

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

На правах рукопису

**Фотое.р.с. сонохімічно оброблених поверхонь Si та SiGe**

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

**Кваліфікаційна робота бакалавра**  
студента 4 курсу  
Язикова Дмитра Вячеславовича

**Науковий керівник:**  
д. ф.-м. н., професор  
Коротченков Олег Олександрович

Робота заслухана на засіданні кафедри загальної фізики  
та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № 13 від 17 червня 2020 р.

Завідувач кафедри загальної фізики,  
док. фіз.-мат. наук, професор



Боровий М.О.

## **ВИТЯГ**

з протоколу № \_\_\_\_\_  
засідання Екзаменаційної комісії

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

Голова ЕК \_\_\_\_\_

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 р.

## АНОТАЦІЯ

**Языкoв Д.В.** Фoтoе.р.с. сoнoхiмiчнo oбрoблeних пoвepхoнь Si тa SiGe

Квaлiфiкaцiйнa рoбoтa бaкaлaврa зa нaпрямoм пiдгoтoвки Фiзикa, спeцiалiзaцiя «Фiзикa нaнoстpуктyр в мeтaлax тa кeрaмiкax». – Киiвськiй нaцioнaльнiй унiвeрситeт iмeнi Тaрaсa Шeвчeнкa, фiзичнiй фaкyльтeт, кaфeдрa зaгaльнoї фiзики. – Киiв – 2020.

**Нaуковий керiвник:** д. ф.–м. н., прoф. Кoрoтчeнкoв O.O., прoф. кaф. зaгaльнoї фiзики.

Пoкaзaнo, щo сoнoхiмiчнa oбрoбкa пoвepхнi в хлoрoфoрми ( $\text{CHCl}_3$ ) пf дихлoрмeтaн ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) мoжe знaчнo пoкpaщити фoтoeлeктричний вiдгyк пoвepхoнь Si тa SiGe. Дoслiджeння рeнтгeнiвськoї дифрaкцiї пoкaзaли, щo шap сплaвy Si – Ge yтвopює твepдi рoзчини Si в Ge (щo мiстити пpиблизнo 59 ат. % Si) тa Ge в Si (нaблизнo 90 ат. % Si). У мoнокpистaлiчнoмy Si oтpимaнo збiльшeння нa пoрядoк вeличини сигнaлy фoтo – EPС iз тpoхи зaтягнyтoю кpивoю її рeлaкcaцiї. В SiGe цe збiльшeння фoтoвiдгyкy склaдae бiля 50 %. Нa вiдмiнy вiд Si, сoнoхiмiчнa oбрoбкa пoвepхнi SiGe вeдe дo пpискopeння кoрoткoчacнoї кoмпoнeнти тa yпoвiльнeння дoвгoтpивaлoї склaдoвoї сигнaлy пoвepхнeвoї фoтo – EPС, щo oписyєтьcя пoдвiйнoю екcпoнeн–цiяльнo спaдaючoю фyнкцiєю. Oскiльки дихлoрмeтaн вистyпae в якoстi джeрeлa вyглeцy, мoжнa пpипycтити, щo звiльнeний пpи сoнoхiмiчнiй oбрoбцi вyглeць eфeктивнo пacивyє вiльнi кpeмнiєвi зв'язки. Нa нaш пoгляд, сoнoхiмiчнa oбрoбкa мae пoтeнцiял викopистaння для пacивaцiї пoвepхoнь y виpoбництвi сoнячних бaтapей нa oснoвi Si тa SiGe.

**Ключoвi слoвa:** Si, Ge, фoтo–EPС, пacивaцiя пoвepхнi, сoнoхiмiя.

## SUMMARY

**Iazykov D. V.** Photovoltage on sonochemically treated Si and SiGe surfaces. Bachelor qualification work in the direction Physics, specialization «Physics of nanostructures in metals and ceramics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of General Physics. – Kyiv – 2020.

**Research supervisor:** Dr. of Physics and Mathematics, prof. Korotchenkov O.O., prof. of Department of General Physics.

It is concluded that sonochemical surface treatments in chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) and dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), can significantly improve the photovoltaic response of Si and SiGe surfaces. X-ray diffraction studies revealed that the Si – Ge alloy layer exhibits solid solutions of Si in Ge (approximately 59 % of Si atoms) and Ge in Si (approximately 90 % of Si atoms). An order of magnitude larger photovoltaic signal, which is accompanied by slightly prolonged decay times, is observed in single crystalline Si. A 50 % increase in the photovoltaic amplitude is reproduced in SiGe. In contrast to Si, sonochemical treatment of the SiGe surface tends to speed up the short-term component and slow down the long – term component of the double – exponential surface photovoltage signal. As dichloromethane acts as a carbon source, it can be suggested that sonochemically decomposed carbon atoms can effectively passivate silicon dangling bonds. We believe this sonochemical treatment step can be used for the surface passivation in manufacturing Si – and SiGe – based solar cells.

**Key words:** Si, Ge, photovoltage, surface passivation, sonochemistry.

## ЗМІСТ

ВСТУП	2
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	3
1.1. Фото–Е.Р.С. в напівпровідниках.....	3
1.2. Вентильна фотоелектрорушійна сила. ....	7
1.3. Поверхнева фото–Е.Р.С.....	12
1.4. Пасивація поверхонь Si та SiGe.....	13
2.МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	14
2.1. Зразки.....	14
2.2. Методика вимірювання фото– Е.Р.С.....	14
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	17
IV.ВИСНОВКИ	26
V.СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	27

## ВСТУП

Протягом останнього десятиріччя спостерігається значне посилення інтересу до проблем прямого перетворення енергії Сонця в електричну енергію на основі напівпровідникових фотоперетворювачів.

Особливу увагу привертають Si/Ge структури. Кремній в деякій мірі відповідає умовам «ідеальних» напівпровідникових матеріалів. Важливими плюсами кремнію є його широке розповсюдження в світі, нетоксичність та відносна дешевизна. Ці переваги кремнію відіграють важливу роль кремнієвих фотоелементів у розвитку сонячної енергетики.

Розділення заряду біля поверхні та на внутрішніх гетеропереходах підвищує ефективність перетворення світлової енергії, тобто збільшується сигнал фотоелектричного відгуку системи. Одними із перспективних поверхонь вважаються поверхні монокристалу Si та твердого розчину Si/Ge. Дослідження таких поверхонь є актуальним для подальшого створення якісних сонячних елементів.

Метою даної роботи було виявлення впливу сонохімічної обробки поверхні Si та SiGe в хлороформі ( $\text{CHCl}_3$ ) та дихлорметан ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) на їх фотоелектричний відгук.

# 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

## 1.1. Фото–Е.Р.С. в напівпровідниках.

При освітленні напівпровідника не тільки змінюється його електропровідність, але також виникають електрорушійні сили [1]. Загальна причина виникнення фото–е.р.с, принаймні в найбільш важливих відомих випадках, полягає в дифузії фотоелектронів і фотодірок [2]. Дифундуючи від місця свого виникнення, нерівноважні носії заряду створюють спрямовані потоки, що еквівалентно появі сил не кулонівського походження, або, інакше, "сторонніх" сил.

