень нанометрів. Між зернами існують межі, які створюють додаткові потенціальні бар'єри для руху носіїв заряду. [19, 20]

Саме межі зерен часто визначають електричну поведінку органічних напівпровідникових плівок. Носії заряду повинні долати ці бар'єри під час переміщення через матеріал, що призводить до зниження провідності порівняно з ідеально впорядкованими структурами. [8, 9, 19]

Окрім міжзеренних меж, у реальних плівках завжди присутні структурні дефекти. До них належать вакансії, домішки, локальні порушення упаковки молекул та різноманітні неоднорідності поверхні. Повністю уникнути їх утворення практично неможливо, оскільки вони виникають під час росту плівки. [19, 20]

Вплив дефектів на властивості матеріалу є неоднозначним. З одного боку, вони можуть погіршувати провідність через додаткове розсіювання носіїв заряду. З іншого боку, дефекти нерідко виступають активними центрами адсорбції молекул газів, що є корисним для сенсорних застосувань. Саме тому

в багатьох випадках певний рівень дефектності навіть підвищує чутливість сенсорного шару. [17, 18, 22]

Значний вплив на електричні характеристики має також орієнтація молекул у плівці. Якщо макроцикли розташовані впорядковано, перекривання π -орбіталей між сусідніми молекулами стає ефективнішим. Це сприяє покращенню переносу заряду та збільшенню електропровідності матеріалу. [8, 9]

У фталоціанінах перенос заряду відбувається переважно за механізмом стрибкової провідності. На відміну від класичних кристалічних напівпровідників, де електрони можуть рухатися в межах енергетичних зон, у органічних матеріалах носії заряду локалізовані на окремих молекулах. Їх переміщення здійснюється шляхом переходу між сусідніми локалізованими станами. [8, 9]

Ефективність такого механізму значною мірою залежить від температури. При підвищенні температури зростає ймовірність переходу носія заряду між молекулами, що супроводжується збільшенням провідності. Саме тому для більшості фталоціанінів характерна напівпровідникова температурна залежність електричного опору. [8, 9]

Ще одним важливим фактором є взаємодія між плівкою та електродами. На межі поділу можуть формуватися потенціальні бар'єри, які впливають на інжекцію носіїв заряду в матеріал. Висота таких бар'єрів визначається роботою виходу металу електрода та енергетичною структурою органічного напівпровідника. [8, 23]

У деяких випадках саме контактні явища можуть визначати електричні характеристики всієї структури. Тому під час аналізу результатів імпедансної спектроскопії необхідно враховувати як об'ємні властивості плівки, так і процеси, що відбуваються на межі електрод–матеріал. [15, 16]

Для дослідження процесів переносу заряду широко застосовується імпедансна спектроскопія. Частотна залежність комплексного опору дозволяє отримати інформацію про провідність, ємність, релаксаційні процеси та

характер внутрішньої структури матеріалу. Аналіз діаграм Найквіста та Бодє дає можливість розділити внесок різних механізмів у загальний електричний відгук системи. [14–16]

Особливо цінною є можливість опису тонких плівок за допомогою еквівалентних електричних схем. У найпростішому випадку плівка може бути представлена паралельним RC-ланцюгом, де резистивний елемент характеризує процеси переносу заряду, а ємнісний — поляризаційні властивості матеріалу. Саме такий підхід використовується в даній роботі під час аналізу експериментальних результатів для плівок CuPc та PbPc. [14, 15, 24]

Таким чином, електричні характеристики тонких плівок фталоціанінів визначаються сукупністю багатьох факторів: структурою молекул, морфологією поверхні, наявністю дефектів, міжмолекулярними взаємодіями та особливостями контактів з електродами. Розуміння цих процесів є необхідною умовою для коректної інтерпретації результатів імпедансних вимірювань та подальшого використання фталоціанінів у сенсорних пристроях. [14, 15, 20]

1.4 Взаємодія фталоціанінів з газовим середовищем

Однією з найбільш важливих властивостей фталоціанінів, яка визначає їх широке використання у сенсорній техніці, є здатність змінювати свої електричні характеристики під впливом газового середовища. При контакті з молекулами газів на поверхні матеріалу відбуваються процеси адсорбції, які супроводжуються зміною концентрації носіїв заряду та, відповідно, електропровідності. [17, 18, 22]

На відміну від багатьох неорганічних сенсорних матеріалів, для роботи яких необхідне нагрівання до високих температур, фталоціаніни здатні взаємодіяти з газами вже за кімнатної температури. Це є суттєвою перевагою з точки зору енергоспоживання та довговічності сенсорних пристроїв. [18, 22]

Механізм взаємодії значною мірою залежить від природи молекул газу. Під час контакту газових молекул із поверхнею фталоціанінової плівки можливі два основні типи адсорбції: фізична адсорбція та хімічна адсорбція. [18, 22]

Фізична адсорбція обумовлена слабкими міжмолекулярними силами, такими як сили Ван дер Ваальса. У цьому випадку молекула газу утримується поблизу поверхні без утворення хімічних зв'язків. Процес зазвичай є оборотним і характеризується відносно невеликою енергією взаємодії. [18]

Хімічна адсорбція супроводжується утворенням хімічних зв'язків між молекулою газу та активними центрами поверхні. Такі процеси можуть викликати більш суттєві зміни електронної структури матеріалу та забезпечувати вищу чутливість сенсора. [18, 22]

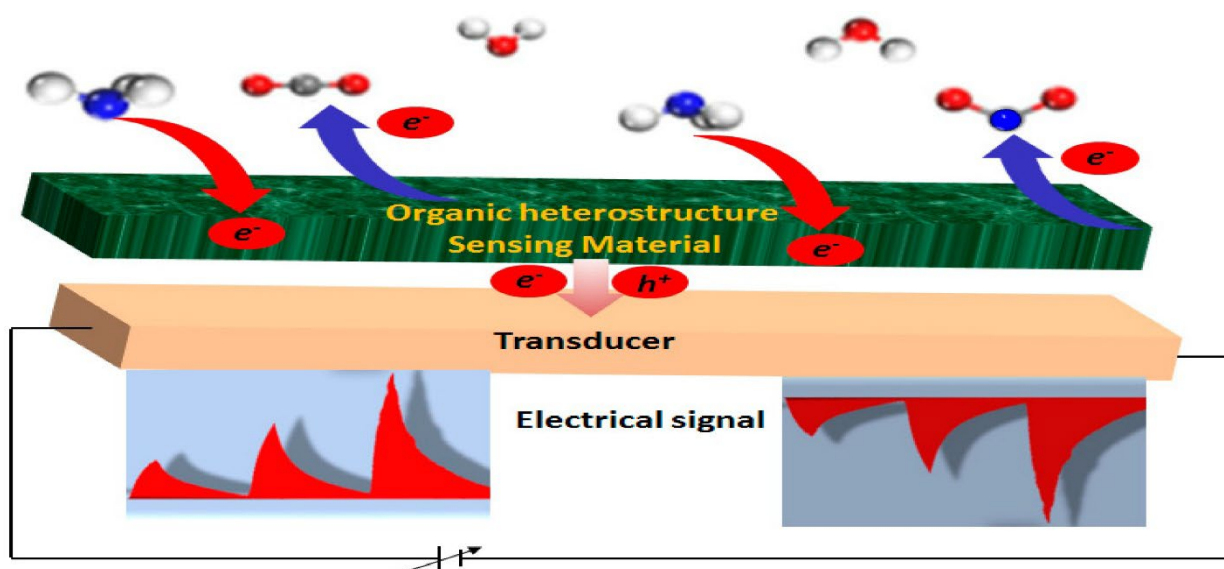


Рисунок 1.5 – Схема механізму детектування окисно-відновних газів органічною гетероструктурою [25]

Особливий інтерес становлять процеси перенесення заряду між адсорбованими молекулами та фталоціаніновим шаром. Якщо молекула газу є донором електронів, вона може передавати електрони напівпровідниковому матеріалу. Якщо ж газ є акцептором електронів, навпаки, відбувається відтік електронної густини від фталоціаніну до адсорбованих молекул. [17, 22]

Для більшості фталоціанінів характерна провідність р-типу, тобто основними носіями заряду є дірки. У такому випадку взаємодія з різними газами призводить до протилежних змін електропровідності. [17, 22]

Наприклад, аміак (NH_3) є типовим донором електронів. При його адсорбції частина дірок компенсується електронами, що призводить до зменшення концентрації основних носіїв заряду. У результаті електропровідність плівки знижується, а електричний опір зростає. [17, 22]

На противагу цьому діоксид азоту (NO_2) належить до сильних акцепторів електронів. Його адсорбція сприяє збільшенню концентрації дірок у матеріалі, що викликає зростання провідності та зменшення електричного опору. [17, 22]

Саме різна реакція на газ-донори та газ-акцептори лежить в основі роботи багатьох сенсорів на основі фталоціанінів. Вимірюючи зміну електричних параметрів, можна визначати наявність і концентрацію певних речовин у навколишньому середовищі. [17, 18, 22]

На чутливість сенсорного шару значною мірою впливає морфологія поверхні. Чим більшою є площа контакту між матеріалом та газовою фазою, тим більше молекул може бути адсорбовано. Саме тому плівки з розвиненою поверхнею зазвичай демонструють вищу чутливість порівняно з гладкими структурами. [17, 18]

Крім того, важливу роль відіграють структурні дефекти. Межі зерен, вакансії та інші неоднорідності часто виступають центрами адсорбції, на яких процеси взаємодії з газами відбуваються найінтенсивніше. Унаслідок цього дефекти можуть не лише погіршувати роботу сенсора, а й підвищувати його чутливість. [18, 19]

Значний вплив на газочутливі властивості має також вибір центрального атома металу. Різні металовмісні фталоціаніни демонструють різну селективність до окремих газів. Це пояснюється відмінностями у розподілі електронної густини та здатності центрального атома брати участь у процесах перенесення заряду. [4, 5, 22]

Для фталоціаніну міді характерна висока чутливість до аміаку, оксидів азоту та деяких органічних парів. Фталоціанін свинцю, який також досліджується в даній роботі, може демонструвати інші механізми взаємодії через специфічні особливості електронної структури, пов'язані з наявністю важкого атома металу. [17, 22]

Ще однією важливою характеристикою є швидкодія сенсорного матеріалу. Після потрапляння газу на поверхню плівки її електричні параметри починають змінюватися протягом певного часу. Аналогічно після видалення газу відбувається поступове відновлення початкового стану матеріалу. [22]

Час відгуку та час відновлення визначають практичну придатність сенсора для реальних застосувань. Для більшості фталоціанінових сенсорів ці параметри становлять від кількох секунд до кількох хвилин залежно від природи газу та умов експлуатації. [17, 22]

Для аналізу таких процесів ефективно використовується імпедансна спектроскопія. На відміну від простих вимірювань опору, вона дозволяє відстежувати зміни як активної, так і реактивної складових електричного відгуку. Це дає можливість більш детально досліджувати механізми взаємодії між газовими молекулами та сенсорним матеріалом. [14, 16, 18, 22]

Під дією газового середовища можуть змінюватися не лише провідність, але й ємність плівки, параметри міжфазної поляризації та характер релаксаційних процесів. Аналіз цих змін дозволяє отримати додаткову інформацію про фізичні механізми, що відбуваються в матеріалі. [14, 16, 18, 22]

Таким чином, взаємодія фталоціанінів із газовим середовищем є складним багатостадійним процесом, який включає адсорбцію молекул, перенесення заряду, зміну концентрації носіїв та перебудову електричних характеристик матеріалу. Саме ці процеси забезпечують можливість використання фталоціанінів як активних елементів сучасних газових сенсорів і пояснюють значний інтерес до їх дослідження методами імпедансної спектроскопії. [14, 17, 22]

1.5 Практичне застосування фталоціанінів у сенсоріці та органічній електроніці

Завдяки поєднанню напівпровідникових, оптичних та хімічних властивостей фталоціаніни знайшли широке застосування в різних галузях сучасної науки і техніки. Висока стабільність, можливість керування електронною структурою та відносна простота отримання тонких плівок роблять ці матеріали перспективними для використання у сенсорних системах, органічній електроніці, фотоніці та енергетичних технологіях. [4, 5, 10]

Однією з найбільш активно досліджуваних сфер застосування фталоціанінів є газова сенсорика. У таких пристроях тонка плівка фталоціаніну виконує роль чутливого шару, який безпосередньо контактує з навколишнім середовищем. При взаємодії з молекулами газів змінюються електричні характеристики матеріалу, що реєструється вимірювальною системою як корисний сигнал. [17, 18, 22]

Основною перевагою фталоціанінових сенсорів є можливість роботи за кімнатної температури. Для багатьох традиційних оксидних сенсорів необхідний нагрів до температур 200–400 °С, що супроводжується значним енергоспоживанням. У випадку фталоціанінів чутливість до газів може спостерігатися навіть без додаткового нагрівання, що суттєво спрощує конструкцію пристрою. [17, 22]

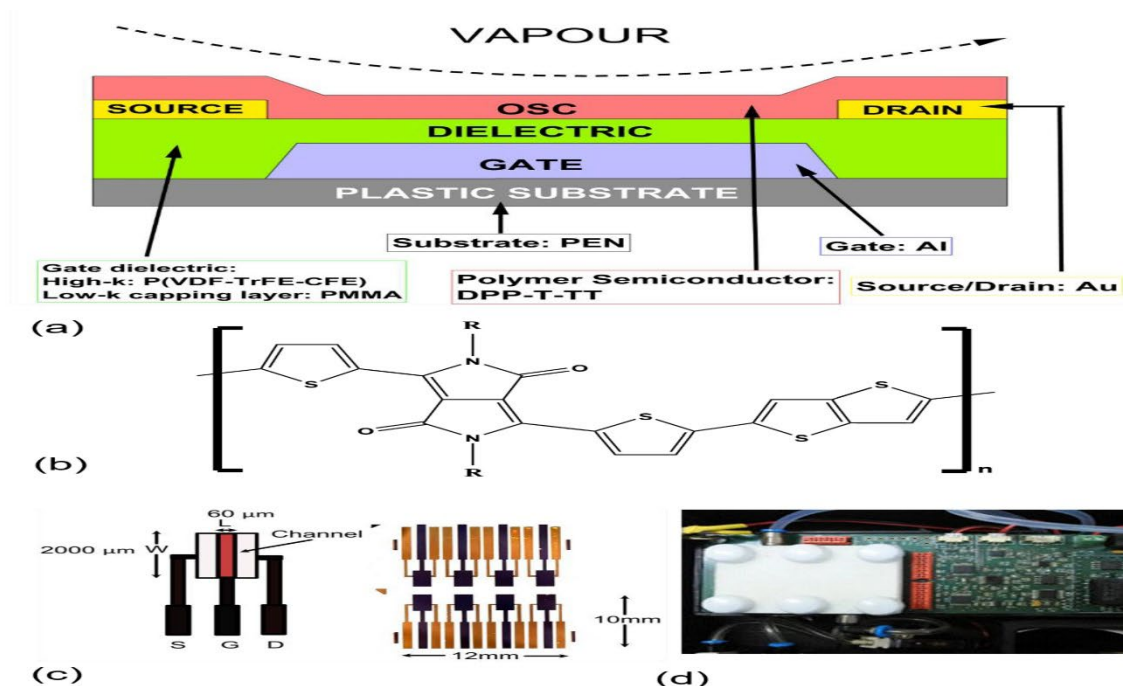


Рисунок 1.6 – Конструкція органічного польового транзистора та вимірювальна система газового сенсора [26]

