

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

На правах рукопису

**Стимульована ультразвуком пасивація поверхні кремнію  
В органічних розчинниках**

**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  
Заболотнього Івана Валерійовича

**Науковий керівник:**  
канд. фіз.-мат. наук., доцент  
Подольян Артем Олександрович

Робота заслухана на засіданні кафедри загальної фізики та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № 12 від 11 червня 2021 р.

Завідувач кафедри



проф. Боровий М.О.

**Київ – 2021**

## **ВИТЯГ**

з протоколу № \_\_\_\_\_

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент Заболотній Іван виконав та захистив  
кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою « \_\_\_\_\_ »

Голова ЕК \_\_\_\_\_

«16» червня 2021 р.

## АНОТАЦІЯ

### **Заболотній І.В. Стимульована ультразвуком пасивація поверхні кремнію в органічних розчинниках.**

*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, 2021.*

**Науковий керівник:** кандидат фіз.-мат. наук, доцент Подолян А.О.

В роботі поверхні кремнію було оброблено декількома методами: хімічна обробка в метиловому спирті, хімічна обробка в 40% розчині фториду амонію в метиловому спирті, сонохімічна обробка в 40% розчині фториду амонію в метиловому спирті на частоті 28 кГц, сонохімічна обробка в 40% розчині фториду амонію в метиловому спирті на частоті 400 кГц.

Було проаналізовано яка обробка викликає найбільший ефект сповільнення швидкості загасання і зростання амплітуди сигналу поверхневої фото-ЕРС. Було виявлено що найбільш ефективною є сонохімічна обробка в 40% розчині фториду амонію в метиловому спирті на частоті 400 кГц, вона викликає найбільший ефект сповільнення швидкості загасання і зростання амплітуди сигналу поверхневої фото-ЕРС та її витримка на повітрі впродовж доби майже не призводить до деградації сигналу поверхневої фото-ЕРС.

**Ключові слова:** поверхнева фото-ЕРС, пасивізація поверхні кремнію, сонохімічні реакції, хімічна обробка поверхні, сонохімічна обробка поверхні.

## SUMMARY

### **Zabolotnii I.V. Ultrasonically stimulated silicon surface passivation in organic solvents**

*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, 2021.*

**Research supervisor:** Dr. of Physics and Mathematics, as.prof. Podolyan A.O., as.prof. of Department of General Physics.

In the work silicon surface was treated by several methods: chemical treatment in methyl alcohol, chemical treatment in 40% solution of ammonium fluoride in methyl alcohol, sonochemical treatment in 40% solution of ammonium fluoride in methyl alcohol at 28 kHz, sonochemical treatment in 40% solution ammonium in methyl alcohol at a frequency of 400 kHz.

It was analyzed which treatment causes the greatest effect of slowing down the attenuation rate and increasing the amplitude of the SPV signal. It was found

that the most effective is sonochemical treatment in 40% solution of ammonium fluoride in methyl alcohol at a frequency of 400 kHz, it causes the greatest effect of slowing the attenuation rate and increasing the amplitude of the SPV signal and its exposure to air during the day almost does not degrade signal SPV.

**Keywords:** Surface photovoltage, passivation of silicon surface, sonochemical reactions, chemical surface treatment, sonochemical surface treatment.

## Зміст

1. Огляд літератури.....	2
1.1. Поверхнева фото-ЕРС.....	2
1.2. Сонохімічні реакції.....	9
1.3. Пасивація поверхні кремнію.....	14
2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ....	16
2.1. Зразки для досліджень.....	16
2.2. Методики хімічної та сонохімічної обробок.....	16
2.3. Методика вимірювання кінетики поверхневої фото-ЕРС.....	21
3. Отримані результати та їх обговорення.....	26
4. Висновки.....	36
5. Список використаних джерел.....	38

## 1. Огляд літератури.

### 1.1 Поверхнева фото-ЕРС

Розглянемо найпростішу теоретичну модель фотоефекту. При освітленні поверхні напівпровідника в ньому відбувається три процеси: генерація нерівноважних дірок та електронів, їх дифузія та рекомбінація. Вважатимемо що напівпровідник однорідний, а освітлення є стаціонарним, тоді маємо що розподіл нерівноважних носіїв заряду, в площинах паралельних до поверхні зразка, є однорідним.