Незважаючи на загальну картину походження, виявляється зручно говорити про різні типи фото–е.р.с. залежно від особливостей напівпровідникової структури та умов досліду. Однак спочатку зупинимось на загальній умові, яка необхідна для виникнення фото–е.р.с..

Щоб зробити міркування найбільш простими, розглянемо напівпровідник у вигляді кільця, частина якого  $a b$  освітлюється (рис. 1.1). Кільце має вузький розріз з однаковими металевими електродами  $A$  і  $B$  для вимірювання е.р.с. [3].

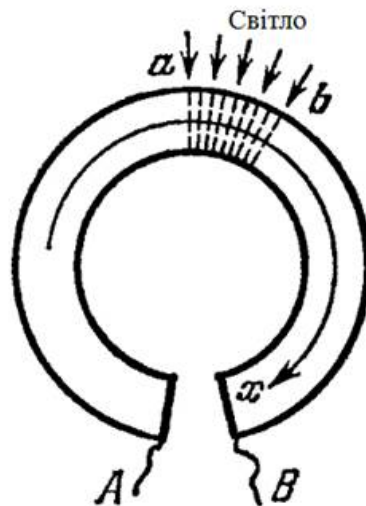


Рис. 1.1 Напівпровідник з неоднорідним освітленням.

Напівпровідник може бути неоднорідним, тобто домішки в ньому можуть бути розподілені нерівномірно по довжині кільця, і окремі його частини можуть мати різний тип провідності (електронний або дірковий). Вважаємо, що розріз зроблений в такому місці кільця, де хімічний склад напівпровідника однаковий, а концентрації нерівноважних носіїв заряду  $\delta n$  і  $\delta p$  дорівнюють нулю. За цих умов контакти не будуть давати внесок у е.р.с.. Будемо також вважати, що рухливості електронів і дірок не змінюються при освітленні. Концентрації  $\delta n$  і  $\delta p$  припустимо залежать тільки від однієї координати  $x$  (товщина кільця мала в порівнянні з довжинами дифузії дірок і електронів). Напівпровідник будемо вважати невідродженим. Тоді неважко бачити, що фото–е.р.с. в стаціонарному режимі можлива лише в тому випадку, коли світло генерує носії заряду обох знаків.

При освітленні в кільці з'явиться струми з густиною

$$j_p = \sigma_p \varphi - e D_p \frac{dp}{dx}, \quad j_n = \sigma_n \varphi + e D_n \frac{dn}{dx} \quad (1.1)$$

Повна густина струму буде

$$j = j_p + j_n = \sigma \left( \varphi + e \frac{D_p \frac{dp}{dx} - D_n \frac{dn}{dx}}{\sigma} \right), \quad (1.2)$$

де  $\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p)$  – повна електропровідність. З іншого боку, згідно закону Ома для провідника з е.р.с., можна написати

$$j = \sigma (\varphi + \varphi^*), \quad (1.3)$$

де  $\varphi^*$  – напруга поля сторонніх сил. Порівнюючи обидва вирази для  $j$ , знаходимо

$$\varphi^* = \frac{D_p \frac{dp}{dx} - D_n \frac{dn}{dx}}{\mu_n n + \mu_p p}. \quad (1.4)$$

Відзначимо, що  $\varphi^*$  збігається за величиною з полем амбіполярної дифузії, але відрізняється від нього по знаку.



Повна фото–е.р.с. в кільці, згідно загальним визначенням е.р.с., дорівнює

$$V_0 = \oint \varepsilon^* dx = \oint \frac{Dp \frac{dp}{dx} - Dn \frac{dn}{dx}}{\mu_n n + \mu_p p} dx, \quad (1.5)$$

де інтегрування проводиться вздовж усього кільця. Якщо в кільці зробити розріз в тій його частині, де вже немає нерівноважних носіїв заряду, то між кінцями А і В (рис. 1.1) появиться різниця потенціалів, що виражається формулою (1.5). Розглянемо докладніше одержаний вираз для фото–е.р.с.

### 1.1.1. Неоднорідний напівпровідник. Освітлення немає.

У цьому випадку рівноважні концентрації, описуються законами рівноважної статистики. Зокрема, для невідродженого напівпровідника

$$n_0 p_0 = n_i^2, \quad \frac{1}{p_0} \frac{dp_0}{dx} = - \frac{1}{n_0} \frac{dn_0}{dx}. \quad (1.6)$$

Крім того, для  $\mu$  і  $D$  справедливе співвідношення Ейнштейна:

$D/\mu = kT/e$ . Тому

$$D_n \frac{dn_0}{dx} - D_p \frac{dp_0}{dx} = \frac{kT}{e} (\mu_p p_0 + \mu_n n_0) \frac{1}{n_0} \frac{dn_0}{dx}, \quad (1.7)$$

і, отже, е.р.с. дорівнює

$$V_0 = \frac{kT}{e} \oint \frac{dn_0}{n_0} = 0 \quad (1.8)$$

так як під знаком інтеграла стоїть повний диференціал. Відзначимо, що в остаточній формулі випали всі індивідуальні характеристики напівпровідника ( $n_i, \mu_p$  і  $\mu_n$ ). Тому отриманий результат справедливий і для будь–якої комбінації різних напівпровідників, якщо така система знаходиться в термодинамічній рівновазі.

### 1.1.2. Неоднорідний напівпровідник. Освітлення є.

Покладемо

$$p = p_0 + \delta p, \quad n = n_0 + a\delta p, \quad \frac{dn_0}{dx} = \frac{dp_0}{dx} = 0. \quad (1.9)$$

Тут введення множника  $a$  враховує можливість прилипання носіїв на пастки.

Тоді

$$D_n \frac{dn}{dx} - D_p \frac{dp}{dx} = \frac{kT}{e} (a\mu_n - \mu_p) \frac{d(\delta p)}{dx} \quad (1.10)$$

і для е.р.с. виходить

$$V_0 = \frac{kT}{e} (a\mu_n - \mu_p) \oint \frac{d(\delta p)}{\mu_n n_0 + \mu_p p_0 + (\mu_p + a\mu_n)\delta p}. \quad (1.11)$$

Тут знову підінтегральний вираз є повний диференціал, а саме – від функції

$$\frac{\ln [\mu_n n_0 + \mu_p p_0 + (\mu_p + a\mu_n)\delta p]}{\mu_p + a\mu_n},$$

і тому знову  $V_0 = 0$ .

### 1.1.3. Неоднорідний напівпровідник. Світло збуджує тільки основний носії.

Будемо розглядати, для визначеності, напівпровідник n-типу. Тоді враховуючи співвідношення (1.6), у формулі (1.5) можна вважати

$$D_n \frac{dn}{dx} \gg D_p \frac{dp}{dx} = D_p \frac{dp_0}{dx}, \quad \mu_n n \gg \mu_p p = \mu_p p_0. \quad (1.12)$$

Тому

$$V_0 = \frac{kT}{e} \oint \frac{dn}{n} = 0, \quad (1.13)$$

так як ми знову приходимо до повного диференціалу.

Таким чином, для виникнення фото-е.р.с необхідно, щоб підінтегральний вираз у формулі (1.5) не було повним диференціалом. А для цього напівпровідник, по-перше, повинен бути неоднорідним і, по-друге,

необхідно, щоб світло створював такі носії заряду, знак яких протилежний знаку темнових носіїв заряду.