Фталоціанінові сенсори використовуються для виявлення аміаку, оксидів азоту, сірководню, озону, водню, парів органічних розчинників та інших газів. Вибір конкретного типу фталоціаніну дозволяє підвищувати селективність сенсора щодо певних речовин. [17, 18, 22]

Особливу увагу дослідників привертає використання фталоціанінів у системах екологічного моніторингу. Контроль концентрацій токсичних газів у повітрі є важливим завданням як для промислових підприємств, так і для міського середовища. Завдяки високій чутливості фталоціанінові сенсори можуть використовуватися для оперативного контролю якості атмосферного повітря. [17, 22]

Перспективним напрямком є створення мультисенсорних систем, у яких одночасно використовуються декілька типів фталоціанінів. Кожен матеріал по-різному реагує на певні гази, а аналіз сукупності сигналів дозволяє підвищити точність ідентифікації речовин. Подібні системи іноді називають «електронним носом». [22]

Крім сенсорики, фталоціаніни активно застосовуються в органічній електроніці. Одним із найважливіших напрямків є створення органічних польових транзисторів. У таких пристроях тонкий шар органічного напівпровідника забезпечує перенесення заряду між електродами. Фталоціаніни добре підходять для цієї ролі завдяки достатній рухливості носіїв заряду та високій стабільності характеристик. [10, 21, 27]

Ще одним напрямком є використання фталоціанінів у органічних світлодіодах (OLED). У цих пристроях органічні молекули випромінюють світло під час проходження електричного струму. Хоча фталоціаніни рідше використовуються як безпосередні світловипромінювальні матеріали, вони можуть виконувати функції транспортних або буферних шарів. [10]

Важливе місце займає застосування фталоціанінів у фотоелектричних перетворювачах. Завдяки здатності ефективно поглинати видиме світло вони використовуються у складі органічних сонячних елементів. Після поглинання фотона відбувається генерація електронно-діркової пари, яка бере участь у формуванні фотоструму. [4, 5, 10]

Особливо перспективним вважається використання металовмісних фталоціанінів у гібридних фотоелектричних структурах. Поєднання органічних та неорганічних матеріалів дозволяє об'єднати переваги обох класів речовин та підвищити ефективність перетворення сонячної енергії. [4, 5]

Ще одним важливим напрямком є фотодетектори та оптичні сенсори. Високий коефіцієнт поглинання світла у видимому діапазоні дозволяє використовувати фталоціаніни як активні елементи фоточутливих систем. Подібні пристрої знаходять застосування в оптичних системах зв'язку, вимірювальній техніці та екологічному моніторингу. [4, 10]

Окрему групу застосувань становлять електрохімічні пристрої. Завдяки здатності до оборотних окисно-відновних процесів фталоціаніни використовуються як активні матеріали електродів, каталізаторів та

електрохімічних сенсорів. У таких системах важливу роль відіграє центральний атом металу, який бере участь у перенесенні електронів. [4, 5]

Значний інтерес викликає використання фталоціанінів у медицині. Деякі представники цього класу сполук здатні генерувати активні форми кисню під дією світла. Це явище використовується у фотодинамічній терапії злоякісних новоутворень. Після накопичення препарату в тканинах пухлини проводиться її локальне опромінення світлом певної довжини хвилі, що призводить до руйнування патологічних клітин. [3, 4]

У сучасних дослідженнях велика увага приділяється наноструктурованим матеріалам на основі фталоціанінів. Поєднання фталоціанінів із вуглецевими нанотрубками, графеном або металевими наночастинками дозволяє суттєво покращувати електричні та сенсорні характеристики. Такі композитні структури розглядаються як перспективна основа для створення нового покоління високочутливих сенсорів. [4, 5, 22]

Попри значні успіхи, подальший розвиток практичних застосувань фталоціанінів пов'язаний із вирішенням низки завдань. До них належать підвищення селективності сенсорів, покращення відтворюваності тонкоплівкових структур, зменшення впливу зовнішніх факторів та оптимізація технологій виготовлення пристроїв. [17, 22]

Таким чином, фталоціаніни є універсальним класом функціональних матеріалів, які успішно використовуються в різних галузях сучасної техніки. Найбільший інтерес для даної роботи становлять їх сенсорні та електрофізичні властивості, оскільки саме вони визначають можливість використання плівок CuPc та PbPc як чутливих елементів у структурах, досліджуваних методом імпедансної спектроскопії. [14, 17, 22]

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

У першому розділі було розглянуто основні відомості про фталоціаніни як клас органічних напівпровідникових матеріалів та проаналізовано їхні структурні, електрофізичні й сенсорні властивості.

Показано, що фталоціаніни являють собою макроциклічні сполуки з розвиненою π -електронною системою, яка забезпечує їхні напівпровідникові та оптичні характеристики. Встановлено, що істотний вплив на властивості матеріалу має як природа центрального атома металу, так і особливості організації молекул у твердому стані.

Проаналізовано фізико-хімічні властивості фталоціанінів, зокрема їхню високу термічну та хімічну стабільність, здатність до фотопровідності та частотнозалежної поляризації. Розглянуто механізми переносу заряду в органічних напівпровідниках і показано, що електропровідність значною мірою визначається міжмолекулярною взаємодією та структурою тонких плівок.

Окрему увагу приділено особливостям формування тонкопліткових структур. Встановлено, що морфологія поверхні, наявність дефектів та меж зерен можуть суттєво впливати на електричні характеристики матеріалу та його чутливість до зовнішніх факторів.

Розглянуто механізми взаємодії фталоціанінів із газовим середовищем. Показано, що адсорбція молекул газів супроводжується зміною концентрації носіїв заряду та електропровідності плівок, що створює передумови для використання цих матеріалів у газових сенсорах.

На основі аналізу літературних джерел встановлено, що фталоціаніни є перспективними матеріалами для створення сенсорних систем, органічних електронних пристроїв, фотодетекторів та фотоелектричних перетворювачів. Саме поєднання високої стабільності, керованих електричних властивостей та чутливості до газового середовища зумовило вибір плівок CuPc та PbPc як об'єктів дослідження в даній роботі.

РОЗДІЛ 2

МЕТОД ІМПЕДАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ФТАЛОЦІАНІНІВ

2.1 Теоретичні основи імпедансної спектроскопії

Імпедансна спектроскопія належить до сучасних експериментальних методів дослідження електричних властивостей матеріалів і широко застосовується в матеріалознавстві, електрохімії, фізиці напівпровідників та сенсорикі. Основною перевагою методу є можливість аналізу складних процесів переносу заряду шляхом дослідження реакції системи на змінний електричний сигнал різної частоти. [14–16]

На відміну від вимірювань у режимі постійного струму, де визначається лише загальний електричний опір зразка, імпедансна спектроскопія дозволяє окремо досліджувати активні та реактивні процеси, що відбуваються в матеріалі. Це особливо важливо для органічних напівпровідників, у яких одночасно можуть проявлятися явища провідності, поляризації, накопичення заряду та міжфазної взаємодії. [14, 16, 24]

Метод ґрунтується на подачі на досліджуваний зразок гармонічного сигналу малої амплітуди. У відповідь у системі виникає змінний струм, який загалом не збігається за фазою з прикладеною напругою. Саме зсув фаз між струмом та напругою містить важливу інформацію про фізичні процеси, що відбуваються в матеріалі. [14, 15]

Комплексний опір системи описується величиною імпедансу Z . На відміну від звичайного опору, імпеданс враховує не лише втрати енергії, а й процеси її накопичення в електричному полі. Завдяки цьому стає можливим дослідження як провідних, так і діелектричних властивостей матеріалів. [14, 15, 28]

Імпеданс можна представити у вигляді суми дійсної та уявної складових:

$$Z = Z' + jZ''$$

де:

- Z' — активна (резистивна) складова;
- Z'' — реактивна складова;
- j — уявна одиниця.

Дійсна частина характеризує втрати енергії під час проходження струму через матеріал і безпосередньо пов'язана з його провідністю. Уявна частина описує процеси накопичення енергії в електричному полі та визначає ємнісні або індуктивні властивості системи. [14, 15]

Для більшості органічних напівпровідникових плівок індуктивні ефекти практично відсутні, тому реактивна складова переважно має ємнісний характер. Саме тому при аналізі фталоціанінових структур основну увагу приділяють взаємодії резистивних та ємнісних процесів. [14, 15, 28, 29]

Особливістю імпедансної спектроскопії є можливість дослідження матеріалу в широкому діапазоні частот. Залежно від частоти прикладеного сигналу змінюється внесок окремих фізичних процесів у загальний електричний відгук системи. [14–16]

На низьких частотах носії заряду встигають переміщуватися на значні відстані, тому домінують процеси накопичення заряду на межах зерен, міжфазна поляризація та дифузійні явища. Саме в цьому діапазоні часто проявляються особливості структури матеріалу та дефекти. [15, 16]

При підвищенні частоти час дії електричного поля зменшується. Повільні процеси вже не встигають реагувати на зміну сигналу, і в електричному відгуку починають переважати швидші механізми, пов'язані з внутрішньою структурою матеріалу. [14, 15]

На високих частотах найбільший внесок роблять електронні процеси та геометрична ємність досліджуваної структури. У цьому режимі можна отримати інформацію про власні електрофізичні характеристики матеріалу без значного впливу міжфазних ефектів. [14, 16]

Саме така залежність електричної відповіді від частоти робить імпедансну спектроскопію надзвичайно інформативним методом дослідження органічних напівпровідників. На відміну від звичайного вимірювання опору,

вона дозволяє розділяти різні механізми переносу заряду та аналізувати їх окремо. [14–16]

Для плівок фталоціанінів цей метод є особливо цінним, оскільки дає можливість оцінювати вплив морфології, дефектів, міжмолекулярної взаємодії та газової адсорбції на електричні характеристики матеріалу. У багатьох випадках саме аналіз комплексного імпедансу дозволяє виявити фізичні процеси, які неможливо встановити за допомогою звичайних вольт-амперних характеристик. [14–16]

Таким чином, імпедансна спектроскопія є універсальним інструментом для дослідження електрофізичних властивостей функціональних матеріалів. Поєднання високої чутливості, неруйнівного характеру вимірювань та можливості аналізу різних механізмів переносу заряду забезпечує широке використання цього методу при дослідженні тонких плівок органічних напівпровідників, зокрема фталоціанінів. [14–16]

2.2 Частотні характеристики імпедансу та фізичні процеси в органічних напівпровідниках

Однією з головних переваг імпедансної спектроскопії є можливість дослідження матеріалу в широкому частотному діапазоні. Оскільки різні фізичні процеси мають різні характерні часи релаксації, зміна частоти прикладеного сигналу дозволяє виділяти внесок окремих механізмів у загальну електричну відповідь системи. [14–16]

У реальних матеріалах, особливо в органічних напівпровідниках, одночасно можуть відбуватися процеси переносу заряду через об'єм матеріалу, накопичення заряду на межах зерен, поляризація молекул, дифузія носіїв та контактні явища на межі електрод–матеріал. Усі ці процеси характеризуються різною швидкістю, тому їхній внесок у комплексний імпеданс залежить від частоти зовнішнього сигналу. [12, 13]

Для кращого розуміння роботи методу доцільно розглянути поведінку матеріалу в різних частотних областях.

Низькочастотна область

На низьких частотах електричне поле змінюється повільно. Носії заряду мають достатньо часу для переміщення через значну частину об'єму матеріалу та можуть накопичуватися на різних структурних неоднорідностях. [15, 16]

У цьому режимі найбільш помітними стають процеси міжфазної поляризації. В органічних напівпровідниках вони часто пов'язані з накопиченням заряду на межах між окремими зернами або на контактах між матеріалом та електродами.

Для тонких плівок фталоціанінів низькочастотна область є особливо інформативною, оскільки саме тут найбільш сильно проявляються структурні дефекти та неоднорідності. Наявність вакансій, домішок або міжзеренних бар'єрів може суттєво змінювати форму частотних залежностей. [14, 15]

Крім того, на низьких частотах можуть спостерігатися процеси дифузії носіїв заряду. Вони пов'язані з нерівномірним розподілом електронів та дірок у матеріалі й часто супроводжуються появою додаткових особливостей на діаграмах імпедансу. [15, 16, 24, 29]

Середньочастотна область

При збільшенні частоти внесок повільних процесів поступово зменшується. У цій області часто спостерігається одночасний вплив кількох механізмів переносу заряду. [12, 15]

Для багатьох матеріалів саме середньочастотний діапазон містить найбільший обсяг інформації про внутрішню структуру системи. Тут можуть проявлятися релаксаційні процеси, пов'язані з перебудовою зарядового розподілу або орієнтацією дипольних моментів у змінному електричному полі. [12, 13]

У фталоціанінових плівках середньочастотна область часто відповідає переходу між домінуванням контактних явищ та об'ємною провідністю матеріалу. Аналіз поведінки імпедансу в цьому діапазоні дозволяє оцінити характерні часові константи досліджуваної системи.

Саме в цій області зазвичай формуються максимуми релаксаційних процесів, які можуть бути використані для визначення параметрів еквівалентних електричних схем. [12, 13, 16]

Високочастотна область

На високих частотах період зміни сигналу стає дуже малим. У результаті повільні процеси вже не встигають реагувати на прикладене поле.

За таких умов накопичення заряду на межах зерен та контактних бар'єрах практично перестає впливати на електричну відповідь системи. Основний внесок починають робити швидкі електронні процеси та геометрична ємність структури. [13, 16]

Для органічних напівпровідників високочастотна область часто є найбільш близькою до власних характеристик матеріалу. Саме тому багато параметрів, таких як внутрішня ємність або провідність об'єму плівки, визначаються саме з високочастотних вимірювань. [13, 15]

У досліджуваних у даній роботі структурах на основі CuPc та PbPc високочастотна область дозволяє мінімізувати вплив контактних ефектів та отримати інформацію про внутрішню організацію матеріалу. [14, 16]

Релаксаційні процеси в органічних напівпровідниках

Особливістю органічних матеріалів є наявність великої кількості релаксаційних процесів. Під релаксацією розуміють повернення системи до рівноважного стану після зміни зовнішнього впливу. [12, 13]

У випадку електричних вимірювань релаксація може бути пов'язана з переміщенням носіїв заряду, перебудовою локальних електричних полів або орієнтацією полярних фрагментів молекул. [12, 13, 16]

Кожен релаксаційний процес характеризується власною часовою константою. Якщо частота прикладеного сигналу стає порівнянною з величиною, оберненою до цієї константи, у спектрі імпедансу виникають характерні особливості. [12]

Саме аналіз таких особливостей дозволяє визначати параметри матеріалу та встановлювати механізми переносу заряду.

