

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

На правах рукопису

СОНОХІМІЯ КРЕМНІЄВИХ ПОВЕРХОНЬ

Галузь знань: 10 Природничі науки

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія

Освітня програма: Фізика

Спеціалізація: Фізика наноструктур в металах та кераміках

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 року навчання
Владислав АЛЕКСЄЄВ

Науковий керівник:
Доктор фізико-математичних наук,
професор кафедри загальної фізики
Олег КОРОТЧЕНКОВ

Робота заслухана на засіданні кафедри загальної фізики та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № 8 від «17» червня 2022 р.

Завідувач кафедри загальної фізики



Микола БОРОВИЙ

Київ – 2022

ВИТЯГ

з протоколу № _____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент Владислав Алексєєв виконав та захистив
кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

« ____ » _____ 2022 р.

АНОТАЦІЯ

Владислав Алексєєв. Сонохімія кремнієвих поверхонь.

Кваліфікаційна робота бакалавра. Галузь знань: 10 Природничі науки.

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія. Освітня програма: Фізика.

Спеціалізація: Фізика наноструктур в металах та кераміках.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет, кафедра загальної фізики. – Київ, 2022.

Науковий керівник: Доктор фізико-математичних наук, професор кафедри загальної фізики Олег КОРОТЧЕНКОВ.

Показано, що сигнал фото-ЕРС в кремнії може бути збільшено при сонохімічній обробці у хлороформі. Цей ефект супроводжується також деяким зростанням часу релаксації фото-ЕРС після після відключення освітлення. Поверхня кремнію виявляє більший вплив сонохімічної обробки на амплітуду сигналу фото-ЕРС, тоді як нанесення тонкого аморфного шару на кремнієву поверхню дозволяє суттєвіше вплинути сонохімічною обробкою на час релаксації фото-ЕРС.

Ключові слова: сонохімічна обробка, фото-ЕРС, кремнієва поверхня.

SUMMARY

Vladislav Alekseev. Sonochemistry of silicon surfaces.

Bachelor qualification work. Field of knowledge: 10 Natural sciences. Specialty: 104 Physics and Astronomy. Educational program: Physics. Specialization: Physics of nanostructures in metals and ceramics.

National Taras Shevchenko University of Kiev, Faculty of Physics, General Physics Department. – Kyiv, 2022.

Research supervisor: Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor Oleh KOROTCHENKOV.

It is shown that the photo-EMF signal in silicon can be increased by sonochemical treatment in chloroform. This effect is also accompanied by some increase in the relaxation time of the photo-EMF after the light is turned off. The silicon surface has a greater effect of sonochemical treatment on the amplitude of the photo-EMF signal, while the application of a thin amorphous layer on the silicon surface can significantly affect the sonochemical treatment at the time of relaxation of photo-EMF.

Keywords: sonochemical treatment, photo-EMF, silicon surface.

ЗМІСТ

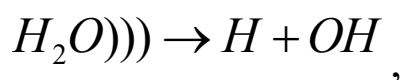
ВСТУП.....	3
I. СОНОХІМІЯ ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ.....	4
II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВИМІРЮВАНЬ.....	5
III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	6
ВИСНОВКИ.....	9
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	10

ВСТУП

Прийнято вважати, що хімічний ефект ультразвуку в хімічній суміші в основному виникає із-за гарячих точок кавітації, хоча було ясно, що хімічні перетворення можуть також відбуватися в ультразвукових полях без кавітації. Через місцеві умови екстремальної температури і тиску незвичайне хімічне середовище часто досягається за допомогою сонохімічного методу. Зростаючий об'єм цих досліджень показує, що сонохімічний синтез різних матеріалів, особливо в нанофазах, є корисним і багатообіцяючим. Використовуючи ультразвукову техніку, можна добитися чудового емульгування і диспергування. Акустична кавітація також корисна для ефективного очищення поверхонь. Сонохімічна обробка поверхонь напівпровідників стала вивчатися порівняно недавно. Приповерхневий розподіл надмірних носіїв заряду може мати дуже різні властивості в напівпровідниках і напівпровідникових наноструктурах залежно від морфології, температури і властивостей поверхні, таких як дефекти обірваних зв'язків різної конфігурації, наявність субоксидного прошарку і зв'язку між адсорбатами і поверхнею. атоми і т. д. Таким чином, метод сонохімічної обробки може надати унікальний інструмент для зміни електронних властивостей після реакції на згортання пухиря і розриву хімічних зв'язків на поверхні в різних матеріалах. Це особливо корисно для обробки кремнію, на електронні властивості поверхні якого може дуже цікаво впливати хімічна підготовка. Діапазон робочих частот сонохімічного апарату зазвичай складає до десятків кГц. Ключовим допущенням при виборі частоти є те, що розмір бульбашки кавітації обернено пропорційний до ультразвукової частоти. Отже, оскільки розмір бульбашок зменшується зі збільшенням частоти ультразвуку, а згортання бульбашок стає менш сильним, енергія, що виділяється кожною бульбашкою кавітації, що згортається, зменшується зі збільшенням частоти ультразвуку. Проте кількість вибухів збільшується із-за збільшення кількості звукових хвиль, що проходять через рідину з більш високою частотою.