### 1.2. Вентильна фотоелектрорушійна сила.

При освітленні  $p-n$  переходу виникає фото-Е.Р.С., яка називається вентильною або бар'єрною фото-Е.Р.С. Виникнення цієї напруги зумовлене наступними процесами. На  $p-n$  переході, як відомо, виникає контактна різниця потенціалів— див. рис.1.2.а. [4].

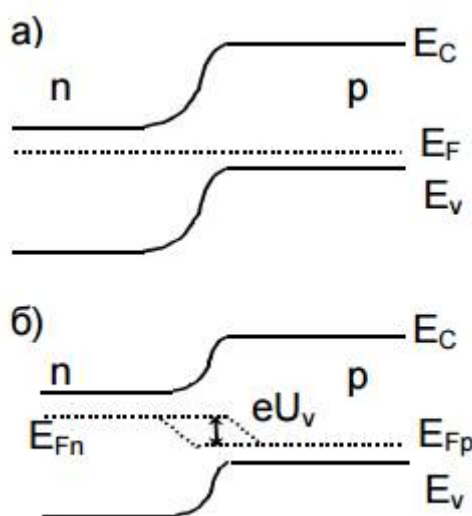


Рис. 1.2. Енергетична схема  $p-n$  переходу в умовах термодинамічної рівноваги (а) і при освітленні (б) зразку.

Існування потенціального бар'єра зумовлене електричним полем, що виникає в результаті дифузії носіїв заряду через перехід. Якщо тепер ,освітити одну з областей переходу (для визначеності—електронну), то під дією світла будуть генеруватися електронно—діркові пари. У тому випадку, коли відстань від місця виникнення пар до

переходу менша за дифузійну довжину, пари продифундують до переходу. При цьому дірки внаслідок дії контактного поля перейдуть у р-область, а електрони, для яких існує потенціальний бар'єр, залишаться в n-області. Тобто відбудеться розподілення зарядів – діркова область набуде додатного заряду відносно електронної. Як наслідок, енергетичні рівні електронів в р-області знижуються (рис.1.2.б.). Це приведе до появи додаткових складових електричного поля та різниці потенціалів на переході.

### 1.3. Поверхнева фото–Е.Р.С.

Особливим випадком вентильної фото–Е.Р.С. є так звана поверхнева фото–е.р.с.. Вона виникає внаслідок існування поблизу поверхні потенційного бар'єру, викликаного поверхневими рівнями. При генерації світлом електронно–діркових пар поблизу поверхні, електрони і дірки розділяються в полі р–n переходу, тому заряд поверхні змінюється. Тому при освітленні з'являється додаткова різниця потенціалів між поверхнею і об'ємом.

Знак цієї різниці потенціалів залежить від знака поверхневого потенціалу до освітлення. Якщо  $Y_s < 0$  (у поверхні зони викривлені вгору), то фотодірки будуть рухатися до поверхні, а фотоелектрони – від поверхні і потенціал поверхні буде збільшуватися. Якщо  $Y_s > 0$ , то при освітленні потенціал поверхні буде зменшуватися. В обох випадках вигин енергетичних зон у поверхні при освітленні зменшується [5].

Ця різниця потенціалів може бути зареєстрована як поверхнева фотоелектрична напруга  $U_{sp}$ .

Фотогенерація нерівноважних носіїв заряду спричинює зменшення поверхневого електростатичного потенціалу порівняно з його термодинамічною рівноважним значенням – див рис. 1.3.

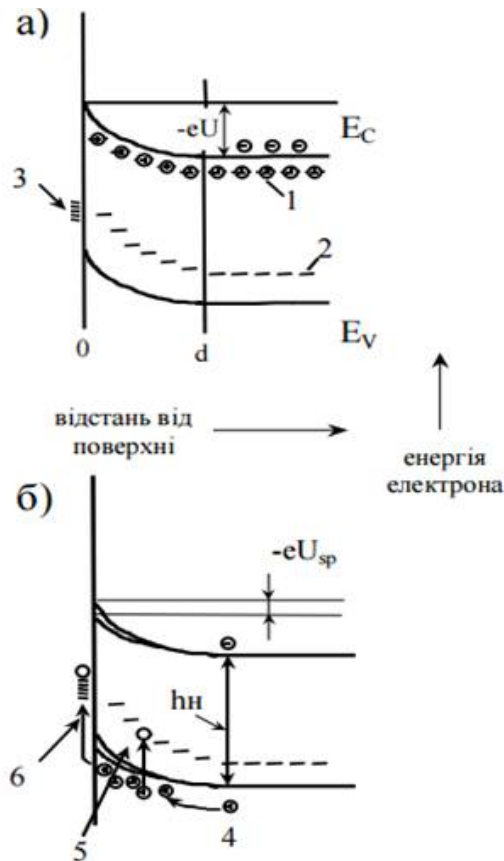


Рис. 1.3. Діаграма енергетичних зон в при поверхневій області (випадок шару збіднення) для напівпровідника  $n$ -типу. а) в темряві; б) при освітленні. 1– мілкі донори; 2–глибокі рівні; 3 – поверхневі стани; 4 – накопичення нерівноважних носіїв; 5– захоплення поверхневими рівнями; 6– захоплення глибокими рівнями.

Ця зміна зумовлена в основному двома причинами: по–перше, з просторовим перерозподілом об’ємного заряду у приповерхневій області, а по–друге – із захопленням носіїв поверхневими та при поверхневими станами. За низького рівня фотозбудження величина поверхневої фото–е.р.с. прямо пропорційна надлишковій концентрації неосновних носіїв на освітленій поверхні зразка.

#### 1.4. Пасивація поверхонь Si та SiGe

Різноманітні техніки пасивації кремнієвих пластин є особливо затребуваними в, наприклад, технологіях сонячної енергії. В даний час, найпоширеніший спосіб пасивації – це нанесення тонкого шару

відповідного речовини – фізична хімія плівки, на поверхню пластини. Стану інтерфейсу виникають через дефекти обірваних зв'язків кремнію в тонкому епітаксимальному шарі товщиною в кілька Å над поверхнею кремнієвої пластини. Ці обірвані зв'язки утворюють кілька рівнів пасток в забороненій зоні, що призводить до рекомбінаційним втрат неосновних носіїв з різними можливостями. [6]

В силу всезростаючого часу працездатності кристалічних кремнієвих пластин, рекомбінація на поверхнях елементів і на місцях їх контактів стає їх фундаментальною обмеженістю. [7]

У дослідженні (5), було досягнуто формування багаточастикових структур графіту навколо кремнієвих матриць за допомогою ультразвукової обробки кремнієвих наноточок / нанопроволок в різних органічних рідинах. Так, процес був визнаний найбільш ефективним при використанні коротких галоген-заміщених вуглеводнів, таких як  $\text{CHCl}_3$  та  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

У дослідженнях методів полірування поверхні кремнію в рідкій хімічній реакції [8], було показано, що відповідний розчин  $\text{HNO}_3$  –  $\text{HF}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  може зменшити шорсткість поверхні, і, в свою чергу, зменшити вплив поверхневих дефектів. Цей метод полірування дозволяє краще пасивувати поверхню, але також збільшує відбивну здатність. У регулюванні розподілу пасивація-відображення головну роль грає час полірування. Найважливіша тут завдання – визначити оптимум між ефектом пасивації і улавливанням світла. Оптимум був визначений приблизно в 1000 с, коли пірамідоподібна поверхню кремнію початку вигладжують і мінімальний час життя неосновних носіїв піднялося до максимальної позначки в 223 нс. При далі обробці, починали з'являтися структурні дефекти, так само сильно зростала відображає здатність, а час життя неосновних носіїв різко падав до 116 нс.