Тоді маємо фактично одновимірну задачу.

Вважатимемо вісь  $x$  напрямлену вздовж внутрішньої нормалі освітленої поверхні зразка і розрахуємо добавки до концентрацій дірок і електронів ( $\Delta p(x)$  і  $\Delta n(x)$  відповідно). Розглянемо малий елемент об'єму зразка. В ньому виходячи з однорідності повинна виконуватись умова електронейтральності, тобто:

$$\Delta n(x) = \Delta p(x)$$

Крім того, так як розподіл нерівноважних носіїв заряду в об'ємі стаціонарний, значить що кількість носіїв заряду що з'являються в елементі об'єму дорівнює кількості носіїв що зникають в ньому за одинцю часу. З'являться нерівноважні носії заряду можуть або завдяки процесу генерації світлом, або за рахунок дифузійного припливу. Зникати в свою чергу вони можуть або через рекомбінацію, або за рахунок дифузійного відтоку. Розглянемо кожен з цих процесів та отримаємо рівняння балансу.

Темп генерації нерівноважних носіїв заряду світлом можна описати виразом:

$$\partial \Delta n(x) / \partial t |_g = \beta \alpha I(x)$$

де  $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$  – інтенсивність світла в точці зразка з координатою  $x$ ,  $I_0$  – інтенсивність світла на вході в зразок,  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання,  $\beta$  – внутрішній квантовий вихід (кожен поглинений фотон породжує  $\beta$  електронно-діркових пар).

У одновимірному випадку дифузійний потік дорівнює:

$$-D \partial \Delta n(x) / \partial x$$

де  $D$  – коефіцієнт амбіполярної дифузії. Якщо він не постійний уздовж осі  $x$ , це викличе дифузійне накопичення (або відтік) носіїв заряду, темп яких можна розрахувати як:

$$\partial \Delta n(x) / \partial t |_d = D \partial^2 \Delta n(x) / \partial x^2$$

Темп об'ємної рекомбінації дорівнює:

$$\partial \Delta n(x) / \partial t |_r = -\Delta n(x) / \tau$$

де  $\tau$ -час життя нерівноважних носіїв заряду.

Отже, знаючи що в стаціонарному стані

$$\partial \Delta n(x) / \partial t = 0,$$

можемо отримати рівняння балансу для одиниці об'єму в такому вигляді:

$$\beta \alpha I_0 e^{-\alpha x} + D \partial^2 \Delta n(x) / \partial x^2 - \Delta n(x) / \tau = 0.$$

Маємо неоднорідне диференціальне рівняння другого порядку розв'язки якого можна отримати у вигляді:

$$\Delta n(x) = A e^{-x/L} + B e^{x/L} + C e^{-\alpha x}$$

де  $L = \sqrt{D\tau}$  – дифузійна довжина.

Сформулюємо граничні умови для цього рівняння. Візьмемо товщину зразка як  $d$ , тоді наш зразок обмежений двома площинами при  $x=0$  (освітлений бік) та  $x=d$  (тіньовий бік). Сформулюємо граничні умови для потоків носіїв заряду.

Дифузійний потік з об'єму до поверхні як вже писалось раніше

визначається градієнтом концентрації нерівноважних носіїв заряду в глибині зразка на межі з поверхневим шаром, але для тіньового боку поверхні вираз буде зі знаком мінус, а для освітленої плюс, тобто:

$$-D \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} \Big|_{x=d}$$

$$D \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

Потік поверхневої рекомбінації  $r_s$  пропорційний нерівноважній концентрації носіїв в глибині зразка на межі з поверхневим шаром:

$$r_s = s_1 \Delta n(0)$$

$$r_s = s_2 \Delta n(d)$$

де  $s_1, s_2$  називаються швидкостями поверхневої рекомбінації. Механізми поверхневої рекомбінації суттєво залежать від способу обробки поверхні зразка, тому в тому самому напівпровідниковому матеріалі величина  $s$  може змінюватися на декілька порядків.