Для фталоціанінів релаксаційні процеси можуть бути пов'язані з:

- міжмолекулярним переносом заряду;
- накопиченням носіїв на межах зерен;
- процесами адсорбції та десорбції газів;
- контактними явищами на межі електрод–матеріал;
- локальною поляризацією структури.

Наявність кількох одночасних механізмів часто призводить до складної форми імпедансних спектрів, що потребує використання спеціальних моделей для їх інтерпретації.

Процеси на межі електрод–матеріал

Для тонкоплівкових структур важливу роль відіграє область контакту між електродом та органічним напівпровідником.

При контакті металу з напівпровідником може виникати потенціальний бар'єр, висота якого залежить від роботи виходу металу та положення енергетичних рівнів матеріалу. Наявність такого бар'єра впливає на інжекцію носіїв заряду та змінює електричні характеристики всієї структури. [8, 23]

У деяких випадках саме контактний опір може перевищувати опір самого досліджуваного шару. Тому під час аналізу експериментальних даних необхідно враховувати можливий внесок контактних процесів. [14–16]

Імпедансна спектроскопія дозволяє частково розділити контактні та об'ємні явища завдяки тому, що вони мають різні характерні часові константи та по-різному проявляються на різних частотах. [14–16]

Таким чином, аналіз частотної залежності імпедансу дає можливість отримати детальну інформацію про фізичні процеси, що відбуваються в органічних напівпровідниках. Для плівок фталоціанінів цей підхід дозволяє досліджувати механізми переносу заряду, оцінювати вплив структурних дефектів та аналізувати взаємодію матеріалу з навколишнім середовищем. Саме тому частотний аналіз є одним із ключових етапів інтерпретації результатів імпедансної спектроскопії. [12, 14, 15]

2.3 Представлення та аналіз даних імпедансної спектроскопії

Результати імпедансних вимірювань можуть бути представлені у різних формах. Найбільш поширеними способами візуалізації є діаграми Найквіста та діаграми Боде. Саме вони дозволяють отримати наочне уявлення про електричні властивості досліджуваної системи та виділити окремі фізичні процеси, які формують її електричний відгук. [14, 15, 24]

Використання графічних методів є важливим етапом інтерпретації результатів імпедансної спектроскопії. На відміну від аналізу окремих числових параметрів, графічне представлення дозволяє швидко оцінити характер поведінки матеріалу та виявити особливості, які можуть бути пов'язані з його структурою або механізмами переносу заряду. [15, 16]

Діаграми Найквіста

Діаграма Найквіста є одним із найпоширеніших способів подання результатів імпедансної спектроскопії. Вона будується у координатах дійсної та уявної частин комплексного імпедансу.

По горизонтальній осі відкладається дійсна складова імпедансу Z' , а по вертикальній — уявна складова Z'' . Для ємнісних систем зазвичай використовують від'ємне значення уявної частини, тому графік будується в координатах Z' та $-Z''$. [14, 15, 24]

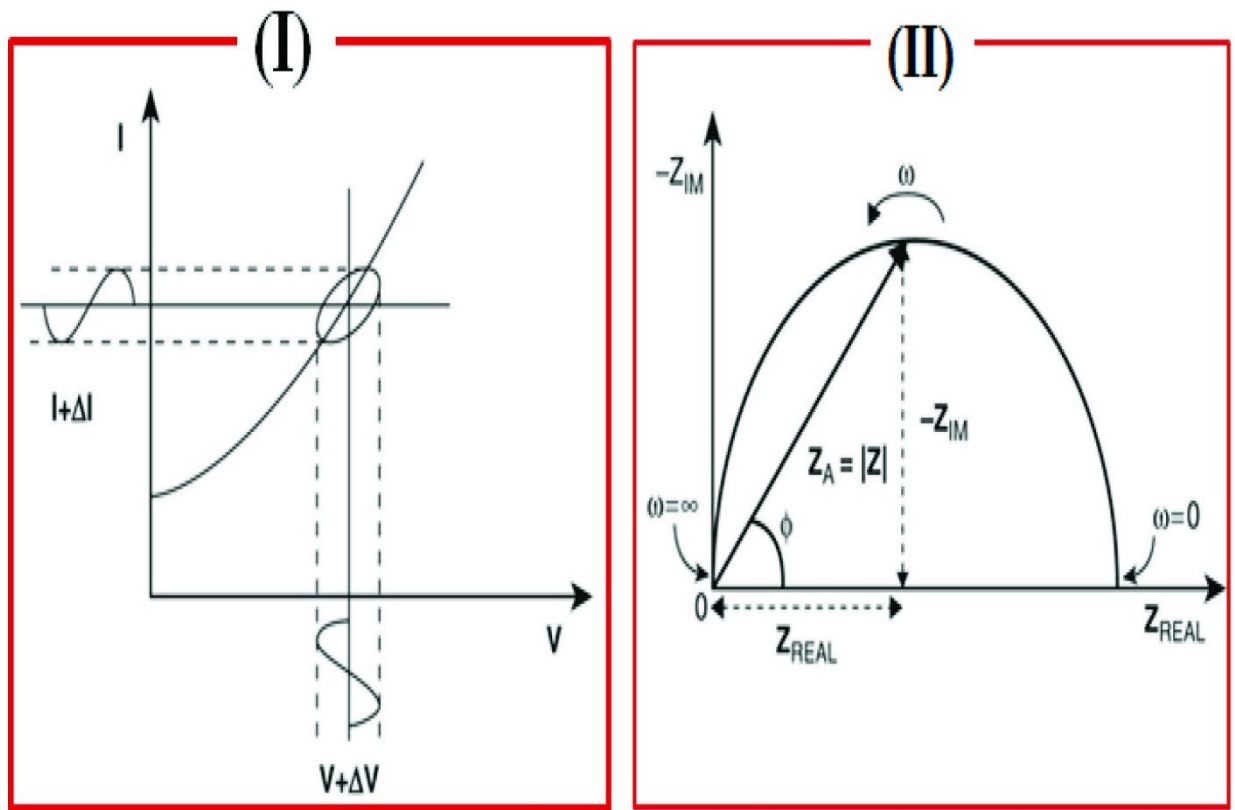


Рисунок 2.1 – Побудова діаграми Найквіста та вектора імпедансу [24]

Форма діаграми Найквіста безпосередньо пов'язана з фізичними процесами, що відбуваються у матеріалі.

Для ідеального резистора діаграма вироджується в одну точку на осі дійсних значень, оскільки уявна складова відсутня.

Для ідеального конденсатора точки розташовуються вздовж вертикальної лінії, що відображає чисто реактивний характер електричної відповіді. [14, 15, 24]

У випадку паралельного RC-ланцюга формується напівколо, яке є характерною ознакою одночасної присутності провідності та ємності. Саме така поведінка часто спостерігається для тонких плівок органічних напівпровідників.

Діаметр напівкола пов'язаний із резистивною складовою системи, а його форма визначається співвідношенням між процесами провідності та поляризації. [14, 15, 24]

Для реальних матеріалів напівкола часто є деформованими або сплюсненими. Це пояснюється неоднорідністю структури, наявністю дефектів та існуванням розподілу часових констант. [30–32]

У багатьох випадках на діаграмі можуть одночасно спостерігатися кілька напівкіл. Це свідчить про існування декількох незалежних механізмів переносу заряду, кожен з яких характеризується власною часовою константою.

Для плівок фталоціанінів окремі ділянки діаграми Найквіста можуть відповідати:

- провідності об'єму матеріалу;
- процесам на межах зерен;
- контактним явищам на електродах;
- процесам адсорбції газів;
- міжфазній поляризації.

Саме тому аналіз діаграм Найквіста є одним із найінформативніших методів дослідження органічних напівпровідникових структур.

Діаграми Боде

Іншим поширеним способом представлення результатів є діаграми Боде.

На відміну від діаграми Найквіста, тут електричні параметри подаються як функції частоти. Зазвичай будують дві залежності:

- модуль імпедансу $|Z|$ від частоти;
- фазовий кут φ від частоти.

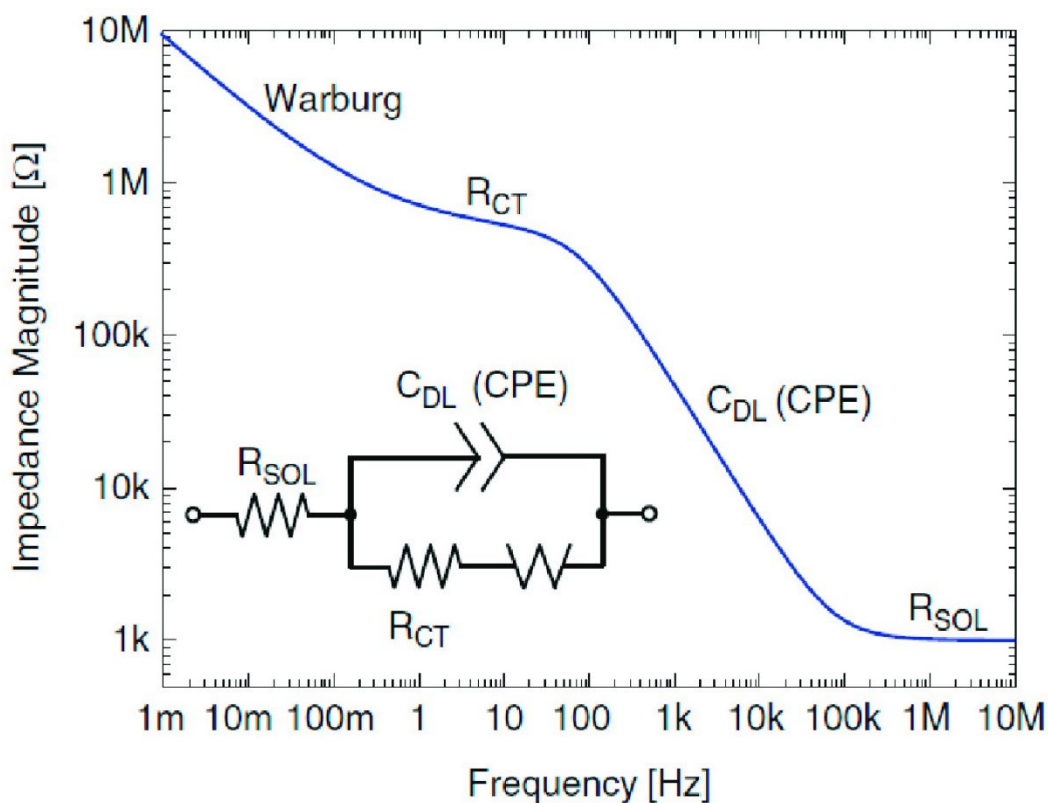


Рисунок 2.2 – Приклад діаграми Бодє для еквівалентної схеми Рендлса [24]

Перевагою діаграм Бодє є можливість безпосередньо спостерігати зміну електричних характеристик у широкому частотному діапазоні.

На графіку модуля імпедансу можна визначити області, у яких домінують різні фізичні процеси. Наприклад, різке зменшення імпедансу при збільшенні частоти часто свідчить про суттєвий внесок ємнісних явищ.

Фазова характеристика містить додаткову інформацію про співвідношення активної та реактивної складових імпедансу.

Для чистого резистора фазовий кут дорівнює нулю.

Для ідеального конденсатора він наближається до -90° .

Для реальних матеріалів значення фази зазвичай знаходяться між цими межами та змінюються залежно від частоти.

Положення максимумів або мінімумів на фазовій характеристиці дозволяє визначати характерні частоти релаксаційних процесів.

Інформативність графічного аналізу

Графічне представлення результатів значно спрощує інтерпретацію експериментальних даних.

За формою діаграми Найквіста можна швидко оцінити кількість механізмів переносу заряду, що діють у системі.

За допомогою діаграм Боде можна визначити характерні частотні області та оцінити часові константи релаксаційних процесів.

Поєднання цих двох методів дозволяє отримати найбільш повну інформацію про електричні властивості матеріалу.

У даній роботі саме діаграми Найквіста використовуються як основний інструмент аналізу експериментальних результатів. Вони дозволяють безпосередньо порівнювати поведінку тестових RC-структур із поведінкою плівок фталоціанінів та оцінювати ступінь відповідності реальних матеріалів простим електричним моделям.

Таким чином, діаграми Найквіста та Боде є невід'ємною складовою імпедансного аналізу. Їх використання забезпечує наочне представлення результатів вимірювань та створює основу для подальшого застосування еквівалентних електричних схем при інтерпретації експериментальних даних. [14, 15, 24]

2.4 Еквівалентні електричні схеми та моделювання імпедансних спектрів

Одним із найважливіших етапів аналізу результатів імпедансної спектроскопії є побудова еквівалентних електричних схем. Цей підхід дозволяє описати складні фізичні процеси, що відбуваються в реальному матеріалі, за допомогою комбінації простих електричних елементів. У результаті стає можливим кількісне визначення параметрів досліджуваної системи та встановлення зв'язку між електричними характеристиками і фізичною структурою матеріалу. [14–16]

Будь-який реальний матеріал характеризується складною сукупністю процесів переносу заряду, поляризації та накопичення енергії. Безпосередньо

описати всі ці явища за допомогою фундаментальних рівнянь часто неможливо через значну кількість факторів, які впливають на поведінку системи. Саме тому використовується метод еквівалентних схем, у якому кожен фізичний процес замінюється відповідним електричним елементом. [15, 16]

Найпростішими елементами таких схем є резистори та конденсатори.

Резистор використовується для опису процесів провідності. Його опір характеризує втрати енергії, які виникають під час руху носіїв заряду через матеріал. У випадку органічних напівпровідників величина опору залежить від концентрації носіїв заряду, їх рухливості та особливостей внутрішньої структури плівки.

Конденсатор використовується для опису процесів накопичення заряду та поляризації. Ємність визначається геометричними параметрами структури, діелектричними властивостями матеріалу та особливостями розподілу електричного поля.

Найпростішою моделлю, яка широко застосовується в імпедансній спектроскопії, є паралельний RC-ланцюг.

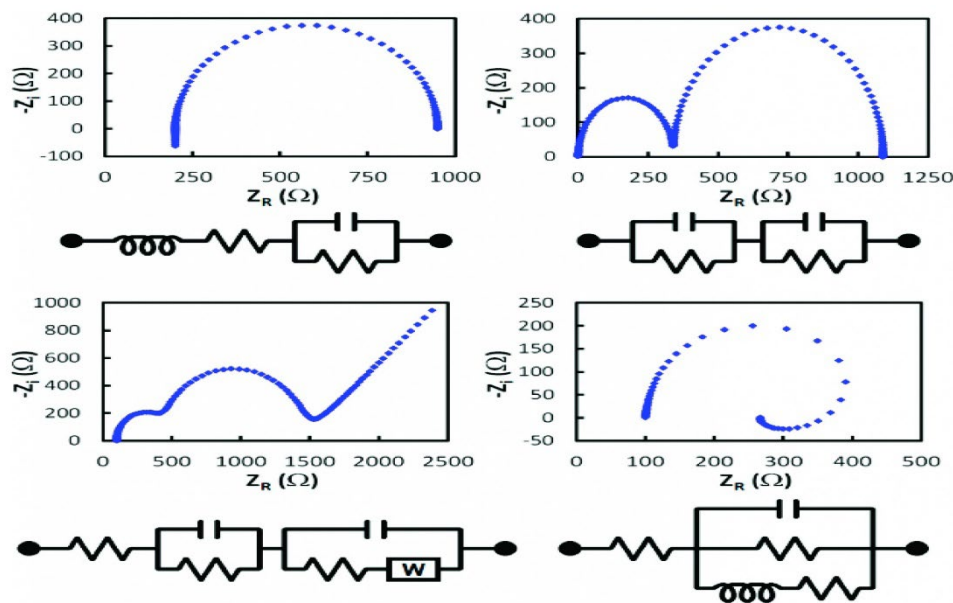


Рисунок 2.3 – Приклади діаграм Найквіста та відповідних еквівалентних схем [24]

У такій схемі резистор характеризує провідність матеріалу, а конденсатор описує його ємнісні властивості. Саме ця модель використовується для інтерпретації результатів вимірювань тестового RC-зразка в даній роботі.