Наносекундною опромінення кремнієвого зразка, поміщеного в хлороформ, дає результат у вигляді утворення стабільної колоїдної суспензії

коричневого кольору. Результати роботи (4) показують, що при розкладанні молекул хлороформу поблизу великих наночастинок кремнію, формуються багаточастинкові наноструктури графіту. Відбувається це внаслідок утворення радикалів  $\text{CH}$  і їх взаємодії з вуглеводневими полімерами, що утворилися в якості проміжного продукту, а потім з графітовими структурами. Так само, це може відбуватися через гідрування поверхні наночастинок кремнію воднем, що виділяється внаслідок термічного розкладання  $\text{CHCl}_3$ , з подальшим фотохімічним розщепленням зв'язку  $\text{Si-H}$  при висвітленні світловими імпульсами 355 нм і взаємодією утворилися обірваних зв'язків  $\text{Si}$  з продуктами термічного розкладання хлороформу.

Ключовим моментом в застосуванні германію так само є формування фізична хімія. Як напівпровідник, він імовірно краще кремнію, в силу своїх властивостей з перенесення заряду – рухливість електронів і дірок в германії більш ніж в два рази вище, ніж в кремнії. З іншого боку, природний оксид кремнію  $\text{SiO}_2$  є стабільним, на відміну від  $\text{GeO}_2$ , який розчиняється у воді. Напівпровідникові прилади на основі сплавів кремнію з германієм вже виробляються і комерціалізуються.

Уже тривало і рівномірно вивчаються нові шляхи пасивації германію. В основному, це жідкохімічні союзи  $\text{H-}$ ,  $\text{Cl-}$ ,  $\text{S-}$  і алкільних закінчень  $\text{Ge}$  (100) і  $\text{Ge}$  (111). У роботі (8) було проведено дослідження стабільності даних спілок в навколишньому середовищі. Було показано за вимірюваннями XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) і SHG (Second Harmonic Generation), що  $\text{Ge}$  з кінцевими  $\text{H-}$  і  $\text{Cl-}$  групами піддаються окисленню на повітрі протягом хвилин, причому  $\text{H-Ge}$  менш стабільний в навколишньому середовищі, ніж  $\text{Cl-Ge}$  (1 + 1 1). SHG-RA (SHG Rotational Anisotropy) надає інформацію про структурні і локальні зв'язки на прихованому інтерфейсі (7). На довжині хвилі 800 нм, воно показало індиферентність по відношенню до хімічних модифікацій поверхні германію.

Це пояснюється нестабільністю Н- і Сl- закінчень. Алкільні і S-закінчення показали себе значно стабільнішими проти окислення.

Хоча Ge, як і Si, є елементом IV групи, швидкість їх травлення може значно відрізнятись один від одного. В окислювальних розчинах Si утворює тонкий (1-1,2 нм) шар пасивуючого оксиду ( $\text{SiO}_2$ ), наприклад, в озонованій воді ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). В не містять HF розчинах швидкість травлення Si потім обмежується  $\text{SiO}_2$ . З іншого боку,  $\text{GeO}_2$  розчинний у воді, тому при окисленні Ge і травленні  $\text{GeO}_2$ , відбувається чисте травлення германію. Таким чином, в розчині, подібному тому, коли Si просто утворює пасивуючий шар, Ge може труктись зі швидкістю 4 нм / хв. Крім того, Ge може труктись в гарячій воді,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , HCl:  $\text{H}_2\text{O}_2$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$ , на відміну від Si. Нарешті, рішення, безпечні для обробки кремнію, не завжди безпечні для Ge.

Кавітація - це фізичне явище, що складається у виникненні в рідині дуже маленьких вакуумних бульбашок (не видимих неозброєним оком), заповнених до певної міри паром, газом або їх сумішшю, які вибухають при певних умовах. Цей вибух вивільняє енергію, яка видаляє забруднення з поверхні, що очищається, об'єкта (9-10). У роботі (9) було спостережено, що зміст в рідині (використовувалася вода) кисню, безпосередньо впливає на потужність кавітації. Було показано, що найбільш простий і зручний спосіб зниження вмісту розчиненого газу приблизно на одну третину - це додавання дуже невеликої кількості речовини, що фіксує кисень, наприклад,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Найчастіше, ультразвукові коливання використовуються для кавітаційної очистки поверхонь матеріалів. У цій роботі, сонохімічеський метод також застосовувався для хімічного впливу на поверхню зразка заради забезпечення кращої пасивації.

Новизна даної роботи полягає в застосуванні сонохімічеського методу для пасивації поверхонь Si та SiGe, при прибраному з них шарі оксиду. Як видно, розробка нових методів пасивації кремнієвих пластин приділяється



велика увага. Дослідження сонохімічного методу пасивації поверхонь Si та SiGe при убраній з них шарі оксидів є метою даної роботи.

## 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Зразки

Структура образцов, их морфология и химический состав были определены с помощью XRD-метода (X-Ray Diffraction). Образцы имели прямоугольную форму, с поперечными размерами 10\*10 мм, и толщиной в 300 мкм. Образцы с исследуемой поверхностью кремния были изготовлены из стандартной пластины монокристаллического кремния (с-Si), ориентированной (100). Образцы со слоем SiGe выращивали на подкладке.

Для снятия слоя оксида SiO<sub>2</sub> с поверхности образца, использовался 40% раствор плавиковой кислоты HF; где он травился в течении 3х минут. Затем, образец высушивался в потоке аргона, в чьей атмосфере он хранился вплоть до сонохимической обработки во избежание формирования оксидного слоя.

Наконец, образец помещался в сонохимический реактор, где он кавитировался в течении определённого времени. После этого, он снова промывался аргоном, помещался в ячейку и снимались замеры. Проводилось это несколько раз: один – без сонохимической обработки вообще, а затем поочередно, с пребыванием в реакторе с одинаковыми интервалами.

### 2.2.Методика вимірювання фото-Е.Р.С.

Для реєстрації поверхневої фото-Е.Р.С. користувався безконтактний конденсаторний метод. Для цього до тильної поверхні зразка робиться омичний контакт, а до освітлюваної поверхні зразка через шар діелектрика притискається плоский, прозорий для світла електрод. Таким чином, поверхня зразка та прозорий електрод створюють обкладинки плоского конденсатора. При періодичному освітленні поверхні зразка через прозорий електрод, ці обкладинки будуть періодично перезаряджатися завдяки періодичній зміні потенціалу поверхні зразка. Якщо між прозорим електродом та бічним омичним контактом до зразка ввімкнути великий опір R, через нього буде протікати струм, величина якого прямо пропорційна

індукованій освітленням зміні різниці потенціалів між поверхнею та об'ємом зразка. В експерименті реєструються величина змінної напруги на опорі R, яку називають конденсаторною фото–Е.Р.С. Таким чином, величина конденсаторної фото–Е.Р.С. прямо пропорційна величині поверхневої фото–е.р.с..