1. СОНОХІМІЯ ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ

Використання ультразвуку для прискорення хімічних реакцій в гетерогенних системах рідина - тверде тіло дуже привабливо, оскільки ультразвук здатний підвищити реакційну здатність більш ніж в 10^5 разів через те, що частки реагенту стикаються з такою високою швидкістю, що вони плавляться в точці зіткнення і генерують мікроскопічне полум'я в холодних рідинах. У суспензіях, опромінених ультразвуком, турбулентний потік і ударні хвилі створюються акустичною кавітацією, що призводить до утворення безлічі крихітних бульбашок газу. Бульбашки розширюються і стискаються відповідно до коливань тиску ультразвукової хвилі. Коли радіус бульбашки має певний розмір, а акустична амплітуда вище заданого порогового значення, бульбашки сильно згортаються, і температура усередині бульбашки різко зростає із-за квазіадіабатичного стискування. На завершальній стадії згортання пара, яка часто є водяною парою, диссоціює усередині бульбашки, що згортається, із-за високої температури бульбашки. При цьому утворюються радикали H і OH , а також інші види окисників, які, як передбачається, викликають різні хімічні реакції. Реакції включають освіту первинних радикалів в результаті дисоціації води в порожнині, що колапсує, ініційованій ультразвуком



де дужки означають соноліз води. Проміжні гідроксильний і водневий радикали можуть утворювати H_2O_2 і O_2 продукти. У водних середовищах ці реакції відбуваються в різних областях, що оточують пухир, що згорнувся. Одна з цих областей є, наприклад, міжфазною рідинною областю між бульбашками кавітацій і об'ємним розчином. Температура в цій області нижча, ніж усередині бульбашок. Таким чином, реакція є рідкофазною, але вважається, що температура досить висока для розриву хімічних зв'язків. Окрім цих окисників, повідомлялося про значні концентрації локальних гідроксильних радикалів. Інша область реагенту - це об'ємний розчин. Тут реакція між молекулами реагенту і OH або H відбувається при температурі доквілля. Оскільки кількісний аналіз хімії, що бере участь у сонохімічних реакціях, поки що важко

виконати, невідомо, чи справді хімічні ефекти походять від акустичної кавітації. Імплозивний колапс бульбашок 4 сонячних батарей під час кавітації викликає локальні перехідні температури близько 5000 К і тиск близько 500 атм, зі швидкістю нагрівання та охолодження понад 10¹⁰ К/с. Ці умови створюють високошвидкісні зіткнення між зваженими частинками, і оцінена швидкість зіткнення частинок наближається майже до швидкості звуку в рідині. Цікаво, що сонохімічні реакції в кавітаційних полях відбуваються повільніше при підвищеній, ніж при нижчій температурі. Незважаючи на це дивно, ця неінтуїтивна властивість має сенс, оскільки при вищих температурах більше розчинників випаровується в бульбашку і, отже, амортизує колапс. У холодних рідинах ультразвук здатний викликати реакції, які зазвичай виникають лише в екстремальних умовах. Приклади включають інтеркаляцію, активацію реакцій рідина-тверде тіло, а також синтез аморфних і нанофазних матеріалів. Сонохімічний синтез нанофазних металів, сплавів, карбідів металів, нанесених гетерогенних каталізаторів і наноколоїдів відбувається в результаті сонохімічного розкладання летких металоорганічних попередників під час кавітації, що утворює кластери діаметром у кілька нм. Повідомлялося про різні типи сонохімічних клітин з використанням ультразвукових ванн і ультразвукових рогових систем.