Для паралельного RC-ланцюга характерною особливістю є поява напівкола на діаграмі Найквіста. Діаметр цього напівкола визначається опором резистивної складової, а його положення та форма залежать від співвідношення між опором і ємністю. [14, 15, 24]

У випадку ідеального конденсатора еквівалентна схема спрощується до одного ємнісного елемента. Саме така ситуація реалізується для тестового зразка «С», який використовується для перевірки коректності роботи вимірювальної установки. [14, 15, 24]

Реальні матеріали зазвичай демонструють складнішу поведінку. Причиною цього є наявність структурних неоднорідностей, дефектів, міжзеренних меж та контактних явищ. У таких випадках використання лише резистора та конденсатора виявляється недостатнім.

Для опису неоднорідних систем часто застосовується елемент постійної фази (Constant Phase Element, CPE). Його використання дозволяє враховувати відхилення від ідеальної ємнісної поведінки.

Фізично поява CPE пов'язана з тим, що реальний матеріал містить велику кількість областей із різними часовими константами. У результаті релаксаційні процеси відбуваються не в один момент часу, а в певному діапазоні часових інтервалів.

На діаграмі Найквіста це проявляється у вигляді сплюснених або деформованих напівкіл. Саме така поведінка часто спостерігається для органічних напівпровідників, включаючи фталоціаніни. [30–32]

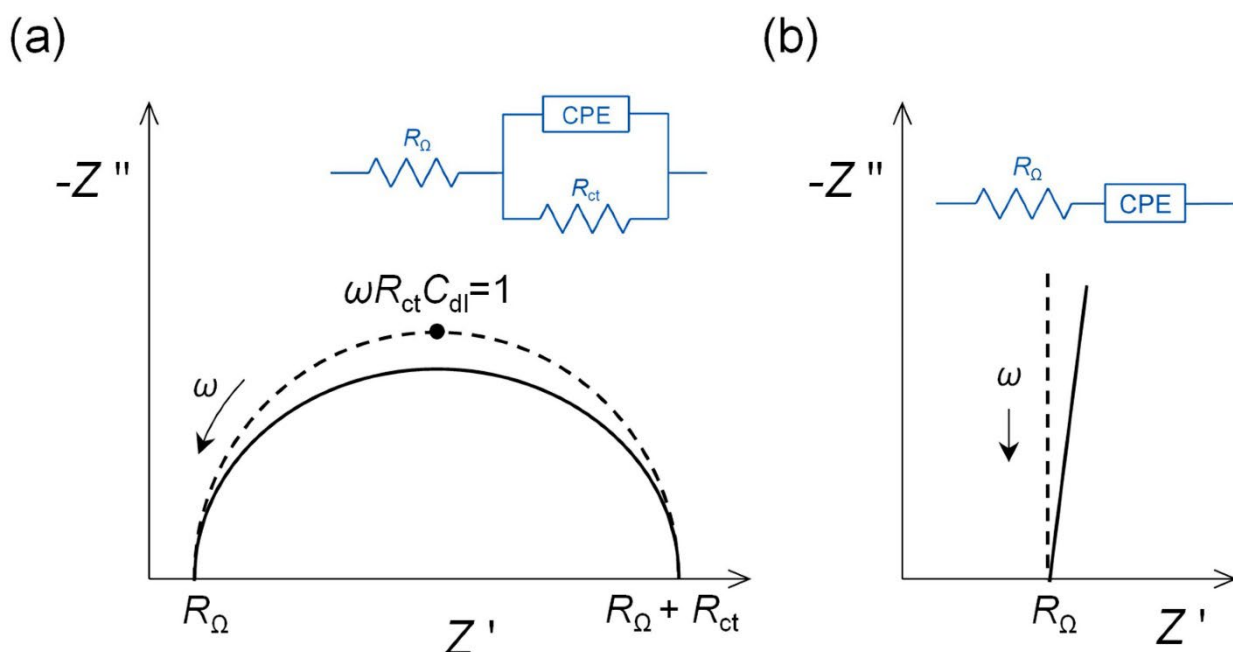


Рисунок 2.4 – Діаграми Найквіста для схем з елементом постійної фази [32]

Ще одним важливим аспектом є опис процесів на межі електрод–матеріал. Для цього до еквівалентної схеми можуть додаватися додаткові резистивні та ємнісні елементи, які моделюють контактний опір та міжфазну поляризацію.

У багатьох випадках саме контактні явища формують окремі дуги на діаграмах Найквіста. Завдяки цьому стає можливим розділення внеску контактів та об'єму матеріалу.

Для тонких плівок фталоціанінів еквівалентна схема зазвичай включає кілька функціональних блоків:

- опір об'єму плівки;
- геометричну ємність структури;
- контактний опір електродів;
- міжфазну поляризацію;
- елементи, пов'язані з адсорбцією газів.

Конкретний вигляд схеми залежить від умов експерименту та характеру отриманих імпедансних спектрів. [15, 16, 31]

У даній роботі основною метою є порівняння поведінки реальних плівок CuPc та PbPc з тестовими структурами, параметри яких відомі заздалегідь. Саме тому особливу роль відіграють моделі ідеального конденсатора та паралельного RC-ланцюга. [14, 15, 24]

Використання тестових зразків дозволяє перевірити правильність методики вимірювань та переконатися, що отримані результати відповідають відомим теоретичним залежностям. Після цього аналогічний підхід може бути застосований до аналізу фталоціанінових плівок.

Перевагою еквівалентного моделювання є можливість отримання кількісних параметрів матеріалу. На основі апроксимації експериментальних даних можуть бути визначені опір, ємність, характерні частоти релаксації та інші величини, які безпосередньо пов'язані з фізичними властивостями досліджуваної структури.

Водночас слід враховувати, що одна й та сама експериментальна залежність інколи може бути описана кількома різними схемами. Тому вибір еквівалентної моделі повинен ґрунтуватися не лише на математичному узгодженні з експериментом, а й на фізичному розумінні процесів, які відбуваються в матеріалі.

Таким чином, використання еквівалентних електричних схем є важливим інструментом інтерпретації результатів імпедансної спектроскопії. Саме цей підхід дозволяє перейти від експериментальних графіків до кількісного опису електрофізичних властивостей досліджуваних матеріалів та забезпечує коректне порівняння тестових структур із плівками фталоціанінів. [14, 24, 31]

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

У другому розділі було розглянуто теоретичні основи імпедансної спектроскопії та особливості її застосування для дослідження органічних напівпровідникових матеріалів.

Показано, що імпедансна спектроскопія є інформативним неруйнівним методом аналізу електричних властивостей матеріалів у широкому частотному діапазоні. На відміну від традиційних вимірювань електричного опору, даний метод дозволяє досліджувати як процеси переносу заряду, так і явища поляризації та накопичення заряду.

Проаналізовано вплив частоти прикладеного сигналу на електричний відгук системи. Встановлено, що низькочастотна область переважно характеризує міжфазні та дифузійні процеси, тоді як високочастотна область дозволяє оцінювати власні електрофізичні параметри матеріалу.

Розглянуто основні способи представлення результатів імпедансних вимірювань. Показано, що діаграми Найквіста забезпечують наочне відображення взаємозв'язку між активною та реактивною складовими імпедансу, а діаграми Боде дозволяють аналізувати частотні характеристики досліджуваних структур.

Окрему увагу приділено використанню еквівалентних електричних схем для інтерпретації експериментальних даних. Встановлено, що моделі на основі резистивних та ємнісних елементів дають можливість кількісно описувати процеси, які відбуваються в тонких плівках органічних напівпровідників.

Проведений аналіз показав, що імпедансна спектроскопія є ефективним інструментом для дослідження фталоціанінових структур. Отримані теоретичні положення та розглянуті моделі створюють основу для аналізу результатів експериментальних досліджень тестових зразків і плівок CuPc та PbPc, наведених у наступних розділах роботи.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ ТЕСТОВИХ ЗРАЗКІВ

3.1 Мета та умови експерименту

Перед проведенням досліджень тонких плівок фталоціанінів необхідно було перевірити працездатність експериментальної установки та переконатися в коректності методики вимірювання комплексного імпедансу. Для цього використовувалися тестові зразки з наперед відомими електричними параметрами. Використання таких зразків є важливим етапом будь-якого експериментального дослідження, оскільки дозволяє оцінити точність вимірювальної системи та визначити можливі джерела похибок ще до початку роботи з реальними досліджуваними матеріалами.

У даній роботі було використано два тестові зразки. Перший зразок являв собою керамічний конденсатор номінальною ємністю 100 пФ. Його призначенням було моделювання практично ідеальної ємнісної поведінки в змінному електричному полі. Другий тестовий зразок складався з паралельно з'єднаних резистора номіналом 16 кОм та конденсатора ємністю 100 пФ. Така структура моделює систему, у якій одночасно присутні як резистивні, так і ємнісні властивості.

Тестові структури були обрані з урахуванням того, що їх електрична поведінка добре описується класичними моделями теорії електричних кіл. Це дає можливість безпосередньо порівнювати результати вимірювань з теоретичними залежностями та оцінювати достовірність отриманих даних.

Таблиця 3.1 – Характеристики тестових зразків

Позначення зразка	Склад зразка	Номінальні параметри	Призначення
С	Керамічний конденсатор	$C = 100$ пФ	Моделювання ємнісної поведінки

RC	Паралельне з'єднання	R = 16 кОм; C = Моделювання RC-	
	резистора та	100 пФ	системи
	конденсатора		

Вимірювання проводилися методом імпедансної спектроскопії. Суть методу полягає у визначенні реакції досліджуваного об'єкта на гармонічний електричний сигнал різної частоти. У процесі вимірювань на зразок подавалася змінна напруга малої амплітуди, після чого реєструвалися параметри електричного відгуку системи.

Під час експерименту визначалися модуль комплексного імпедансу, фазовий кут між струмом та напругою, а також дійсна та уявна складові комплексного опору. Отримані дані використовувалися для побудови частотних залежностей та подальшого аналізу електричних характеристик досліджуваних структур.

Особливістю імпедансної спектроскопії є можливість отримання інформації про різні фізичні процеси шляхом зміни частоти прикладеного сигналу. Оскільки кожен механізм переносу заряду характеризується власним часом релаксації, аналіз частотної залежності імпедансу дозволяє розділяти внесок окремих процесів у загальну електричну відповідь системи.

Для тестових зразків очікувалися добре відомі теоретичні залежності. У випадку чисто ємнісного зразка модуль імпедансу повинен зменшуватися зі зростанням частоти відповідно до співвідношення для ідеального конденсатора. Для RC-зразка прогнозувалася більш складна поведінка, зумовлена одночасною присутністю активної та реактивної складових імпедансу.

Отримані експериментальні результати аналізувалися за допомогою частотних залежностей модуля імпедансу, фазових характеристик та діаграм Найквіста. Такий комплексний підхід дозволяє найбільш повно охарактеризувати електричну поведінку досліджуваних структур та порівняти її з теоретичними моделями.

Окрему увагу було приділено оцінці відповідності експериментально визначених параметрів номінальним значенням елементів. Для цього виконувалося порівняння отриманих характеристик із розрахунковими даними, що дозволяло оцінити точність вимірювальної системи та коректність застосованої методики обробки результатів.

Використання тестових зразків є важливим етапом підготовки до дослідження складніших об'єктів, зокрема органічних напівпровідникових плівок. На відміну від стандартних електронних компонентів, властивості фталоціанінових структур зазвичай не можуть бути описані простими електричними моделями, тому попередня перевірка методики на об'єктах із відомими параметрами є необхідною умовою отримання достовірних результатів.

Таким чином, дослідження тестових зразків дозволяє не лише перевірити працездатність експериментальної установки, а й сформувати базу для подальшого аналізу імпедансних характеристик органічних напівпровідників. Результати, отримані для еталонних структур, використовуються як критерій оцінки коректності експериментальних даних під час дослідження плівок CuPc та PbPc.

3.2 Вольт-амперна характеристика тестового зразка С

Для перевірки працездатності експериментальної установки було проведено дослідження вольт-амперної характеристики тестового зразка С, який являє собою керамічний конденсатор номінальною ємністю 100 пФ. Після відбракування некоректних рядків для побудови графіка використано вимірювання при частотах 1 кГц, 10 кГц та 100 кГц у діапазоні напруг від 100 до 2000 мВ.

Результати вимірювань наведено на рисунку 3.1.

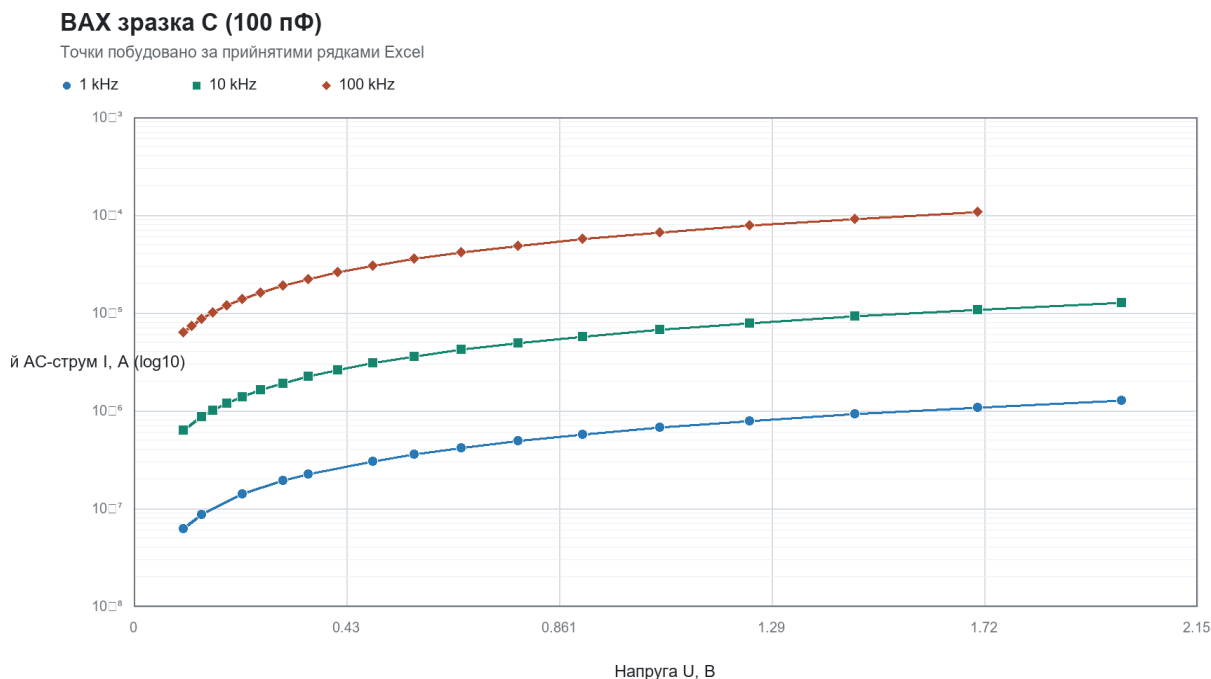


Рисунок 3.1 – Вольт-амперна характеристика тестового зразка С (100 пФ) (за результатами вимірювань)

Як видно з рисунка 3.1, для всіх досліджуваних частот спостерігається лінійна залежність між силою струму та прикладеною напругою. Усі експериментальні точки розташовуються вздовж прямих ліній, що свідчить про стабільну поведінку досліджуваного елемента в усьому діапазоні вимірювань.