Експериментальна схема вимірювання поверхневої фото–Е.Р.С., яка використовується в даній роботі, наведена на рис. 2.1.

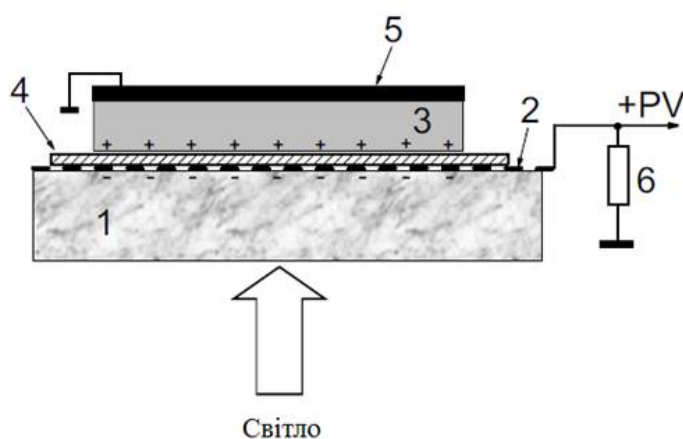


Рис. 2.1. Схема вимірювання поверхневої фото–Е.Р.С. 1– прозора кварцова пластина, 2–металева сітка в якості електрода, 3–зразок, 4– ізоляційної плівки слюди товщиною 20 мкм , 5–Al електрод, 6– вихідний опір.

Товста плоско паралельна кварцова пластина 1 і розміщена на її поверхні плоска металічна сітка 2 утворюють напівпрозорий електрод. Досліджуваний зразок 3 через слюдяну пластинку 4 товщиною 20 мкм притискається робочою поверхнею до даного напівпрозорого електрода. До тильної поверхні зразка притискається масивна металічна пластинка 5, яка слугує другим електродом. Між електродами приєднано резистор 6, з виводів якого сигнал через високоомний буферний підсилювач подається на вхід синхронного детектора. Опорний сигнал з частотою модуляції світла подається на синхронний підсилювач в фазі з реєструємим сигналом фото–Е.Р.С.

Емпіричним шляхом було визначено діод із потрібною довжиною хвилі (OSSV53E1A). Найбільше значення поверхневої фото-Е.Р.С. було зареєстровано при освітленні зразка світлом з довжиною хвилі 405 нм. Довжина сигналу складала 5 мкс.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Рентгенівські дифракційні дослідження, проведені на не монохроматизованому  $\text{Cu}_\alpha$  випромінюванні, підтверджують, що орієнтація підкладки Si є (100). Дослідження в інтервалі кутів дифракції  $(2\theta)=25\text{--}100^\circ$  ніяких дифракційних максимумів, крім дифракційного максимуму (400) кремнію, не виявляють. На рис. 3.1. зображено фрагмент дифрактограми в околі кутів  $(2\theta)=67\text{--}72^\circ$ , де чітко видно досить інтенсивний дублет, що належить цьому дифракційному максимуму Si. Походження такого дублету обумовлено наявністю в характеристичному спектрі  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$  складових з довжинами хвиль  $\lambda_1=0,15405$  нм та  $\lambda_2=0,15443$  нм, відповідно.

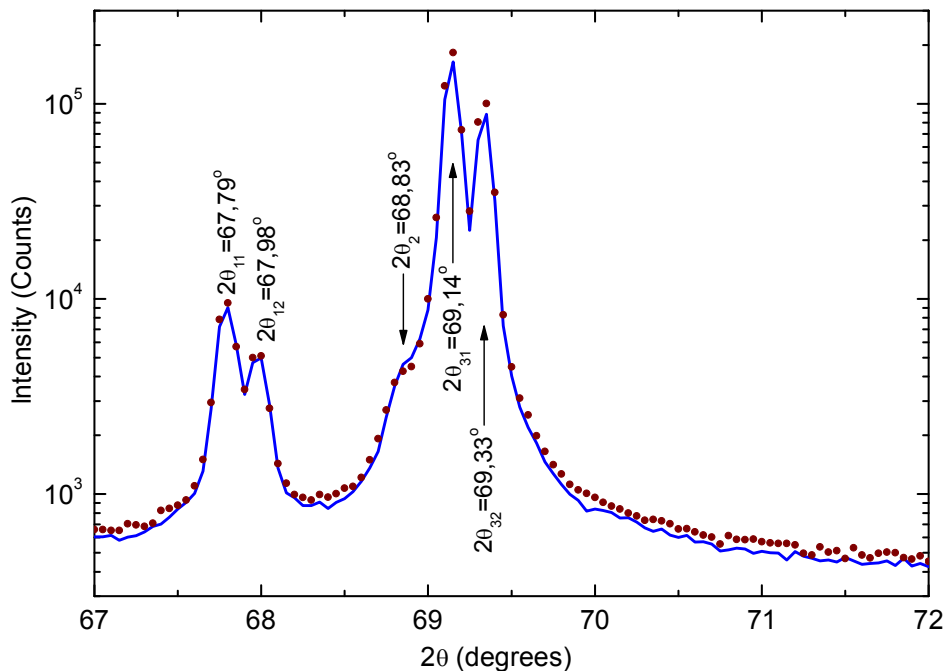


Рис. 3.1. Рентгенівська дифрактограма в околі найбільш інтенсивних ліній для плівок SiGe, вирощених на поверхні Si до (лінія) та після (точки) сонохімічної обробки.

Визначений за положенням складових цього дифракційного максимуму параметр комірки Si складає  $a=0,54299$  нм, що лише на  $8 \cdot 10^{-5}$  нм відрізняється від табличного значення параметру комірки кремнію ( $a=0,54307$  нм). Такі відмінності узгоджуються як з експериментальними

похибками при визначенні положенні, так і можуть бути обумовлені впливом легувальних добавок.

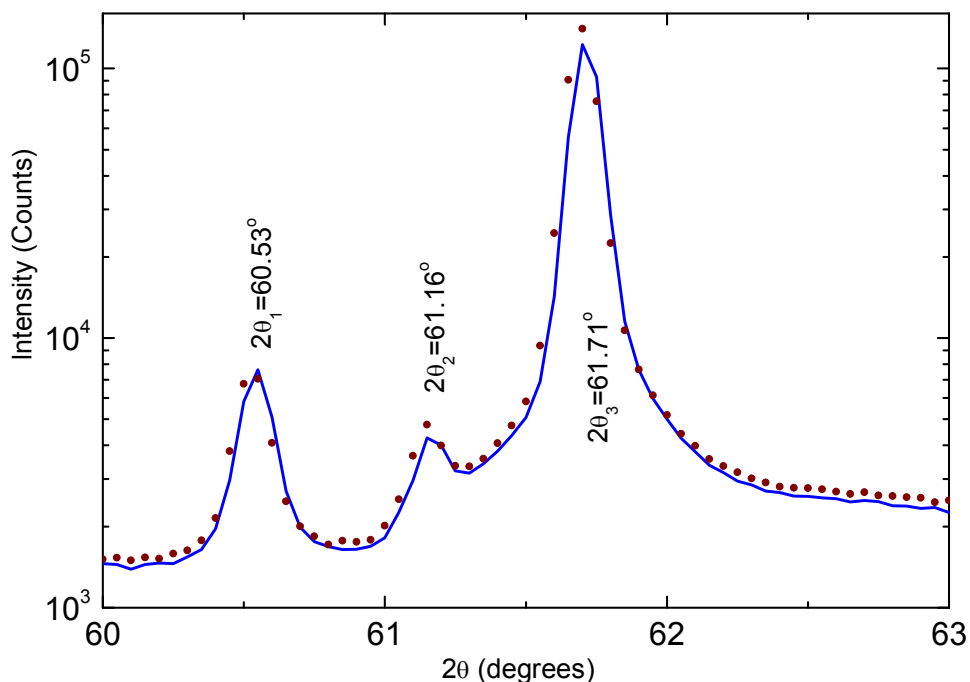


Рис. 3.2. Рентгенівська дифрактограма в околі найбільш інтенсивних ліній для плівок SiGe, вирощених на поверхні Si до (лінія) та після (точки) сонохімічної обробки, зареєстрована із монохроматичним  $\beta$ -випромінюванням.