Найчастіше ультразвуковий перетворювач і ультразвуковий рупор поміщають безпосередньо в розчин. Один приклад показаний на *малюнку 1*. Коливальна високочастотна напруга від осцилятора (1 на *малюнку 1*) з амплітудою U_0 посилюється підсилювачем (2) і подається на перетворювач Ланжевена, який складається з п'єзоелектричного перетворювача (3), заднього (4) і переднього (5) маси. Віброперетворювач завантажують у скляну колбу (6), наповнену розчином реагенту (7), таким чином забезпечуючи акустичну потужність на резонансній частоті системи перетворювач-розчин.

Найнижча резонансна частота моди визначається товщиною розчину h таким чином, що $h \approx \frac{1}{4} \lambda = \frac{\lambda}{4}$ з λ довжиною звукової хвилі в розчині на резонансній частоті. Зразки можуть вільно левітувати поблизу зони пучності тиску на робочих частотах в діапазоні десятків кГц.

Вони мають тенденцію перебувати на дні колби при збільшенні частоти до кількох сотень кГц.

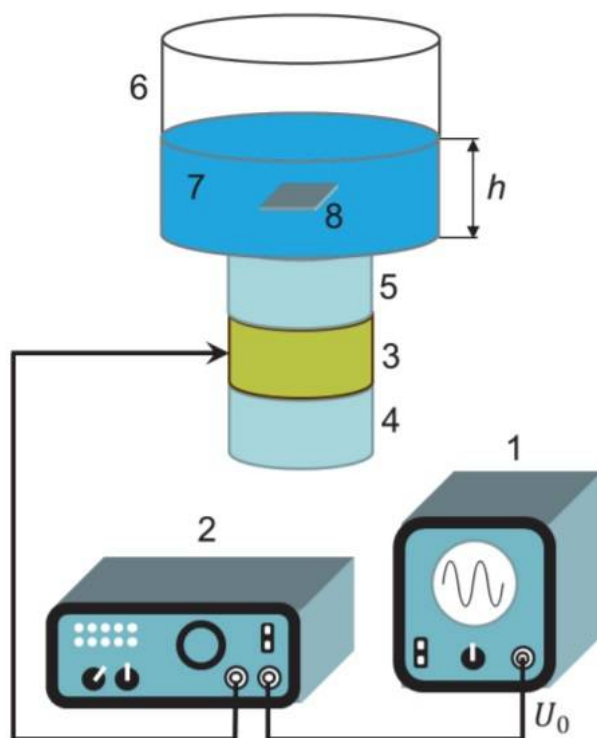


Рисунок 1.

1 - Осцилятор, 2 - Підсилювач, 3 - П'єзоелектричний перетворювач, 4 - Зворотна маса, 5 - Передня маса, 6 - Кипляча фляга, 7 - Реагент, 8 – Зразок

2. Методика експериментальних вимірювань

Загальновідомо, що сигнал фото-ЕРС визначається складом та концентрацією електрично активних дефектів на поверхні напівпровідника. Відомо, що після хімічного травлення та сонохімічної обробки поверхонь кремнієвих зразків склад та концентрація електрично активних поверхневих дефектів повинні суттєво змінюватись. Отже і фото-ЕРС повинна зазнавати суттєвих змін. Тому ступінь ультразвукового впливу на кремнієві поверхні досліджувалась в роботі шляхом аналізу кінетики релаксації фото-ЕРС після освітлення поверхні зразка коротким світловим імпульсом. Також досліджувались особливості релаксації в різних точках поверхні, що забезпечувалось скануванням світлового променя уздовж поверхні.

Експериментальна установка для вимірювання поверхневої фото-ЕРС мала такий вигляд:

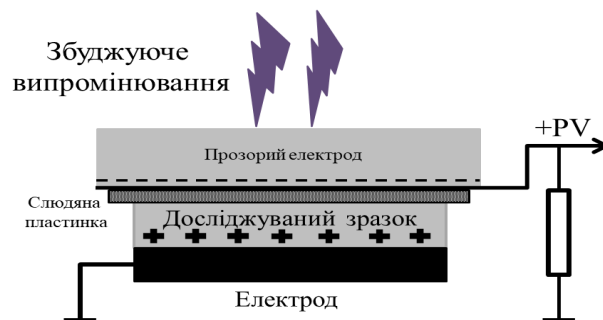


Рис. 2.1. Схематичне зображення вимірювальної комірки.