При збільшенні прикладеної напруги струм монотонно зростає для кожної з досліджуваних частот. Подібна поведінка відповідає очікуваним характеристикам лінійного електричного елемента та підтверджує відсутність нелінійних ефектів у досліджуваному діапазоні напруг.

Водночас із графіка видно суттєвий вплив частоти на величину струму. Найменші значення струму спостерігаються при частоті 10 Гц, тоді як найбільші — при частоті 100 кГц. Різниця між ними становить декілька порядків величини. Така поведінка є характерною для ємнісних елементів і пояснюється залежністю ємнісного опору від частоти.

Відомо, що реактивний опір конденсатора визначається виразом

$$X_C = 1/(2\pi f C),$$

де X_C — ємнісний опір, f — частота змінного сигналу, C — ємність конденсатора.

Зі збільшенням частоти значення ємнісного опору зменшується, внаслідок чого через конденсатор проходить більший струм за однакової прикладеної напруги. Саме тому на рисунку спостерігається послідовне зміщення кривих угору зі збільшенням частоти.

Особливістю представленого графіка є використання логарифмічної шкали для осі струму. Це дозволяє одночасно відобразити результати вимірювань у широкому діапазоні значень та спростити порівняння залежностей, отриманих на різних частотах.

Лінійний характер усіх отриманих залежностей підтверджує, що досліджуваний конденсатор поводить себе як практично ідеальний ємнісний елемент. Відсутність аномальних відхилень або викривлень кривих свідчить про коректну роботу вимірювальної установки та правильність виконання експерименту.

Отримані результати добре узгоджуються з теоретичними уявленнями про поведінку конденсатора в колі змінного струму. Це дозволяє використовувати даний зразок як еталонний об'єкт для перевірки методики імпедансних вимірювань та подальшого аналізу більш складних структур.

Таким чином, проведене дослідження показало, що тестовий зразок С демонструє характерну ємнісну поведінку. Залежність струму від напруги є лінійною для всіх досліджуваних частот, а збільшення частоти супроводжується закономірним зростанням струму, що повністю відповідає теоретичним очікуванням для конденсатора ємністю 100 пФ.

3.3 Вольт-амперна характеристика тестового зразка RC

Після дослідження чисто ємнісного елемента було проведено вимірювання вольт-амперної характеристики тестового зразка RC, який являє собою паралельне з'єднання конденсатора ємністю 100 пФ та резистора

опором 16 кОм. Використання такого зразка дозволяє перевірити роботу вимірювальної системи для структури, яка одночасно має резистивні та ємнісні властивості.

Після відбракування некоректних рядків для побудови графіка використано частоти 1 кГц, 10 кГц та 100 кГц. Результати експерименту наведено на рисунку 3.2.

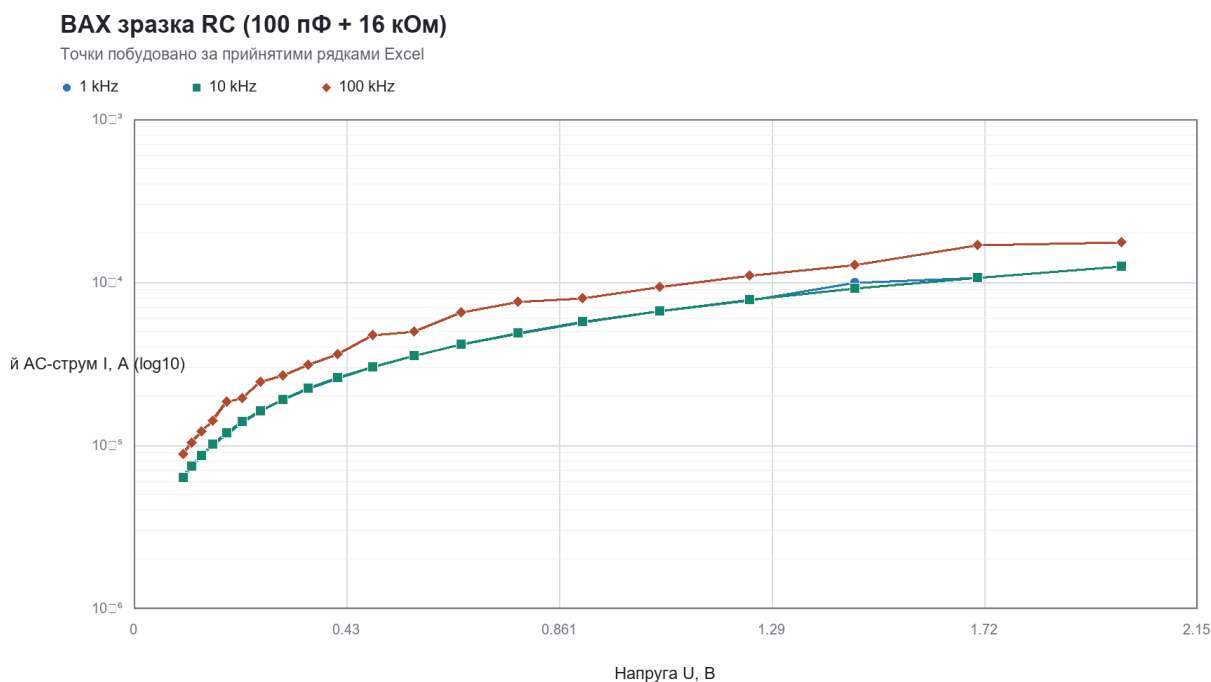


Рисунок 3.2 – Вольт-амперна характеристика тестового зразка RC (100 пФ + 16 кОм) (за результатами вимірювань)

Як видно з рисунка 3.2, для всіх досліджуваних частот спостерігається зростання сили струму зі збільшенням прикладеної напруги. Отримані залежності мають майже лінійний характер, що свідчить про роботу елементів у межах їх номінальних параметрів та відсутність нелінійних процесів у досліджуваному діапазоні напруг.

Особливістю отриманих результатів є те, що криві для частот 1 кГц і 10 кГц розташовані досить близько одна до одної. Це свідчить про те, що в даному частотному діапазоні електрична поведінка системи визначається переважно

резистором опором 16 кОм. За таких умов вплив конденсатора на загальну провідність структури є незначним.

Інша ситуація спостерігається на частоті 100 кГц. Відповідна залежність розташована вище за інші криві, що свідчить про збільшення струму при однакових значеннях прикладеної напруги. Це пояснюється зменшенням ємнісного опору конденсатора зі збільшенням частоти та зростанням його внеску в загальну провідність системи.

Таким чином, результати вимірювань демонструють характерний перехід від переважно резистивної поведінки на низьких частотах до комбінованої резистивно-ємнісної поведінки на високих частотах. Саме така залежність є типовою для паралельного RC-ланцюга і добре узгоджується з теоретичними уявленнями про його роботу.

Порівняння результатів для зразка С та зразка RC показує, що наявність резистивного елемента суттєво змінює характер проходження струму через систему. Якщо для чистого конденсатора величина струму визначається переважно частотою сигналу, то для RC-зразка в широкому діапазоні частот основний внесок забезпечує резистор, а вплив конденсатора стає помітним лише на високих частотах.

Отримані результати підтверджують правильність роботи вимірювальної установки та свідчать про відповідність поведінки тестового зразка теоретичній моделі паралельного RC-кола.

3.4 Аналіз діаграми Найквіста тестових зразків

Для порівняння активної та реактивної складових імпедансу тестових структур побудовано діаграми Найквіста.

Результати вимірювань наведено на рисунках 3.3 і 3.4.

Діаграма Найквіста тестового зразка С (100 пФ)

U = 100 мВ; показано лише валідні точки з Excel

● Зразок С (100 пФ)

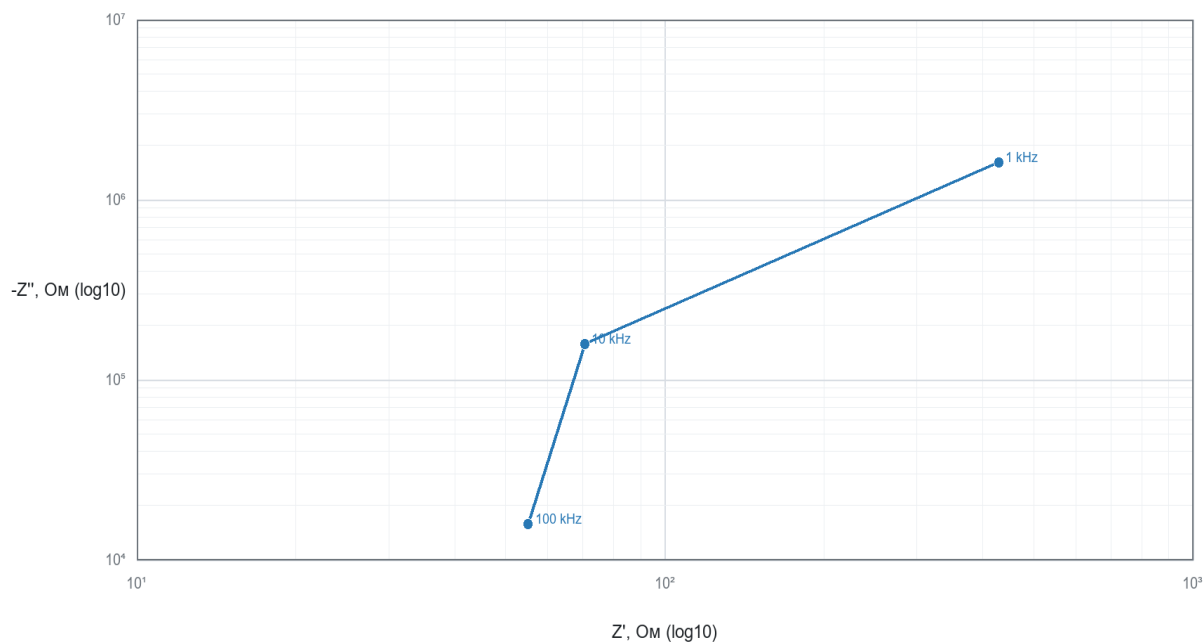


Рисунок 3.3 – Діаграма Найквіста для тестового зразка С (100 пФ) при U = 100 мВ (за результатами вимірювань)

Діаграма Найквіста тестового зразка RC (100 пФ + 16 кОм)

U = 100 мВ; показано лише валідні точки з Excel

● Зразок RC (100 пФ + 16 кОм)

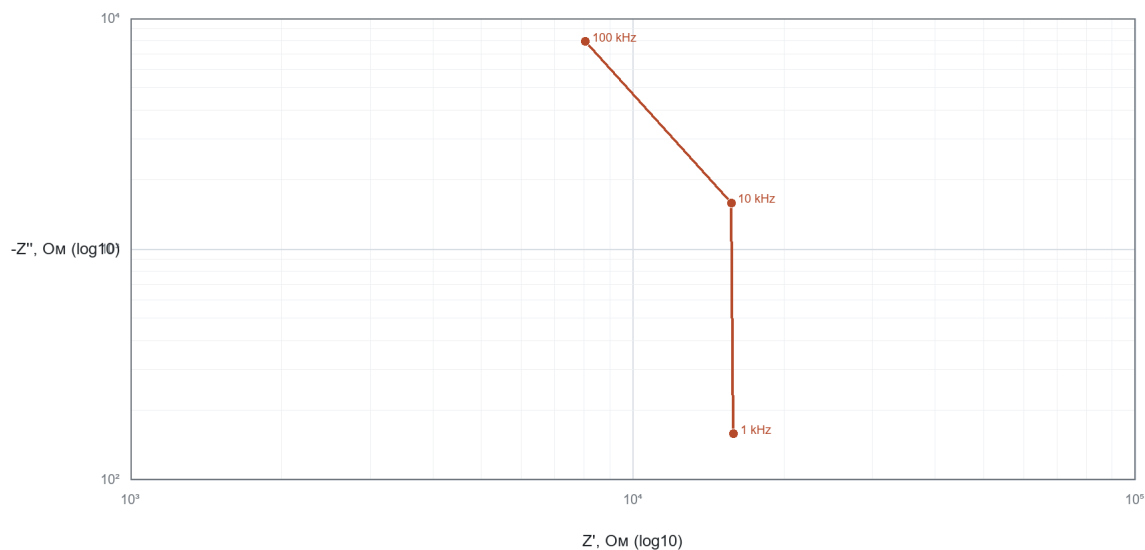


Рисунок 3.4 – Діаграма Найквіста для тестового зразка RC (100 пФ + 16 кОм) при U = 100 мВ (за результатами вимірювань)

На рисунку 3.3 наведено результати для конденсатора ємністю 100 пФ, а на рисунку 3.4 — для паралельного RC-ланцюга. Розділення діаграм дає змогу окремо оцінити масштаб і характер зміни складових імпедансу кожного тестового зразка. Кожна точка відповідає прийнятому рядку вимірювань за частоти від 1 кГц до 100 кГц.

Як видно з рисунка 3.3, для зразка С точки розташовані практично вздовж вертикальної області поблизу осі дійсної складової імпедансу. При цьому значення уявної складової значно перевищують значення активної частини опору. Така поведінка є характерною для систем із переважно ємнісними властивостями та підтверджує, що досліджуваний зразок поводить себе близько до ідеального конденсатора.

Як видно з рисунка 3.4, для RC-зразка спостерігається зовсім інша картина. Точки зміщені в область значно більших значень дійсної складової імпедансу, що обумовлено наявністю резистора в еквівалентній схемі. Одночасно спостерігається зміна величини уявної складової імпедансу зі зміною частоти, що свідчить про внесок ємнісного елемента в електричну поведінку системи.

Порівняння двох наборів експериментальних точок демонструє суттєву відмінність між чисто ємнісною та резистивно-ємнісною структурами. Незважаючи на однакову номінальну ємність конденсаторів, додавання резистора істотно змінює характер імпедансного спектра.