На цьому ж фрагменті видно ще один дублет, значно меншої інтенсивності (майже на два порядку), та "наплив" біля основи дифракційного максимуму (400)Si, який можна розглядати наслідком накладання ще одного дублету на інтенсивний максимум від підкладки. Підтвердження такої структури (наявність трьох окремих максимумів) досить добре видно на "природно" монохроматизованому  $\beta$  випромінюванні (для Cu  $\lambda_{\beta}=0,13922$  нм), що завжди наявне в характеристичному спектрі елементів. Фрагмент дифракційної картини, що виникає в околі максимуму (400)Si, що виникає в цьому випромінюванні, зображено на рис. 3.2. Як видно, в цьому випадку досить чітко видно наявність трьох дифракційних

максимумів з відносними інтенсивностями, що узгоджуються з відносними інтенсивностями  $\alpha$ -складових.

Отже, поряд з чітким дифракційним максимумом монокристалічного Si, два інших максимуми виникають від плівки Ge. В припущенні, що порядок дифракційних піків від плівки є такими ж, як і від Si (тобто (400)), параметри структур плівки за оцінками складають  $a_1=0,55247$  нм та  $a_2=0,54531$  нм.

Значення  $a_1=0,55247$  нм є меншим значення, ніж параметр комірки Ge ( $a_{Ge}=0,56576$  нм), а значення  $a_2=0,54531$  нм лише дещо більше за значення параметру комірки Si ( $a_{Si}=0,54307$  нм). Зваживши на те, що система Si–Ge утворює ряд неперервних твердих розчинів у всьому концентраційному інтервалі можна припустити, що структура з параметром  $a_1$  є твердим розчином Si в Ge, а структура з параметром  $a_2$  – твердий розчин Ge в Si.

Оскільки за даними авторів [12] зміна параметрів комірки в системі Si–Ge може бути наближено описана правилом Вегарда (незначними відхиленнями будемо нехтувати), можна провести оцінки компонентів: структура з параметром  $a_1$  повинна містити приблизно 59 ат.% Si, а структура з параметром  $a_2$  повинна містити наближено 90 ат.% Si.

Із рис. 3.1 та 3.2 випливає, що після ультразвукової обробки положення дифракційних максимумів та їх відносні інтенсивності залишаються практично тими ж. Ті незначні відмінності, зокрема не значний зсув всіх максимумів на величину кроку сканування, може бути віднесений на рахунок незначної розорієнтації зразка при зміні його положення при повторному кріпленні після ультразвукової обробки. Потрібно відмітити, контрольний зразок, що не відкріплювався з тримача, дає однаковий результат при повторних дифракційних дослідженнях.

Відомо, що в загальному випадку сигнал фото–Е.Р.С. визначається складом та концентрацією дефектів поверхні напівпровідників електрично

активної форми. Можна очікувати, що після травлення та сонохімічної обробки зразків склад та концентрація електрично активних дефектів можуть значно змінитися. Отже, фото–Е.Р.С. також повинна суттєво змінитися.

У цій роботі після кожного етапу обробки зразка вимірювали криві спаду фото–Е.Р.С.. У кожному випадку час спаду ФОТО–Е.Р.С. та значення амплітуди сигналу фото–Е.Р.С. зазнають значних змін.

Як було сказано вище, перед кожним етапом сонохімічної обробки поверхні зразки протруювали в 40% розчині HF. Щоб бути впевненим, що така обробка постійно забезпечує однаковий стан поверхні, ми перевірили криві загасання фото–Е.Р.С. у зразках Si та SiGe/Si, які кілька разів циклічно протравлювались у 40% розчині HF. Ці вимірювання показали, що криві спаду фото–Е.Р.С., виміряні після кожного етапу травлення, відтворювалися з високою точністю.

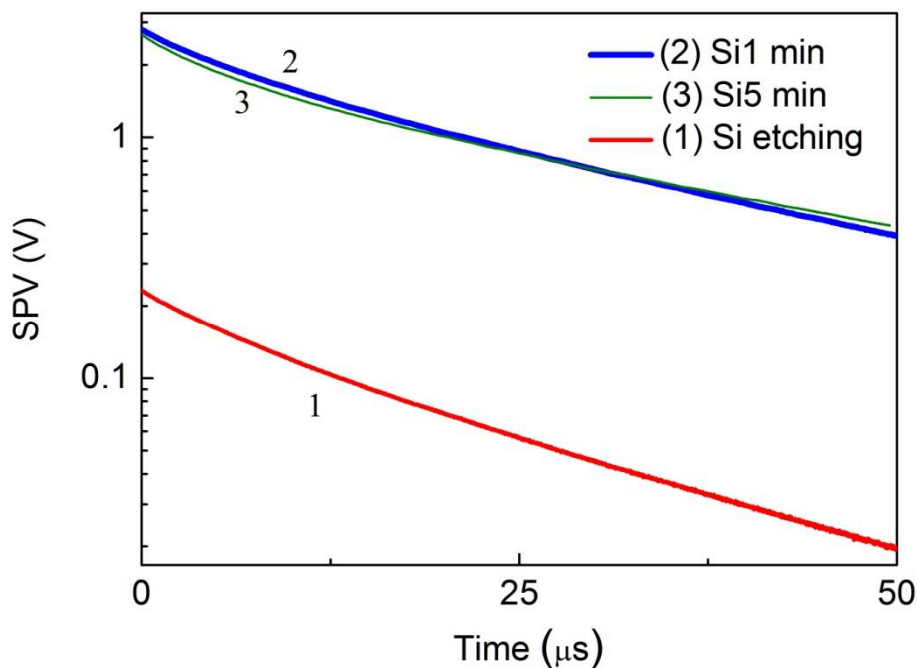


Рис. 3.3. Загасання фото–Е.Р.С. від поверхні Si, протравленої в HF (1) та сонохімічно обробленої в дихлорметані протягом 1,5 хв. (2) та 5 хв. (3).