В процесі роботи, після кожного етапу модифікації поверхні зразків проводились виміри кривих загасання фото-ЕРС, оскільки і швидкість загасання і амплітудне значення сигналу фото-ЕРС повинні зазнавати суттєвих змін. Вимірювання кінетики загасання фото-ЕРС проводилося за стандартною ємнісною методикою, як подано на Рис. 2.1. Для забезпечення приповерхневої генерації нерівноважних носіїв заряду використовувалися імпульси світла тривалістю 5-20 мкс від світлодіода з піковою довжиною хвилі $\lambda=405$ нм. Відповідна енергія кванта світла (≈ 3 еВ) суттєво перевищує ширину забороненої зони кремнію (1,12 еВ).

Перед кожним етапом сонохімічної обробки поверхні зразків травили в 40% розчині HF. Щоб переконатися, що така обробка стабільно забезпечує однаковий стан поверхні, проводилися тестові вимірювання кривих загасання фото-ЕРС на зразках Si, циклічно протравлених декілька разів в 40% розчині HF. Виміряні після кожного такого травлення криві загасання фото-ЕРС відтворювались з високою точністю для кожного зі зразків. Щоб виключити утворення окислу на поверхні після травлення в HF і після проведенням сонохімічної обробки, зразки після рідинної обробки висушувались в потоці аргона і до початку вимірювань зберігали в атмосфері аргона.

В роботі було використано вуглецевмісткий органічний розчинник - хлороформ (CHCl_3) в якості середовища для сонохімічної обробки з метою пасивації поверхні Si. Зразки мали форму прямокутних паралелепіпедів з поперечними розмірами біля 10×10 mm і товщиною 300 мкм. Один зі зразків, обраних в роботі для досліджень поверхні Si, виготовляли зі стандартної пластини монокристалічного кремнію (c-Si) орієнтації (100). Цей зразок, прозначений нижче як зразок 1, мав провідність p-типу (питомий опір біля 10 Ом см). Інший зразок (позначений як зразок 2 нижче) походив з тієї самої пластини c-Si, поверхня якого була покрита шаром аморфного кремнію (a-Si) товщиною 10 нм з використанням методу CVD.

Типова крива кінетики сигналу фото-ЕРС у Si в межах дії світлового імпульсу (ділянка АВ) та після його закінчення (ділянка ВСD) подана на Рис. 2.2. Розрахунки засвідчили, що спадаючу ділянку ВСD кривої релаксації фото-ЕРС можна описати сумою двох експоненціальних залежностей:

$$V = V_{01}(0) e^{-t/\tau_1} + V_{02}(0) e^{-t/\tau_2} \quad (1)$$

зі швидкою τ_1 та повільною τ_2 компонентами релаксації з відповідними амплітудами $V_{01}(0)$ та $V_{02}(0)$.

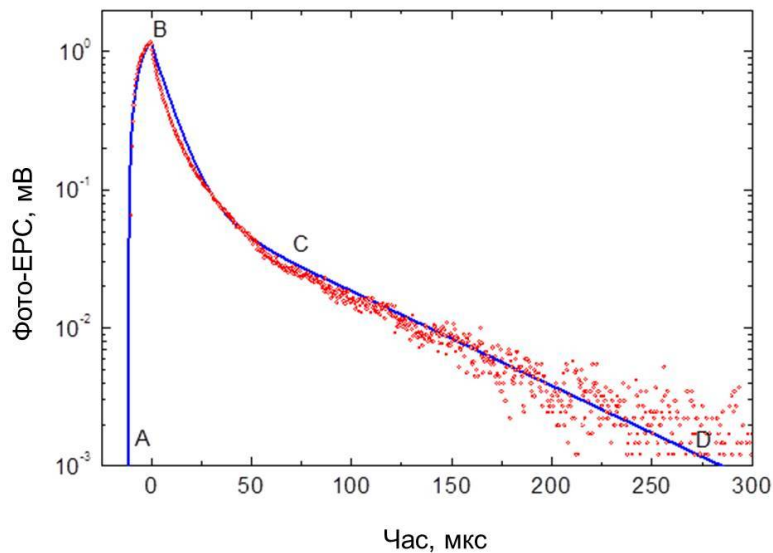


Рис. 2.2. Типова виміряна (точки) та розрахована (лінія) кінетика сигналу фото-ЕРС у зразку Si.

В роботі використовувалось сканування збуджуючої світлової плями уздовж поверхні зразка із можливістю картографування величини амплітуд $V_{01}(0)$ та $V_{02}(0)$, а також часів загасання τ_1 та τ_2 із просторовою роздільною здатністю у 100 мкм. Для кожного зразка сканувалась площа поверхні розміром $5 \times 5 \text{ мм}^2$ із наступною статистичною обробкою результатів.