Отримані результати підтверджують високу чутливість методу імпедансної спектроскопії до структури досліджуваних об'єктів. Навіть незначна зміна еквівалентної електричної схеми призводить до помітної зміни положення експериментальних точок на діаграмі Найквіста.

Загалом результати аналізу діаграми Найквіста добре узгоджуються з теоретичними моделями використаних тестових структур. Це підтверджує коректність проведених вимірювань та можливість використання даної методики для подальшого дослідження тонких плівок фталоціанінів CuPc та PbPc.

Висновки до розділу 3

У даному розділі було проведено дослідження тестових зразків із відомими електричними параметрами з метою перевірки працездатності експериментальної установки та оцінки коректності методики імпедансних вимірювань.

Було досліджено два тестові зразки: керамічний конденсатор ємністю 100 пФ (зразок С) та паралельне RC-коло, що складалося з конденсатора ємністю 100 пФ і резистора опором 16 кОм (зразок RC). Для обох структур були отримані вольт-амперні характеристики в діапазоні частот від 10 Гц до 100 кГц.

Аналіз результатів для зразка С показав, що залежність сили струму від прикладеної напруги має лінійний характер у всьому досліджуваному діапазоні частот. При цьому зі збільшенням частоти спостерігається закономірне зростання струму, що відповідає теоретичним уявленням про поведінку конденсатора в колі змінного струму та пояснюється зменшенням його ємнісного опору.

Для RC-зразка також отримано лінійні вольт-амперні характеристики. Встановлено, що на низьких частотах електрична поведінка системи визначається переважно резистивною складовою, тоді як на частоті 100 кГц стає помітним внесок конденсатора, що проявляється у збільшенні струму порівняно з низькочастотними залежностями.

Побудова та аналіз діаграми Найквіста дозволили підтвердити відмінності між досліджуваними структурами. Для зразка С характерною є переважно ємнісна поведінка, тоді як для RC-зразка спостерігається характерний вплив як резистивної, так і реактивної складових імпедансу. Отримані результати добре узгоджуються з теоретичними моделями відповідних електричних схем.

Проведені дослідження підтвердили працездатність вимірювальної установки та правильність застосованої методики обробки експериментальних

даних. Отримані результати можуть використовуватися як еталонні під час аналізу імпедансних характеристик більш складних об'єктів дослідження — тонких плівок фталоціанінів міді (CuPc) та свинцю (PbPc), результати вимірювань яких наведено в наступному розділі роботи.

РОЗДІЛ 4

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВОК ФТАЛОЦІАНІНІВ (CuPc, PbPc)

4.1 Характеристика досліджуваних зразків та умови вимірювань

Після перевірки працездатності вимірювальної установки на тестових структурах було проведено дослідження тонких плівок фталоціанінів. Основною метою даного етапу роботи було вивчення електричних властивостей органічних напівпровідникових матеріалів методом імпедансної спектроскопії та визначення особливостей переносу заряду в досліджуваних структурах.

Об'єктами дослідження були тонкі плівки фталоціаніну міді (CuPc) та фталоціаніну свинцю (PbPc). Дані матеріали належать до класу органічних напівпровідників і характеризуються високою хімічною стабільністю, розвиненою π -електронною системою та здатністю до переносу електричного заряду. Завдяки цим властивостям фталоціаніни широко застосовуються в органічній електроніці, фоточутливих елементах, газових сенсорах та інших функціональних пристроях.

Особливий інтерес до фталоціанінів зумовлений тим, що їхні електрофізичні властивості можуть істотно змінюватися залежно від природи центрального атома металу. Незважаючи на подібну будову молекулярного макроциклу, заміна центрального атома призводить до зміни електронної структури, концентрації носіїв заряду та механізмів їх транспортування. Саме тому порівняння плівок CuPc та PbPc є важливим для розуміння впливу хімічного складу на електричні характеристики органічних напівпровідників.

Фталоціанін міді є одним із найбільш досліджених матеріалів даного класу. Для нього характерна відносно висока стабільність параметрів, що робить його зручним модельним об'єктом для експериментальних досліджень. У свою чергу, фталоціанін свинцю відрізняється особливостями електронної

будови, які можуть впливати на процеси локалізації носіїв заряду та формування енергетичних пасток у матеріалі.

Електропровідність органічних напівпровідників суттєво відрізняється від провідності традиційних неорганічних матеріалів. У більшості випадків перенесення заряду в органічних структурах відбувається шляхом стрибкових переходів між локалізованими станами. На цей процес впливають дефекти кристалічної структури, міжзеренні межі, неоднорідності плівки та наявність пасток для носіїв заряду. Саме тому вольт-амперні характеристики таких матеріалів часто демонструють відхилення від класичної омичної поведінки.

Для дослідження електричних властивостей плівок використовувався метод імпедансної спектроскопії. Даний метод дозволяє отримувати інформацію не лише про величину електричного опору, але й про процеси поляризації, накопичення заряду та релаксаційні явища, що відбуваються в матеріалі під дією змінного електричного поля.

Під час вимірювань на зразки подавалася змінна напруга різної амплітуди, а реєструвався відповідний електричний відгук системи. Вимірювання проводилися в широкому частотному діапазоні, що дозволяло оцінити вплив частоти на механізми переносу заряду та визначити характерні особливості поведінки досліджуваних структур.

Для аналізу отриманих результатів використовувалися вольт-амперні характеристики та діаграми Найквіста. Вольт-амперні характеристики дозволяють оцінити характер залежності струму від прикладеної напруги та визначити можливі відхилення від омичної поведінки. Діаграми Найквіста, своєю чергою, дають змогу аналізувати співвідношення між активною та реактивною складовими імпедансу та оцінювати особливості внутрішньої структури матеріалу.

Для виключення впливу нелінійних ефектів під час побудови діаграм Найквіста використовувалася мала амплітуда вимірювального сигналу — 100 мВ. Такий режим забезпечує роботу системи в області малосигнального

відгуку та дозволяє отримати більш достовірну інформацію про електрофізичні властивості матеріалу.

Отримані результати для плівок CuPc та PbPc були проаналізовані з метою виявлення особливостей механізмів переносу заряду, оцінки впливу частоти на електропровідність та визначення відмінностей між досліджуваними матеріалами. Особливу увагу було приділено порівнянню характеру вольт-амперних залежностей та положення експериментальних точок на діаграмах Найквіста.

Таким чином, дослідження плівок фталоціаніну міді та фталоціаніну свинцю дозволяє не лише оцінити їхні електрофізичні характеристики, але й встановити взаємозв'язок між структурою матеріалу та особливостями його електричної поведінки. Отримані результати можуть бути використані для подальшого вдосконалення сенсорних та електронних пристроїв на основі органічних напівпровідників.

4.2 Вольт-амперні характеристики плівки CuPc

Після дослідження тестових структур було проведено вимірювання електричних характеристик тонкої плівки фталоціаніну міді (CuPc). Даний матеріал є одним із найбільш поширених представників класу органічних напівпровідників і широко використовується для створення сенсорних елементів, фоточутливих структур та інших функціональних пристроїв органічної електроніки.

Вольт-амперні характеристики плівки CuPc були отримані при частотах 1 кГц, 10 кГц та 100 кГц. Для більш детального аналізу результати подано в подвійних логарифмічних координатах, що дозволяє оцінити характер залежності струму від напруги та визначити можливі механізми переносу заряду.

Результати вимірювань наведено на рисунку 4.1.

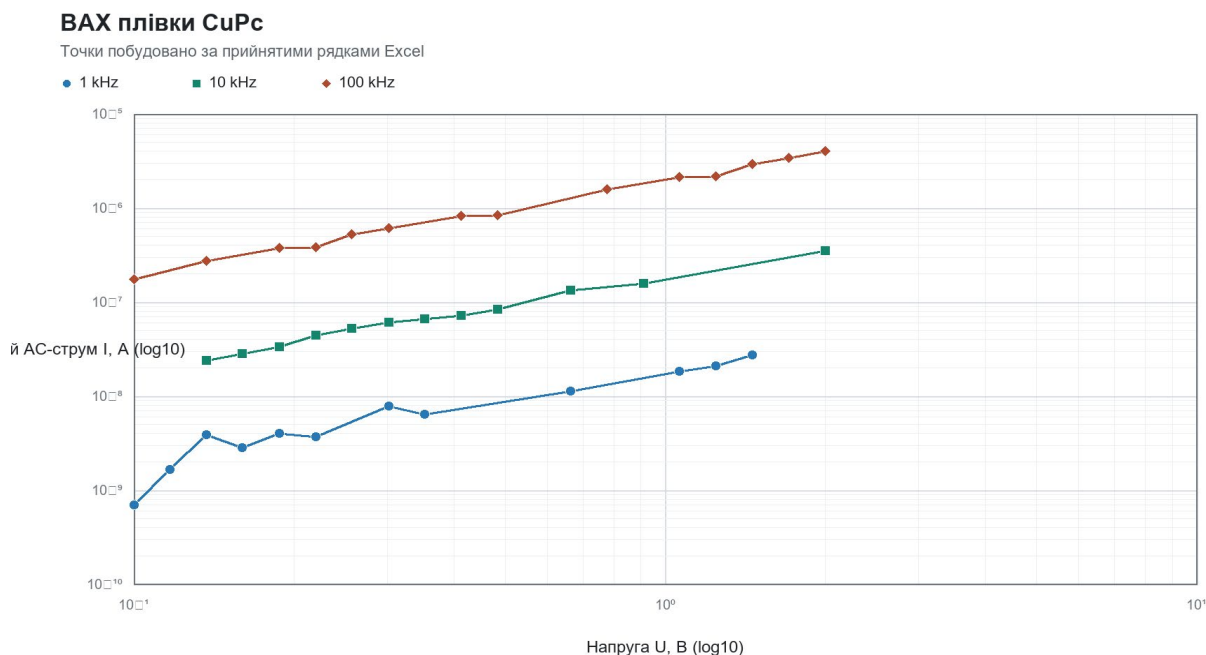


Рисунок 4.1 – Вольт-амперні характеристики плівки CuPc у подвійних логарифмічних координатах (за результатами вимірювань)

Як видно з рисунка 4.1, повний АС-струм плівки CuPc у цілому зростає зі збільшенням прикладеної напруги. Для частини точок на частоті 1 кГц спостерігається розкид, тому інтерпретація характеру залежності має враховувати експериментальну похибку та відбракування некоректних рядків.

Для частоти 1 кГц спостерігаються найменші значення струму в усьому досліджуваному діапазоні напруг. Це вказує на те, що за низьких частот носії заряду значною мірою піддаються впливу пасток та локалізованих станів, характерних для органічних напівпровідникових матеріалів. У результаті ефективність транспорту заряду зменшується, а загальна провідність структури залишається відносно низькою.

При збільшенні частоти до 10 кГц спостерігається зростання струму практично в усьому діапазоні прикладених напруг. Це свідчить про зменшення впливу повільних релаксаційних процесів та збільшення кількості носіїв заряду, які беруть участь у перенесенні струму через плівку.

Найбільші значення струму спостерігаються на частоті 100 кГц. У даному випадку експериментальна крива розташована вище за всі інші

залежності, що вказує на суттєве підвищення електропровідності матеріалу при високих частотах. Подібна поведінка є характерною для органічних напівпровідників, у яких частина процесів локалізації носіїв заряду перестає відігравати визначальну роль зі збільшенням частоти прикладеного електричного поля.

Подання у подвійних логарифмічних координатах дає змогу порівняти залежності в широкому діапазоні струмів. Наявні дані показують частотну залежність електричного відгуку, однак визначення конкретного механізму переносу заряду потребує окремої апроксимації та оцінки похибки.

Відхилення окремих ділянок від прямолінійної залежності може бути пов'язане як із властивостями плівки, так і з експериментальним розкидом. За наведеними даними не слід однозначно приписувати плівці певний механізм провідності без додаткового моделювання.

Важливу роль у формуванні електричних характеристик CuPc відіграє наявність енергетичних пасток. Такі пастки можуть бути пов'язані з дефектами структури, неоднорідністю плівки, міжзерновими межами або особливостями молекулярного впорядкування матеріалу. Частина носіїв заряду захоплюється цими станами, що призводить до відхилення від класичної омичної поведінки.

Отримані результати добре узгоджуються з літературними даними для фталоціаніну міді. У багатьох роботах показано, що транспорт заряду в плівках CuPc здійснюється шляхом стрибкової провідності між локалізованими станами. Саме тому вольт-амперні характеристики таких структур часто демонструють нелінійний характер і суттєво залежать від частоти вимірювального сигналу.

Крім того, спостережуване збільшення струму зі зростанням частоти свідчить про наявність поляризаційних процесів у матеріалі. Під дією змінного електричного поля відбувається перерозподіл заряду між окремими областями плівки, що також впливає на загальну електропровідність структури.

Отримані результати демонструють, що електричний відгук плівки CuPc залежить від частоти прикладеного сигналу. Для кількісного опису механізмів

переносу заряду потрібні додаткові розрахунки та апроксимація експериментальних залежностей.

Таким чином, аналіз вольт-амперних характеристик показав частотну залежність повного АС-струму плівки CuPc. Зі збільшенням частоти криві зміщуються в область більших значень струму; для частини точок низькочастотної залежності наявний експериментальний розкид.

4.3 Вольт-амперні характеристики плівки PbPc

Наступним етапом роботи було дослідження електричних характеристик тонкої плівки фталоціаніну свинцю (PbPc). Як і у випадку з фталоціаніном міді, вимірювання виконувалися методом імпедансної спектроскопії при частотах 1 кГц, 10 кГц та 100 кГц. Результати були представлені в подвійних логарифмічних координатах для більш детального аналізу механізмів переносу заряду.

Отримані експериментальні залежності наведені на рисунку 4.2.