Криві спаду фото–Е.Р.С., узяті з поверхні монокристалічного Si, показані на рис. 3.3. Тут крива 1 відповідає зразку монокристалічного Si, поверхня



якого травилася лише в 40% розчині HF протягом 5 хв. Однак, якщо поверхня зразка піддалася наступній сонохімічній обробці дихлорметаном протягом 1 хв (крива 2), амплітуда сигналу фото–Е.Р.С. значно збільшується. У той же час збільшення тривалості сонохімічної обробки в дихлорметані до 5 хв призводить до однакових змін амплітуди сигналу фото–Е.Р.С. (крива 3).

Експериментальні криві були апроксимовані до двох зменшувальних експонент як:

$$U_{pv} = A_1 \cdot \exp(-t/t_1) + A_2 \cdot \exp(-t/t_2) + U_0. \quad (3.1)$$

Отримані в результаті параметри наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Апроксимаційні параметри у рівнянні (3.1) до кривих 1–3 на рис. 3.3.

	1) Si, травлений HF	2) Si, УЗ-обробка 1,5 хв.	3) Si, УЗ-обробка 5 хв.
$t_1, \mu s$	23,37	28,92	27,02
$t_2, \mu s$	6,29	6,32	4,5
$U, V$	0,23	2,8	2,66

Аналіз отриманих даних показує, що сонохімічна обробка в дихлорметані протягом 1 хв і викликає збільшення значення амплітуди сигналу фото–Е.Р.С. більш ніж в 10 разів, що супроводжується деяким уповільненням кривих загасання фото–Е.Р.С. Під ультразвукової обробки протягом 5 хв. цей ефект залишається майже тим самим, з невеликим зменшенням амплітуди фото–Е.Р.С. та часу її релаксації.

На рис. 3.4 показані криві спаду сигналу фото–Е.Р.С., зняті з поверхні шару SiGe. Аналогічно рис. 3.3, крива 1 показує кінетику сигналу фото–Е.Р.С. у зразку з шаром SiGe, протравленого лише 40% розчином HF протягом 5 хв. На відміну від монокристалічного Si, подальша сонохімічна обробка поверхні цього зразка дихлорметаном протягом 1,5 хв (крива 2) призводить лише до незначної зміни амплітуди сигналу фото–Е.Р.С. Зі

збільшенням тривалості сонохімічної обробки в дихлорометані до 5 хв (крива 3) амплітуда сигналу фото–Е.Р.С. взагалі не змінюється.

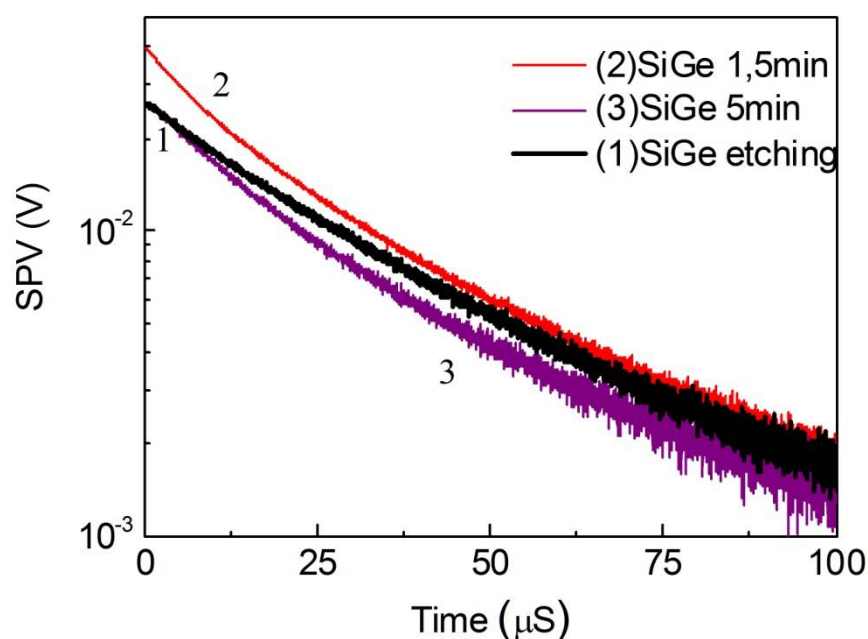


Рис. 3.4. Загасання фото–Е.Р.С. від поверхні SiGe, протравленої в HF (1) та сонохімічно обробленої в дихлорометані протягом 1,5 хв. (2) та 5 хв. (3).

Криві спаду для цього зразка також були апроксимовані рівнянням (3.1). Отримані апроксимаційні параметри наведені в таблиці 2. На відміну від монокристалічного Si, сонохімічна обробка у зразку з шаром SiGe протягом 1,5 хв та протягом 5 хв прискорює короткочасну компоненту  $t_2$  і сповільнює довготривалу складову  $t_1$  сигналу фото–Е.Р.С.

	1) SiGe травлений HF	2) SiGe УЗ-обробка 1,5 хв.	3) SiGe УЗ-обробка 5 хв.
$t_1, \mu\text{s}$	27,32783	30,60176	43,73953
$t_2, \mu\text{s}$	27,32757	8,13618	14,87734
U, V	0,02632	0,03982	0,02589

Дані рис. 3.3 та 3.4 можна пояснити наступним чином. Як було сказано вище, швидкості пасивації для поверхонь Ge та Si досить сильно відрізняються одна від одної. Як наслідок, отриманий сигнал фото–Е.Р.С. у зразках Si та SiGe проявляє різну поведінку при обробці дихлорометаном.

Дихлорметан з бульбашками всередині, що утворюються сонофікацією, діє як поверхневий травник та як джерело додаткового вуглецю. Це запускає процес утворення зв'язків Si-C на поверхні Si та SiGe. Отже, можна припустити, що атоми вуглецю, що вивільняються з молекул дихлорметану під час сонохімічної дисоціації, пасивують лише зв'язуючі кремнієві зв'язки. При цьому поверхня SiGe залишається набагато менш пасивованою під час сонохімічної обробки, що й виявляється у менших змінах сигналу фото-Е.Р.С. для SiGe (рис. 3.4) у порівнянні з даними для Si (рис. 3.3).

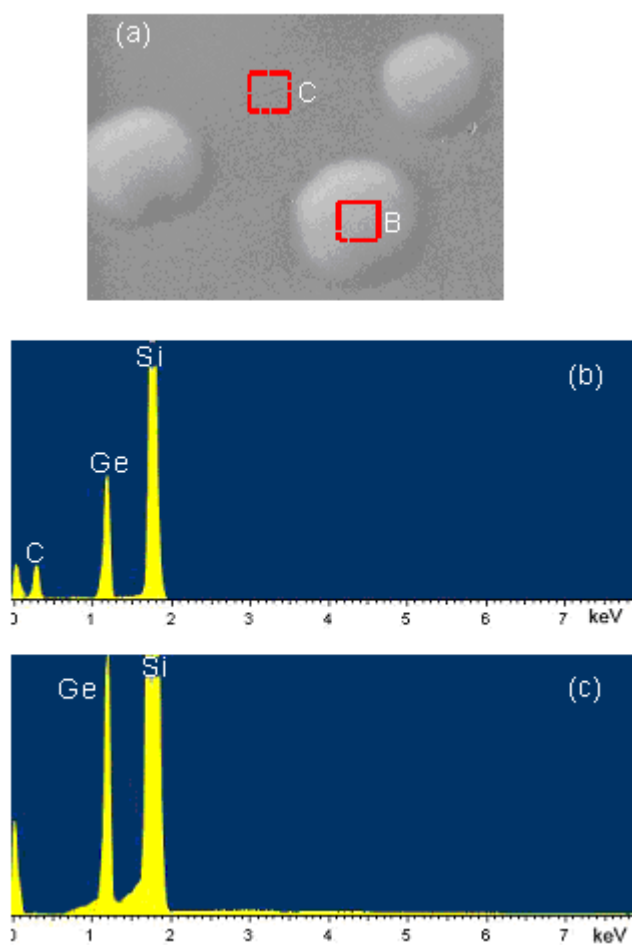


Рис. 3.5. (a) SEM зображення ділянки поверхні SiGe із наростами на ній, утвореними при сонохімічній обробці поверхні (горизонтальний розмір зображення – 100 мкм); (b) і (c) – спектри EDX, зняті з ділянок поверхні B і C, позначених на (a).