У подальшому виміряні у різних точках поверхні двох зразків кремнію криві релаксації оброблялись зі знаходженням параметрів τ_1 та τ_2 за формулою (1) та обчисленням ефективного часу τ згідно

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \approx \frac{1}{\tau_1}. \quad (2)$$

Зрозуміло, що $\tau \approx \tau_1$ при $\tau_1 \ll \tau_2$. Крім того, будувались поверхневі розподіли отриманих значень амплітуди $V_{01}(0)$ сигналу фото-ЕРС.†

3. Результати та обговорення

Основний результат проведеного дослідження подано на Рис. 3.1. З отриманих даних видно, що спочатку широкі розподіли амплітуди фото-ЕРС та τ у зразку 1 стають вузькими через осадження аморфного шару a-Si (зразок 2). При цьому тонкий шар аморфного Si призводить до швидшого спаду сигналу фото-ЕРС (нижні розподіли на Рис. 3.1) і зменшує відгук фото-ЕРС (амплітуди $V_{01}(0)$ на Рис. 3.1). Це свідчить про суттєве збільшення кількості центрів швидкої рекомбінації у зразку 2, що призводить до відповідного зменшення сигналу фото-ЕРС.

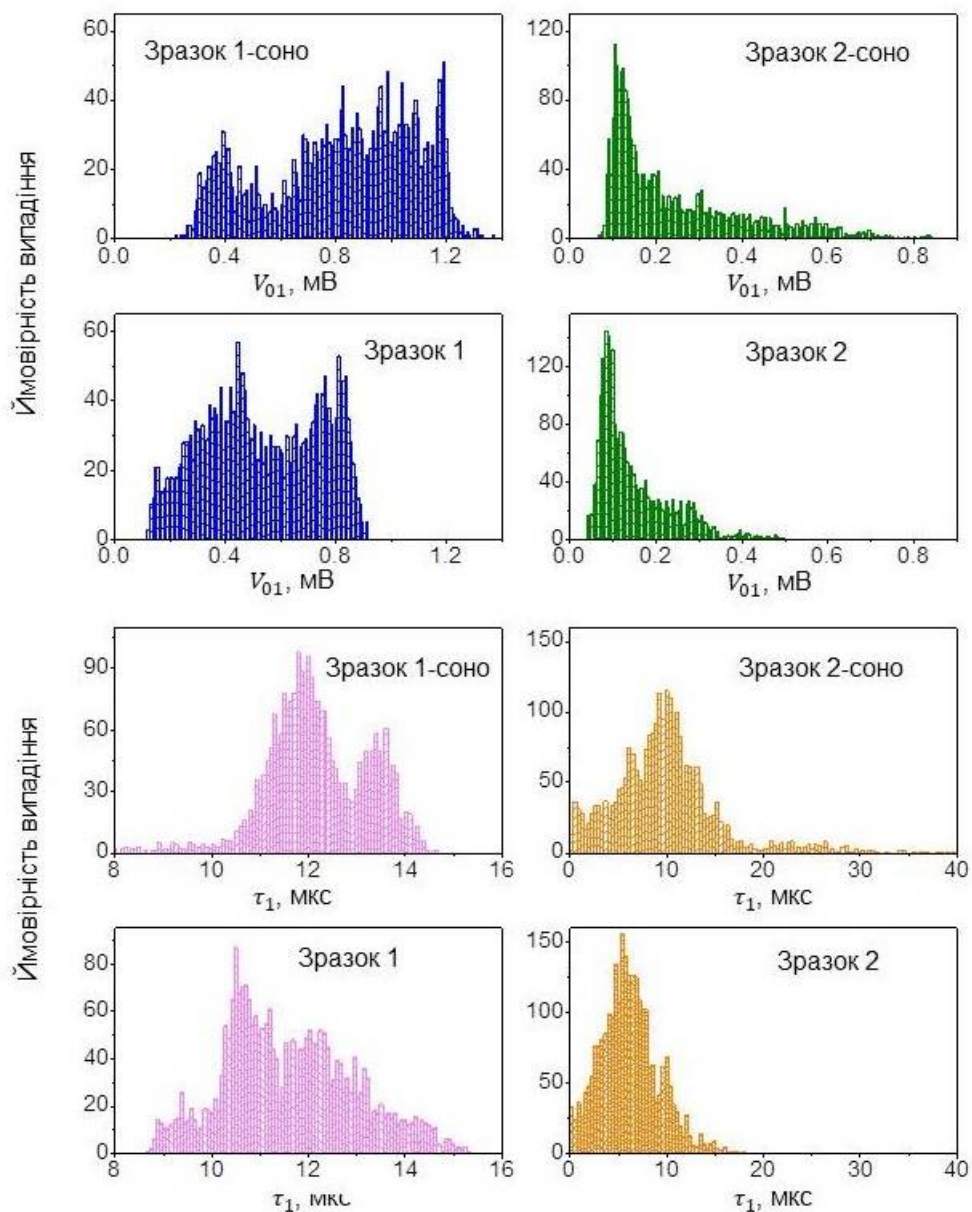


Рис. 3.1. Гістограми поверхневого розподілу амплітуди $V_{01}(0)$ (верхня половина рисунку) та ефективного часу загасання фото-ЕРС (нижня половина рисунку) у зразку 1 (ліві гістограми) та зразку 2 (праві гістограми). Розподіли, позначені „соно”, проводилися після сонохімічної обробки у хлороформі протягом 1 хв

Параметри фото-ЕРС значно покращуються після ультразвукової обробки зразків в хлороформі за рахунок його сонохімічного розкладання. Набагато довші часи загасання та збільшені (до 50%) амплітуди можуть бути реалізовані у зразках 2-соно та 1-соно, як це видно на відповідних гістограмах Рис. 3.1.

Можна припустити, що атоми вуглецю, що виділяються з молекул хлороформу під час сонохімічної дисоціації, пасивують обірвані зв'язки на поверхні кремнію. Атоми вуглецю можуть утворювати зв'язки з атомами Si, утворюючи таким чином довголанцюгові сполуки на поверхнях Si.

Висновки