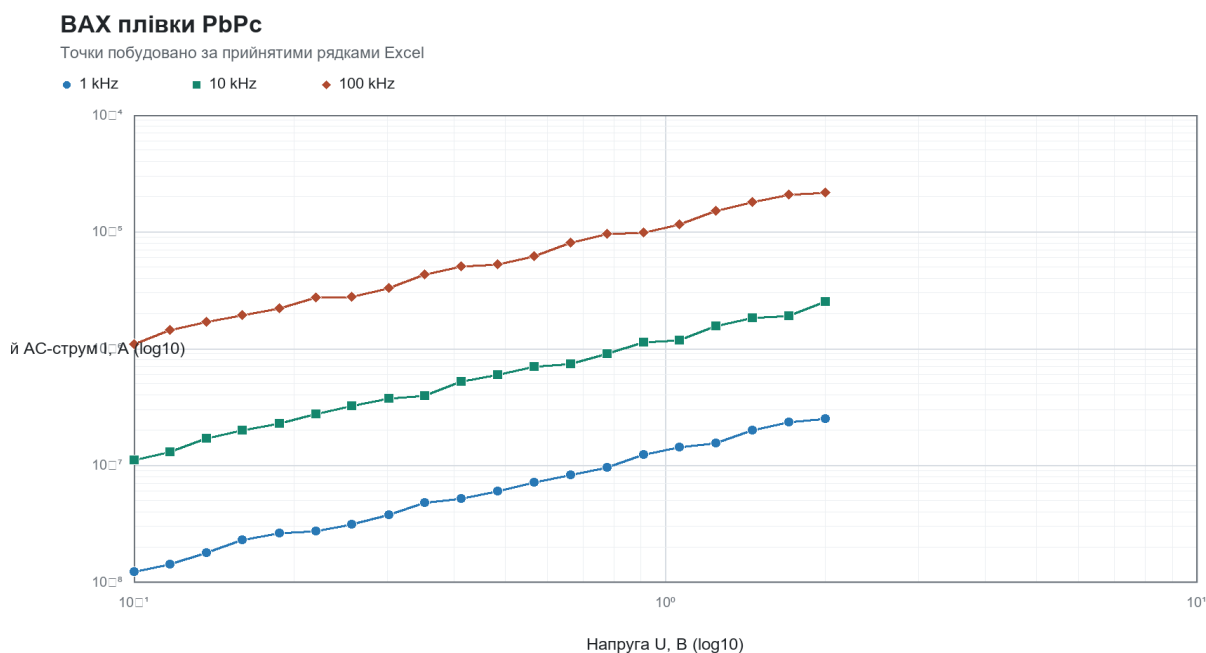


Рисунок 4.2 – Вольт-амперні характеристики плівки PbPc у подвійних логарифмічних координатах (за результатами вимірювань)

З аналізу рисунка 4.2 видно, що повний АС-струм плівки PbPc зростає зі збільшенням прикладеної напруги для всіх трьох частот. У подвійних

логарифмічних координатах залежності мають впорядкований характер, а зі збільшенням частоти криві зміщуються в область більших значень струму.

Для частоти 1 кГц спостерігаються найменші значення струму. При збільшенні частоти до 10 кГц та 100 кГц електропровідність матеріалу поступово зростає. Особливо помітною ця тенденція стає в області великих напруг, де відстань між експериментальними кривими збільшується.

Порівняно з плівкою CuPc, для PbPc спостерігаються вищі значення струму практично в усьому досліджуваному діапазоні напруг. Це може свідчити про менший вплив пасток носіїв заряду або про більш сприятливі умови для їхнього транспортування через структуру матеріалу.

Отримані залежності дають змогу порівняти електричний відгук PbPc на різних частотах. Для визначення виду провідності та кількісного значення нахилу необхідно виконати окрему апроксимацію ділянок графіка.

Зростання струму зі збільшенням напруги та частоти узгоджується з частотнозалежним електричним відгуком органічної плівки. Однозначний висновок щодо конкретного механізму переносу заряду потребує додаткового аналізу.

На характер вольт-амперних залежностей також впливає наявність енергетичних пасток. У реальних органічних плівках завжди присутні структурні дефекти, неоднорідності, міжзернові межі та локалізовані стани, які можуть захоплювати носії заряду. Заповнення таких пасток при збільшенні напруги призводить до появи нелінійних ділянок на вольт-амперних характеристиках.

Наведені результати є основою для подальшої перевірки моделей провідності. Для обґрунтованого вибору моделі необхідно порівняти апроксимації та оцінити похибки.

Додатково слід зазначити, що зі збільшенням частоти вплив пасток поступово зменшується. Частина носіїв заряду не встигає локалізуватися в пастках, унаслідок чого зростає ефективна провідність матеріалу. Саме цим

можна пояснити систематичне збільшення струму при переході від 1 кГц до 100 кГц.

Порівняння результатів для CuPc та PbPc свідчить про наявність відмінностей у механізмах переносу заряду. Незважаючи на подібну будову молекулярного каркаса, заміна центрального атома міді на атом свинцю призводить до зміни електронної структури матеріалу та впливає на процеси транспортування носіїв заряду.

Отримані експериментальні дані підтверджують, що плівка PbPc демонструє характерні властивості органічного напівпровідника з вираженою нелінійністю вольт-амперних характеристик та суттєвою залежністю електропровідності від частоти прикладеного сигналу.

Таким чином, результати дослідження показали, що електрична поведінка плівки PbPc визначається складною сукупністю процесів переносу заряду, серед яких важливу роль відіграють інжекція носіїв, їх локалізація на пастках та механізми просторово-зарядообмеженої провідності. Отримані залежності добре узгоджуються з сучасними уявленнями про електрофізичні властивості органічних напівпровідників і можуть бути використані для подальшого аналізу імпедансних характеристик досліджуваного матеріалу.

4.4 Аналіз імпедансних характеристик плівок CuPc та PbPc

Для більш детального дослідження електрофізичних властивостей плівок фталоціанінів було проведено аналіз комплексного імпедансу методом імпедансної спектроскопії. На відміну від вольт-амперних характеристик, які відображають залежність струму від прикладеної напруги, імпедансна спектроскопія дозволяє одночасно враховувати процеси переносу заряду, поляризації та накопичення електричної енергії в досліджуваних структурах.

Одним із найбільш інформативних способів представлення результатів імпедансних вимірювань є діаграма Найквіста, на якій відкладаються дійсна та уявна складові комплексного імпедансу. Такий підхід дозволяє оцінити

співвідношення між активними та реактивними процесами в матеріалі, а також виявити особливості механізмів переносу заряду.

Результати вимірювань для плівок CuPc та PbPc наведені на рисунку 4.3.

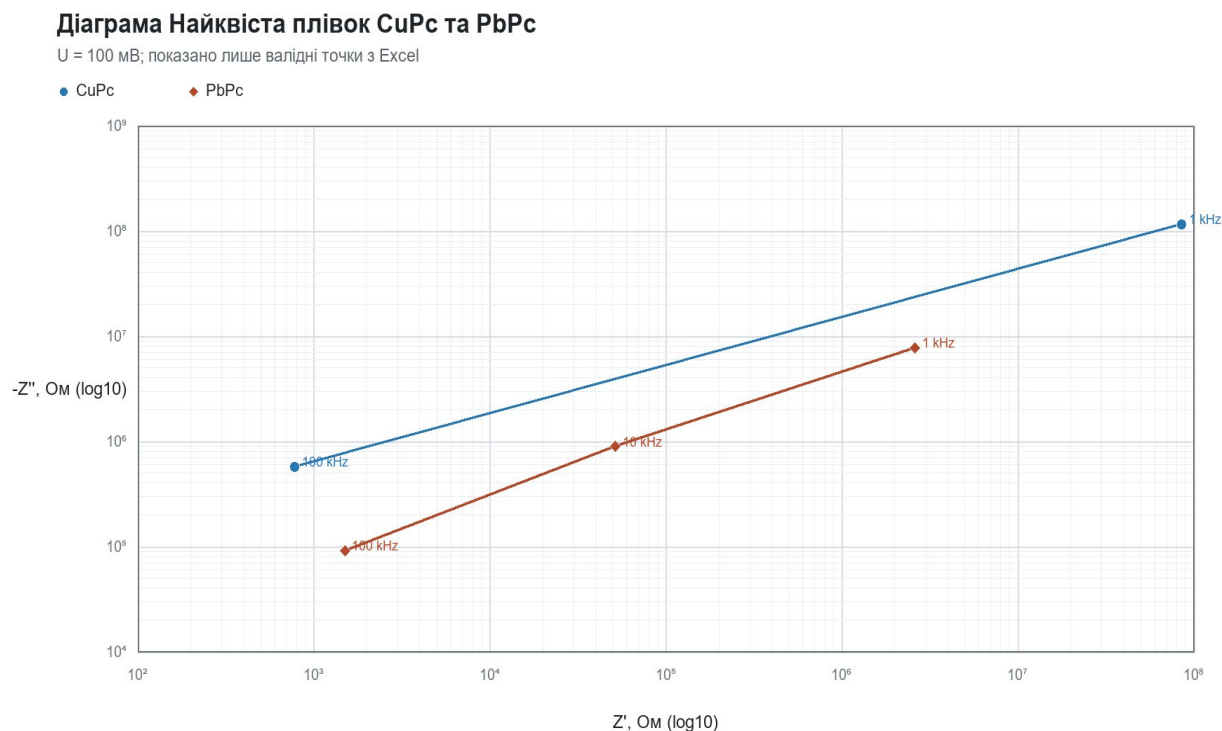


Рисунок 4.3 – Діаграми Найквіста для плівок CuPc та PbPc при U = 100 мВ
(за результатами вимірювань)

Як видно з рисунка 4.3, імпедансні спектри досліджуваних матеріалів суттєво відрізняються від характеристик тестових RC-структур, розглянутих у попередньому розділі. Для тестових елементів отримані залежності добре описувалися простою еквівалентною RC-схемою, тоді як для органічних напівпровідників форма спектрів є значно складнішою.

Для обох плівок спостерігається значний внесок реактивної складової імпедансу, про що свідчать високі значення величини $-Z_{im}$. Така поведінка характерна для матеріалів, у яких важливу роль відіграють процеси поляризації та накопичення заряду.

Для плівки CuPc експериментальні точки розташовані в області відносно невеликих значень активної складової імпедансу. При цьому зі зміною частоти

спостерігається значне збільшення уявної складової, що свідчить про виражений ємнісний характер електричного відгуку матеріалу.

У випадку PbPc точки зміщені в область більших значень активного опору. Це вказує на відмінності в механізмах переносу заряду порівняно з CuPc. Одночасно для PbPc також спостерігається значна реактивна складова, яка свідчить про участь процесів поляризації у формуванні імпедансного спектра.

Важливо зазначити, що для обох матеріалів не спостерігається класичного напівкола, характерного для ідеальної RC-системи. Подібна поведінка свідчить про наявність декількох релаксаційних процесів із різними часовими константами. У реальних органічних напівпровідниках це може бути пов'язано з неоднорідністю структури, наявністю дефектів, міжзернових меж та енергетичних пасток для носіїв заряду.

Однією з характерних особливостей органічних напівпровідників є локалізація носіїв заряду на окремих молекулярних або дефектних станах. Унаслідок цього транспорт заряду здійснюється шляхом стрибкових переходів між локалізованими центрами. Саме такий механізм часто призводить до складної форми імпедансних спектрів і відхилення від поведінки ідеальних електричних кіл.

Для більш детального аналізу було досліджено частотні залежності ємності та провідності досліджуваних плівок. Результати наведені на рисунку 4.4.

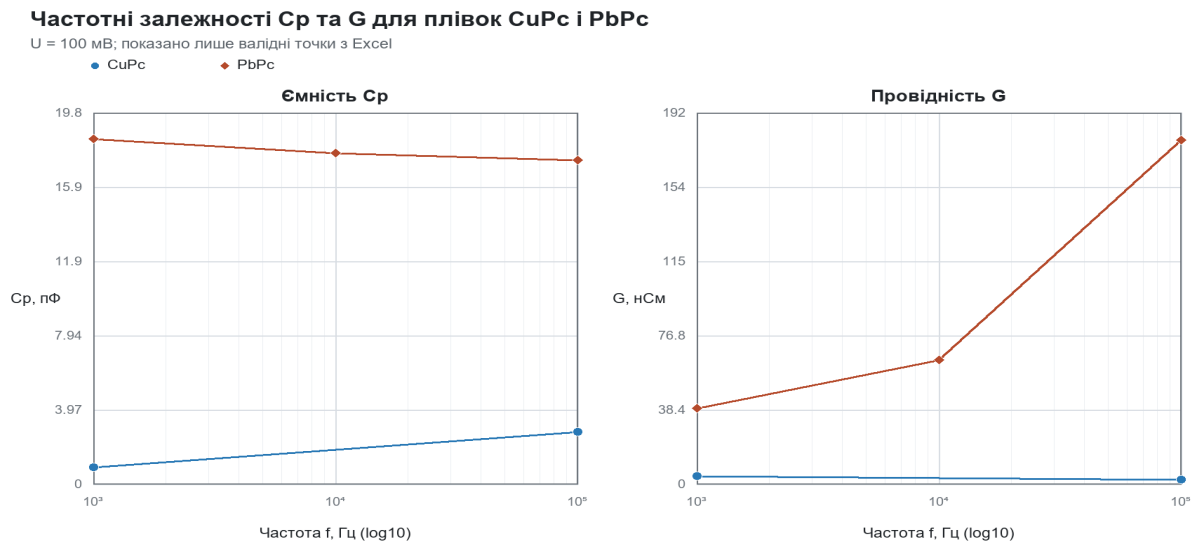


Рисунок 4.4 – Частотна залежність ємності C та провідності G для плівок CuPc і PbPc при $U = 100 \text{ мВ}$ (за результатами вимірювань)

Як видно з рисунка 4.4, між двома досліджуваними матеріалами спостерігаються суттєві відмінності як за величиною ємності, так і за провідністю.

Для плівки PbPc значення ємності перебувають у межах приблизно 17–20 пФ. При збільшенні частоти від 1 кГц до 100 кГц спостерігається поступове зменшення ємності. Така поведінка є характерною для систем із вираженими поляризаційними процесами. На низьких частотах носії заряду встигають накопичуватися на межах поділу фаз, структурних неоднорідностях та дефектах, що призводить до збільшення ефективної ємності. Із підвищенням частоти ці процеси поступово втрачають ефективність, тому вимірювана ємність зменшується.

Для плівки CuPc значення ємності є значно меншими та становлять лише декілька пікофарад. При цьому спостерігається незначне збільшення ємності зі зростанням частоти. Така поведінка може бути пов'язана з особливостями структури матеріалу та відмінностями в механізмах поляризації порівняно з PbPc .

Ще більш помітні відмінності спостерігаються для провідності. Для CuPc значення провідності залишаються низькими в усьому досліджуваному частотному діапазоні та змінюються незначно. Це свідчить про обмежену рухливість носіїв заряду та значний вплив процесів локалізації заряду.

На відміну від CuPc, плівка PbPc демонструє виражену залежність провідності від частоти. При збільшенні частоти від 1 кГц до 100 кГц провідність зростає від приблизно 40 нСм до майже 180 нСм. Таким чином, спостерігається більш ніж чотириразове збільшення провідності.

Подібна поведінка характерна для механізму стрибкової провідності, який широко спостерігається в органічних напівпровідниках. При високих частотах носії заряду можуть ефективніше здійснювати переходи між локалізованими станами, що призводить до збільшення зміннострумової провідності матеріалу.

Отримані результати добре узгоджуються з аналізом вольт-амперних характеристик, наведених у попередніх підрозділах. В обох випадках PbPc демонструє більш високі значення електричних параметрів порівняно з CuPc. Це свідчить про суттєвий вплив центрального атома металу на процеси переносу та накопичення заряду в молекулярній структурі фталоціанінів.

Таким чином, аналіз імпедансних характеристик показав, що досліджувані плівки демонструють типову для органічних напівпровідників частотнозалежну поведінку. Плівка PbPc характеризується вищими значеннями ємності та провідності, а також більш вираженою залежністю параметрів від частоти. Плівка CuPc, навпаки, демонструє нижчі значення електропровідності та менш виражені зміни характеристик при зміні частоти. Отримані результати підтверджують наявність відмінностей у механізмах переносу заряду для CuPc та PbPc і можуть бути використані для подальшого розвитку сенсорних структур на основі фталоціанінових матеріалів.