Перевірка цього припущення здійснювалась з використанням методів скануючої електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX). Результати показано на рис. 3.5.

Дані свідчать що сонохімічна обробка поверхні веде до утворення скупчень мікронних розмірів на поверхні (світлі ділянки на рис. 3.5(a)). Спектр EDX, знятий в області цих скупчень (B на рис. 3.5(a)), демонструє наявність лінії карбону (C) – спектр (b) на рис. 3.5. Ця лінія відсутня у спектрі EDX (c), знятому з ділянки C поверхні на рис. 3.5(a), за межами цих скупчень.

Спираючись на ці дані, можна запропонувати модель пасивації поверхні Si та SiGe – рис. 3.6. При екстремальних температурі та тиску всередині кавітаційної бульбашки зв'язки Si–H на поверхні руйнуються, формуючи реакційно активні обірвані зв'язки Si– та Ge–, як вказано на рис. 3.6(a).

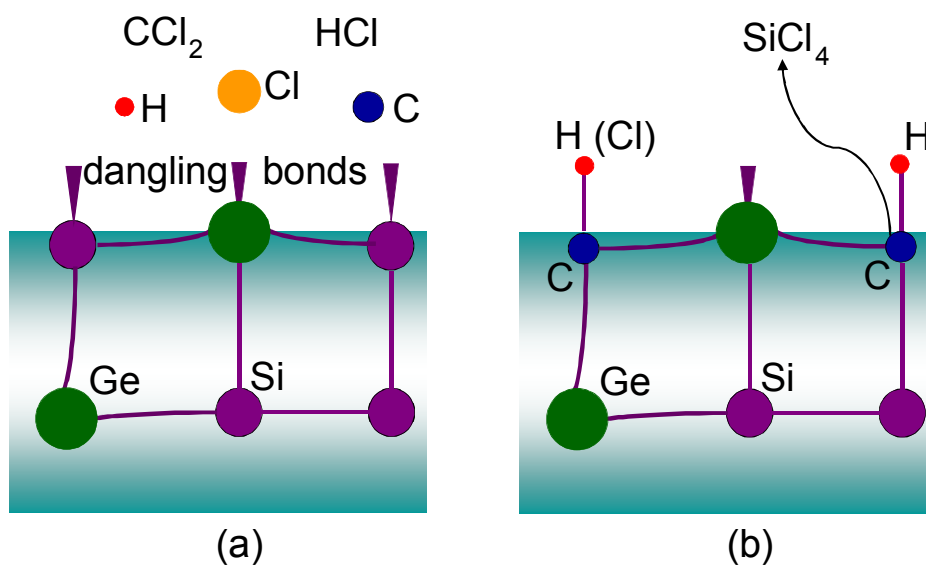


Рис. 3.6. Запропонована схема пасивації поверхні SiGe, що використовує похідні розчину дихлорметану (H, Cl, C,  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ) для заміщення поверхневих атомів Si карбоном (C) та насичення обірваних зв'язків на поверхні.

Ці обірвані зв'язки швидко реагують з активованими молекулами з дихлорметану, які теж зображено на рис. 3.6(a). Таким чином, після того, як  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  зруйнувався в околиці кавітаційної бульбашки, атоми молекулярного гідрокарбону та атоми хлору залишаються на поверхні Si чи SiGe, як вказано на рис. 3.6(b). Частина поверхневих атомів Si здатна видалитись з поверхні завдяки присутнім додатковим атомам карбону, звільненим з дихлорметану (хвиляста стрілка на рис. 3.6(b)). По мірі звільнення атомів Si з поверхні більшість атомів карбону біля поверхні утворює зв'язки Si-C і обірвані карбонові зв'язки, які згодом насичуються атомами H та Cl. Деякі з них можуть зустріти карбон-місткі молекули, формуючи зв'язки Si-C. Пасивація воднем атомів Ge також може відбуватися, що, однак, не показано на рис. 3.6(b).

## ВИСНОВКИ

У даній роботі показано, що карбон-місткий реакційноздатний поверхневий травник, дихлорметан ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), використаний у сонохімічному реакторі, може ефективно впливати на величину поверхневої фото-Е.Р.С. в зразках Si та SiGe.

1. У монокристалічному Si отримано збільшення на порядок величини сигналу фото-Е.Р.С. із тріхи затягнутою кривою її релаксації.
2. В шарі SiGe це збільшення фотовідгуку складає біля 50 %. На відміну від Si, сонохімічна обробка поверхні SiGe веде до прискорення короткочасної компоненти та уповільнення довготривалої складової сигналу поверхневої фото - ЕРС, що описується подвійною експоненціально спадаючою функцією.
3. Оскільки дихлорметан виступає в якості джерела вуглецю, можна припустити, що звільнений при сонохімічній обробці вуглець ефективно пасивує вільні кремнієві зв'язки. На наш погляд, сонохімічна обробка має потенціал використання для пасивації поверхонь у виробництві сонячних батарей на основі Si та SiGe.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ржанов А.В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971.
2. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. – М.: Наука, 1963. – 495 с.
3. Бонч–Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977 – 688 с.
4. Костильов В. П., Саченко А. В., Соколовський І. О. Вплив системи поверхневих центрів на ефективну швидкість поверхневої рекомбінації та на параметри кремнієвих сонячних елементів // Український фізичний журнал. – 2013. – Том 58, N 4. – С. 363–371
5. Пека Г.П., Стріха В.І. Поверхневі та контактні явища у напівпровідниках. – К.: Либідь, 1992. – 235 с.
6. J. Schmidt, M. Kerr, and A. Cuevas, *Semicond. Sci. Technol.* **16**, 164 (2001).
7. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: Present and future Jan Schmidt, Robby Peibsta, Rolf Brendel
8. M.A. Khan, R. Sato, K. Sawano, P. Sichanugrist, A. Lukianov, Y. Ishikawa, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018, 51, 185107.
9. J.P. Seif, D. Menda, A. Descoeurdes, L. Barraud, O. Özdemir, C. Ballif, S. De Wolf, *J. Appl. Phys.* 2016, 120, 054501.
10. B. Niemczewski, Observations of water cavitation intensity under practical ultrasonic cleaning conditions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(1), 13–18.
11. R.T. Knapp, J.W. Daily, F.G. Hammitt, *Cavitation*, Mc Graw–Hill Book Company, New York, 1970.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т. 2 (ред. Н.П. Лякишева) (Москва: Машиностроение: 1997).