Візьмемо що  $s_1 = s_2 = s$ , та прирівнявши до нуля суму потоку поверхневої рекомбінації та дифузійного потоку отримаємо:

$$D \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} - s \Delta n(0) = 0,$$

$$-D \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} \Big|_{x=d} - s \Delta n(d) = 0$$

Підставивши загальний розв'язок в ці граничні умови можемо отримати значення констант, але в загальному випадку вони виходять громіздкими, тому в нашому випадку розглянемо достатньо товсті зразки ( $d \gg L$ ), і зосередимось на випадках сильного ( $1/\alpha \ll L$ ) та слабкого ( $1/\alpha \gg d$ ) поглинання світла. У цьому випадку світло генерує нерівноважні носії заряду тільки в тонкому шарі поблизу освітленої поверхні, за межами якого інтенсивність світла незначна. В глибину зразка нерівноважні носії надходять виключно за рахунок дифузії, і при  $x \gg L$  концентрацією нерівноважних носіїв заряду можна знехтувати і граничну умову для тіньового боку зразка записати як:



$$\Delta n(d) = 0$$

Підставимо всі ці умови в загальний розв'язок, отримаємо константи, та підставивши їх отримаємо таке значення для розподілу концентрації нерівноважних носіїв заряду в випадку сильного поглинання:

$$\Delta n(x) = (\beta I_0 L / D(1+S)) e^{-x/L}$$

тут введено позначення  $S = sL/D$  для безрозмірної швидкості поверхневої рекомбінації.

Як бачимо для випадку сильного поглинання розподіл задається монотонно спадною експонентою.

Для випадку слабого поглинання світла частка інтенсивності, яка поглинається в зразку незначна тому інтенсивність світлового пучка в межах всієї товщини зразка практично постійна,  $I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \approx I_0$ . Для такого випадку значення розподілу матиме вигляд:

$$\Delta n(x) = \beta \alpha I_0 \tau \left[ 1 - \frac{S \operatorname{ch}\left(\frac{x-d}{L} - \frac{d}{2L}\right)}{S \operatorname{ch}\frac{d}{2L} + s \operatorname{sh}\frac{d}{2L}} \right]$$

Тепер більш детально розглянемо прояв приповерхневого шару у формуванні розподілу нерівноважних носіїв заряду по товщині зразка, а зокрема подивимось чи можна використовувати граничні умови у вигляді:

$$\begin{aligned} D \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} - s \Delta n(0) &= 0, \\ -D \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} \Big|_{x=d} - s \Delta n(d) &= 0 \end{aligned}$$

Розглянемо випадок, коли надлишкові концентрації електронів і дірок в об'ємі зразка рівні ( $\Delta n = \Delta p$ ). При цьому можна говорити про єдиний рекомбінаційний час життя нерівноважних електронів і дірок відносно часу об'ємної рекомбінації  $\tau$ , а темп об'ємної рекомбінації характеризується величиною

$$\Delta n/r = \Delta p/r.$$

Рівноважні концентрації електронів і дірок поблизу поверхні визначаються так:

$$n_{S0} = n_0 e^{e\varphi_S/kT},$$

$$p_{S0} = p_0 e^{-e\varphi_S/kT}$$

де  $n_0$  і  $p_0$  – рівноважні концентрації носіїв заряду в об'ємі напівпровідника,  $e\varphi_S$ -величина приповерхневого вигину зон.

Швидкості поверхневої рекомбінації носіїв заряду в стаціонарних умовах можна виразити так:

$$r_S = s_n \Delta n_S = s_p \Delta p_S.$$

Незважаючи на нібито зручність та простоту такого виразу, використовувати його незручно, в тому числі тому що наші граничні умови використовувати не можна. Завдяки поверхневому вигину зон  $\Delta n_S \neq \Delta p_S$ , через це неможливо ввести єдину швидкість приповерхневої рекомбінації і використання наших граничних умов не є правомірним. Тому припустимо, що носії заряду на межі поділу і в його об'ємі знаходяться в рівновазі один з одним, так що виконується умова:

$$n_S p_S \equiv (n_{S0} + \Delta n_S) (p_{S0} + \Delta p_S) = np \equiv (n_0 + \Delta n) (p_0 + \Delta p).$$

Ця умова свідчить про те що квазірівні Фермі практично не змінюються в межах приповерхневого шару. З чого випливає, що закони розподілу надлишкових (нерівноважних) носіїв заряду в приповерхневої області мають той самий вигляд, що й для рівноважних, а саме:

$$\Delta n(x) = \Delta n e^{e\varphi_S/kT},$$

$$\Delta p(x) = \Delta p e^{-e\varphi_S/kT}.$$

Розрахуємо темп поверхневої рекомбінації в стаціонарних умовах і покажемо, як можна визначити єдину для електронів і дірок швидкість