1. Показано, що сигнал фото-ЕРС в кремнії може бути збільшено при сонохімічній обробці у хлороформі. Експериментально зареєстровано зростання амплітуди фото-ЕРС у Si до 50%. Цей ефект супроводжується також деяким зростанням часу релаксації фото-ЕРС після відключення освітлення.

2. Поверхня кремнію виявляє більший вплив сонохімічної обробки на амплітуду сигналу фото-ЕРС, тоді як нанесення тонкого аморфного шару на кремнієву поверхню дозволяє суттєвіше вплинути сонохімічною обробкою на час релаксації фото-ЕРС.

3. Можна припустити, що обірвані зв'язки Si, виявлені на соно-активованій поверхні, насичуються вуглеводневими сполуками, що призводить до пасивації поверхні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Сю, Х.; Зейгер, Б.В.; Суслик К.С. Сонохімічний синтез наноматеріалів. хім. соц. Рев. 2013 рік, 42, 2555–2567.
2. Надточій, А.; Коротченков, О.; Шлоссер, В. Сонохімічна модифікація шарів SiGe для фотоелектричних застосувань. фіз. Статус Соліди А 2019 рік, 216, 1900154.
3. Савкіна, Р.К.; Гудименко, А.І.; Кладко, В.П.; Корчовий, А.; Ніколенко, А.С.; Смирнов, А.; Стара, Т.; Стрельчук В.В. Кремнієва підкладка, напружена та структурована за допомогою ефекту кавітації для фотоелектричних та біомедичних застосувань. Нанорозмірна рез. 2016 рік, 11, 183.
4. Геданкен, А.; Перельштейн І. Силовий ультразвук для виробництва наноматеріалів. вПотужний ультразвук. Застосування високоінтенсивного ультразвуку; Галего-Джуárez, Graff, KF, Ред.; Woodhead Publishing: Амстердам, Нідерланди, 2015; С. 543–576.
5. 576.
6. Суслик К.С. Сонохімія. Наука 1990 рік, 247, 1439–1445.
7. Вінатору М.; Мейсон, Т. Жан-Луї Люше та інтерпретація механізмів сонохімічних реакцій. Молекули 2021 рік, 26, 755.
8. Калімлі, М.; Нас М.; Ацидерелі, Х.; Сен Ф. Сонохімічні методи та їх провідні властивості для хімічного синтезу. в Зелений сталий процес для хімічної та екологічної інженерії та науки, 1-е вид.; Асірі А.М., Канчі С. Ред.; Elsevier: Амстердам, Нідерланди, 2019; Розділ 13; С. 355–365.
9. Мейсон, Т.Дж.; Лорімер, Дж. Прикладна сонохімія: використання потужного ультразвуку в хімії та обробці; Wiley: Вайнхайм, Німеччина, 2002.