Висновки до розділу 4

У даному розділі було проведено дослідження електрофізичних властивостей тонких плівок фталоціаніну міді (CuPc) та фталоціаніну свинцю

(PbPc) методом імпедансної спектроскопії. Аналіз результатів здійснювався на основі вольт-амперних характеристик, діаграм Найквіста, а також частотних залежностей ємності та провідності.

Дослідження вольт-амперних характеристик показало, що обидва матеріали демонструють нелінійну залежність струму від прикладеної напруги. У подвійних логарифмічних координатах отримані залежності мають вигляд близький до прямолінійного, що свідчить про степеневий характер провідності та відхилення від класичної омичної поведінки. Такий результат є характерним для органічних напівпровідників, у яких перенесення заряду здійснюється через систему локалізованих станів та енергетичних пасток.

Встановлено, що зі збільшенням частоти від 1 кГц до 100 кГц спостерігається зростання струму для обох досліджуваних матеріалів. Це свідчить про наявність частотнозалежних механізмів переносу заряду та узгоджується з моделями стрибкової провідності, характерними для органічних напівпровідникових структур.

Аналіз діаграм Найквіста підтвердив складний характер електричного відгуку плівок CuPc та PbPc. Отримані спектри не можуть бути описані простою RC-моделлю, що вказує на одночасну участь декількох релаксаційних процесів. Важливу роль у формуванні імпедансних характеристик відіграють процеси поляризації, локалізації носіїв заряду та міжмолекулярного переносу заряду.

Дослідження частотних залежностей ємності показало, що для плівки PbPc характерні значно більші значення ємності порівняно з CuPc. При цьому для PbPc спостерігається поступове зменшення ємності зі збільшенням частоти, що може бути пов'язано зі зниженням внеску повільних поляризаційних процесів. Для CuPc зміни ємності виявилися значно менш вираженими.

Аналіз провідності показав суттєві відмінності між досліджуваними матеріалами. Для CuPc провідність залишається низькою та майже не залежить від частоти. У випадку PbPc спостерігається значне зростання провідності зі

збільшенням частоти, що свідчить про вищу ефективність переносу заряду та більш виражену частотну залежність електричних параметрів.

Порівняння результатів для CuPc та PbPc показало, що заміна центрального атома металу в молекулі фталоціаніну суттєво впливає на електрофізичні властивості матеріалу. Плівка PbPc характеризується вищими значеннями ємності та провідності, а також більш вираженою реакцією на зміну частоти порівняно з CuPc.

Отримані результати підтверджують перспективність використання методу імпедансної спектроскопії для дослідження органічних напівпровідникових матеріалів та дозволяють зробити висновок про наявність суттєвих відмінностей у механізмах переносу заряду в плівках CuPc і PbPc. Отримані дані можуть бути використані під час розробки сенсорних елементів та інших функціональних пристроїв на основі фталоціанінових структур.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У даній роботі було проведено дослідження електрофізичних властивостей тонких плівок фталоціаніну міді (CuPc) та фталоціаніну свинцю (PbPc) методом імпедансної спектроскопії. Основною метою дослідження було визначення особливостей електричної поведінки зазначених органічних напівпровідникових матеріалів та встановлення впливу частоти на їхні імпедансні характеристики.

У ході виконання роботи було здійснено аналіз наукової літератури, присвяченої фізико-хімічним властивостям фталоціанінів та застосуванню методу імпедансної спектроскопії для дослідження органічних напівпровідників. Показано, що фталоціаніни належать до перспективного класу матеріалів для створення сенсорів, фоточутливих елементів та інших пристроїв органічної електроніки. Встановлено, що їхні електрофізичні характеристики значною мірою визначаються природою центрального атома металу та особливостями структури тонких плівок.

У роботі розглянуто теоретичні основи імпедансної спектроскопії, принципи вимірювання комплексного імпедансу та методи аналізу імпедансних спектрів. Показано, що даний метод дозволяє отримувати інформацію про процеси переносу заряду, поляризаційні явища та релаксаційні процеси в досліджуваних матеріалах.

Для перевірки працездатності експериментальної установки було проведено дослідження тестових зразків із відомими параметрами: керамічного конденсатора ємністю 100 пФ та паралельного RC-кола, що складалося з конденсатора ємністю 100 пФ і резистора опором 16 кОм. Аналіз вольт-амперних характеристик та діаграм Найквіста показав добру відповідність експериментальних результатів теоретичним моделям досліджуваних електричних схем. Це підтвердило коректність роботи вимірювальної системи та достовірність отриманих даних.

Основну частину роботи було присвячено дослідженню тонких плівок CuPc та PbPc. За результатами аналізу вольт-амперних характеристик встановлено, що обидва матеріали демонструють нелінійну залежність струму від прикладеної напруги. Отримані залежності свідчать про складний характер переносу заряду, який не може бути описаний лише законом Ома. Виявлені особливості узгоджуються з моделями просторово-зарядообмеженої провідності та стрибкового механізму переносу заряду, характерними для органічних напівпровідників.

Дослідження показало, що зі збільшенням частоти вимірювального сигналу електропровідність обох матеріалів зростає. Це свідчить про істотний вплив частотних ефектів на транспорт носіїв заряду та підтверджує наявність процесів локалізації й делокалізації носіїв у структурі фталоціанінових плівок.

Аналіз діаграм Найквіста продемонстрував складний характер імпедансних спектрів досліджуваних матеріалів. Отримані результати свідчать про наявність декількох релаксаційних процесів та підтверджують, що електричний відгук плівок формується внаслідок одночасної дії процесів провідності, поляризації та накопичення заряду. Показано, що поведінка органічних напівпровідників суттєво відрізняється від поведінки простих RC-систем і потребує використання більш складних моделей для опису їхніх електрофізичних властивостей.

У результаті аналізу частотних залежностей ємності та провідності встановлено, що плівка PbPc характеризується вищими значеннями досліджуваних параметрів порівняно з CuPc. Для PbPc спостерігається виражене зростання провідності зі збільшенням частоти, а також вищі значення ємності в усьому досліджуваному частотному діапазоні. Для CuPc характерні нижчі значення провідності та менш виражена залежність параметрів від частоти.

Порівняльний аналіз результатів показав, що заміна центрального атома металу в молекулі фталоціаніну суттєво впливає на електрофізичні характеристики матеріалу. Плівки PbPc демонструють більш виражену

частотну залежність провідності та ємності, що свідчить про відмінності в механізмах переносу заряду порівняно з CuPc.

Отримані результати підтверджують ефективність використання методу імпедансної спектроскопії для дослідження органічних напівпровідникових матеріалів та розширюють уявлення про електрофізичні властивості фталоціанінових плівок. Практичне значення роботи полягає в можливості використання отриманих даних під час розробки сенсорних елементів, функціональних покриттів та інших електронних пристроїв на основі органічних напівпровідників.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Leznoff C. C., Lever A. B. P. Phthalocyanines: Properties and Applications. New York : VCH Publishers, 1989. Vol. 1. 458 p.
2. Leznoff C. C., Lever A. B. P. Phthalocyanines: Properties and Applications. New York : VCH Publishers, 1993. Vol. 2. 512 p.
3. McKeown N. B. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function. Cambridge : Cambridge University Press, 1998. 306 p.
4. Claessens C. G., Hahn U., Torres T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications // The Chemical Record. 2008. Vol. 8. No. 2. P. 75–97.
5. De la Torre G., Claessens C. G., Torres T. Phthalocyanines and related compounds: organic targets for material science // Chemical Communications. 2007. No. 20. P. 2000–2015.
6. Madhuri K. P., Sagade A. A., Santra P. K., John N. S. Templating effect of single-layer graphene supported by an insulating substrate on the molecular orientation of lead phthalocyanine // Beilstein Journal of Nanotechnology. 2020. Vol. 11. P. 814–820. DOI: 10.3762/bjnano.11.66.
7. PubChem. Copper phthalocyanine. CID 6531516. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Copper-phthalocyanine> (дата звернення: 02.06.2026).
8. Pope M., Swenberg C. E. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. Oxford : Oxford University Press, 1999. 986 p.
9. Simon J., André J. J. Molecular Semiconductors. Berlin : Springer, 1985. 320 p.
10. Forrest S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic // Nature. 2004. Vol. 428. P. 911–918.
11. Morari V. et al. Spectral Relationships of ZnPc and CuPc: UV-VIS and Fluorescence Behavior in Liquids and Thin Films // Molecules. 2025. Vol. 30, No. 21. Art. 4262. DOI: 10.3390/molecules30214262.

12. Jonscher A. K. Dielectric Relaxation in Solids. London : Chelsea Dielectrics Press, 1983. 440 p.
13. Jonscher A. K. The universal dielectric response // Nature. 1977. Vol. 267. P. 673–679.
14. Barsoukov E., Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications. 3rd ed. Hoboken : Wiley, 2018. 944 p.
15. Orazem M. E., Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. Hoboken : Wiley, 2017. 523 p.
16. Lvovich V. F. Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. Hoboken : Wiley, 2012. 368 p.
17. Guillaud G., Simon J., Germain J. P. Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors // Coordination Chemistry Reviews. 1998. Vol. 178–180. P. 1433–1484. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00177-5.
18. Wright J. D. Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties // Progress in Surface Science. 1989. Vol. 31, No. 1–2. P. 1–60. DOI: 10.1016/0079-6816(89)90012-9.
19. He Z., Asare-Yeboah K., Bi S. Grain Boundary Engineering for High-Mobility Organic Semiconductors // Electronics. 2025. Vol. 14, No. 15. Art. 3042. DOI: 10.3390/electronics14153042.
20. Cranston R. R., Lessard B. H. Metal phthalocyanines: thin-film formation, microstructure, and physical properties // RSC Advances. 2021. Vol. 11. P. 21716–21737. DOI: 10.1039/D1RA03853B.
21. Cavallari M. R. et al. Organic Thin-Film Transistors as Gas Sensors: A Review // Materials. 2021. Vol. 14, No. 1. Art. 3. DOI: 10.3390/ma14010003.
22. Wu H., Geng Q., He X., Zhang M., Maksimenko S. Recent Advances in Metal Phthalocyanine for Sensing Applications // Nanomaterials. 2026. Vol. 16, No. 5. Art. 312. DOI: 10.3390/nano16050312.
23. Bao Z., Locklin J. Organic Field-Effect Transistors. Boca Raton : CRC Press, 2007. 616 p.

24. Magar H. S., Hassan R. Y. A., Mulchandani A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications // Sensors. 2021. Vol. 21, No. 19. Art. 6578. DOI: 10.3390/s21196578.
25. Kumar A., Meunier-Prest R., Bouvet M. Organic Heterojunction Devices Based on Phthalocyanines: A New Approach to Gas Chemosensing // Sensors. 2020. Vol. 20, No. 17. Art. 4700. DOI: 10.3390/s20174700.
26. Mougkogiannis P., Turner M., Persaud K. Amine Detection Using Organic Field Effect Transistor Gas Sensors // Sensors. 2021. Vol. 21, No. 1. Art. 13. DOI: 10.3390/s21010013.
27. Yuvaraja S. et al. Organic field-effect transistor-based flexible sensors // Chemical Society Reviews. 2020. Vol. 49. P. 3423–3460. DOI: 10.1039/C9CS00811J.
28. Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy. New York : Wiley, 1987. 346 p.
29. Lasia A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. New York : Springer, 2014. 367 p.
30. Hsu C. H., Mansfeld F. Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance // Corrosion. 2001. Vol. 57. No. 9. P. 747–748.
31. Brug G. J., van den Eeden A. L. G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1984. Vol. 176. P. 275–295.
32. Lazanas A. Ch., Prodromidis M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy: A Tutorial // ACS Measurement Science Au. 2023. Vol. 3, No. 3. P. 162–193. DOI: 10.1021/acsmesuresciau.2c00070.

ДОДАТОК А

РОЗРАХУНКОВІ ДАНІ ДЛЯ ПОБУДОВИ ГРАФІКІВ РОЗДІЛІВ 3 І

4

Для побудови графіків використано прийняті рядки електронної таблиці. Рядок вважався прийнятим, якщо $|\varphi| \leq 90^\circ$, $Z' \geq 0$, $-Z'' > 0$ та $f \geq 1000$ Гц. Нижче наведено формули обробки та розраховані значення, використані для побудови графіків.

$$\omega = 2\pi f;$$

$$Z' = |Z| \cos \varphi;$$

$$Z'' = |Z| \sin \varphi;$$

$$-Z'' = -|Z| \sin \varphi;$$

$$G = \cos \varphi / |Z|;$$

$$C_p = |\sin \varphi| / (\omega |Z|), \text{ де } C_p \text{ — паралельна ємність};$$

$$I = (U / 1000) / |Z|, \text{ де } I \text{ — модуль повного АС-струму, } U \text{ задано в мВ.}$$

Таблиця А.1 – Кількість рядків, прийнятих для побудови графіків

Зразок	Усі рядки	Прийнято
C (100 пФ)	100	53
RC (100 пФ + 16 кОм)	100	60
CuPc	100	38
PbPc	100	60

Повний масив розрахункових рядків наведено в електронному файлі «перерахунок_Z-Teta.xlsx». У таблиці А.2 подано контрольні значення при $U = 100$ мВ, використані для перевірки побудованих графіків.

Таблиця А.2 – Контрольні значення при $U = 100$ мВ

Зразок	f, Гц	Z', Ом	-Z'', Ом	G, См	C _p , Ф	I повн., А	Статус
C (100 пФ)	1000	428.483	1.61515e+06	1.64251e-10	9.85388e-11	6.19138e-08	Прийнято

C (100 пФ)	1000 0	70.4744	157730	2.83272 e-09	1.00903 e-10	6.33995 e-07	Прийня то
C (100 пФ)	1000 00	55.0763	15841.5	2.19466 e-07	1.00466 e-10	6.31249 e-06	Прийня то
RC (100 пФ + 16 кОм)	1000	15876.6	157.931	6.29795 e-05	9.97079 e-11	6.29826 e-06	Прийня то
RC (100 пФ + 16 кОм)	1000 0	15717.7	1583.7	6.29831 e-05	1.01001 e-10	6.3302e -06	Прийня то
RC (100 пФ + 16 кОм)	1000 00	8049.22	7929.96	6.3045e -05	9.88526 e-11	8.85011 e-06	Прийня то
CuPc	1000	8.54413e+ 07	1.15474e+ 08	4.14071 e-09	8.90659 e-13	6.96151 e-10	Прийня то
CuPc	1000 0	-166606	5.95455e+ 06	—	—	—	Відкину то
CuPc	1000 00	779.258	573147	2.37218 e-09	2.77685 e-12	1.74475 e-07	Прийня то
PbPc	1000	2.61193e+ 06	7.75006e+ 06	3.90508 e-08	1.84413 e-11	1.22274 e-08	Прийня то

PbPc	1000 0	51803.1	896360	6.42603 e-08	1.76966 e-11	1.11376 e-07	Прийня то
PbPc	1000 00	1502.28	91863.2	1.77972 e-07	1.73206 e-11	1.08843 e-06	Прийня то