поверхневої рекомбінації. Вважаємо, що на межі поділу є центри рекомбінації із концентрацією  $N_S$  та глибиною залягання  $E_S$  в забороненій зоні. Тоді швидкість захоплення електронів на ці рівні можемо записати так:

$$r_{Sn} = \alpha_n N_S [(1 - f_t)n_S - f_t n_t]$$

де  $\alpha_n$  – усереднена по станам с-зони ймовірність захоплення електрона на рівні  $E_S$ ,  $f_t$  – нерівноважна функція заповнення цього рівня,  $n_t = N_C e^{(E_t - E_C)/kT}$ , а  $N_C$  – густина станів у зоні провідності.

Для дірок аналогічно отримаємо:

$$r_{Sp} = \alpha_p N_S [f_t p_S - (1 - f_t)p_t],$$

$$p_t = N_V e^{-(E_t - E_V)/kT}.$$

У стаціонарних умовах темп захоплення електронів і дірок на поверхневі рівні повинен бути однаковим,  $r_{Sn} = r_{Sp}$ . З цієї рівності знайдемо нерівноважну функцію заповнення рівнів  $E_S$ :

$$f_t = \frac{\alpha_n n_S + \alpha_p p_t}{\alpha_n (n_S + n_t) + \alpha_p (p_S + p_t)}.$$

Далі підставивши, отримаємо вираз для темпу поверхневої рекомбінації:

$$r_S = \frac{N_S \alpha_n \alpha_p (n_S p_S - n_t p_t)}{\alpha_n (n_S + n_t) + \alpha_p (p_S + p_t)}.$$

Крім того, бачимо, що

$$n_t p_t = N_C N_V e^{-E_g/kT} = n_{S0} p_{S0}.$$

Скориставшись умовою що носії заряду на межі поділу і в його об'ємі знаходяться в рівновазі один з одним, отримаємо:

$$n_S p_S - n_t p_t = (n_{S0} + \Delta n_S)(p_{S0} + \Delta p_S) - n_{S0} p_{S0} =$$

$$(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) - n_0 p_0 = (n_0 + p_0 + \Delta p)\Delta p,$$

де враховано, що, за відсутністю процесів захоплення в об'ємі зразка,

$$\Delta n = \Delta p.$$

Тут вже введено єдину швидкість поверхневої рекомбінації електронів і дірок:

$$S = \frac{N_s \alpha_n \alpha_p (n_0 + p_0 + \Delta p)}{\alpha_n (n_{s0} + \Delta n_s + n_t) + \alpha_p (p_{s0} + \Delta p_s + p_t)}$$

Ці вирази свідчать, що швидкість поверхневої рекомбінації  $s$  можна визначити як відношення темпу поверхневої рекомбінації до концентрації надлишкових носіїв заряду в об'ємі напівпровідника на межі з приповерхневим шаром. Це дозволяє виключити з розгляду детальний опис процесів, що відбуваються власне в приповерхневому шарі. Іншою мовою, реальний процес рекомбінації через центри  $E_s$  замінюється процесом витікання пар надлишкових носіїв заряду скрізь уявну поверхню, що відокремлює приповерхневий шар просторового заряду від об'єму напівпровідника.

Біля поверхні напівпровідника існує область просторового заряду із відповідним вигином енергетичних зон біля поверхні. Таким чином, між поверхнею та об'ємом напівпровідника існує різниця потенціалів  $V_s$ . При освітленні поверхні напівпровідника світлом з енергією квантів  $h\nu$ , що перевищує ширину забороненої зони, в приповерхневому шарі будуть народжуватись електронно-діркові пари які будуть просторово розділяться електричним полем в області просторового заряду. При цьому різниця потенціалів між поверхнею та об'ємом зміниться до величини  $V_{s1}$ . Індукована освітленням зміна різниці потенціалів

$$\Delta V = V_{s1} - V_s$$

називається поверхневою фото-ЕРС.

## 1.2 Сонохімічні реакції

При проходженні крізь деяку рідину інтенсивних ультразвукових хвиль в ній утворюються мікроскопічні бульбашки, які ростуть та захлопуються, виділяючи при цьому величезну кількість теплоти. Такий процес називають кавітація. Взаємодія звуку з речовиною за допомогою кавітації відкриває можливість для вивчення таких діапазонів енергій і часових шкал, які недоступні ніякими іншими способами.

Зазвичай процес кавітації викликається за допомогою генерації інтенсивних звукових хвиль в рідині. Ці хвилі створюють області ущільнення та розрідження, що чергуються, і в яких можуть створюватися бульбашки які одразу ж швидко захлопуються за рахунок чого газ яких в них містився може нагрівається до температури приблизно в  $5500^{\circ}\text{C}$ .

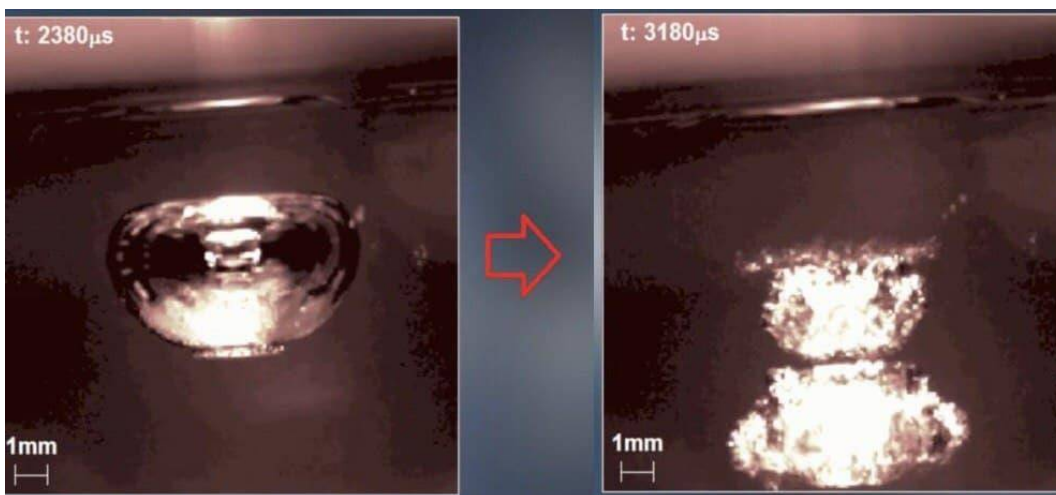


Рис. 1.1 Вигляд кавітаційної бульбашки за момент до та після вибуху(захлопування).

Під час ущільнення виникають місця з підвищеним тиском, що змушує молекули зближатись одна з одною. Під час розрідження утворюються місця з пониженим тиском в результаті чого молекули віддаляються, і під час цього циклу при достатній інтенсивності звукової хвилі ця звукова хвиля може створювати бульбашки. Для того щоб бульбашка утворилась потрібно щоб зменшення тиску в таких місцях перевищувало міцність рідини на розрив.

Величина падіння тиску необхідна для кавітації визначається типом рідини а також її “чистотою”. Наприклад для абсолютно чистої води міцність на розрив буде настільки великою, що необхідне для утворення бульбашок падіння тиску буде складати більш ніж 1000 атм. Однак в реальних рідинах міцність на розрив зменшується за рахунок газів які захоплюються тріщинками на мікроскопічних твердих частинках, які містяться в рідині(такі як пил). В областях пониженого тиску цей газ починає виходити з тріщинок та утворювати бульбашки.

При взаємодії з звуковою хвилею бульбашка буде безперервно поглинати енергію під час циклів ущільнення і розрідження. Ця взаємодія призводить або до постійного коливання розміру бульбашки зберігаючи її, або до зростання розміру бульбашки. Швидкість зростання буде визначатися інтенсивністю ультразвуку.

За високих інтенсивностей бульбашка може настільки швидко розширитись під час ущільнення, що вже не зможе стиснутись. І в такому процесі бульбашки можуть вирости за один період хвилі.

При ультразвуці низької інтенсивності розмір бульбашки буде коливатися під час циклів ущільнення та розрідження, під час кожного періоду ультразвукової хвилі бульбашка буде потроху збільшуватися в

розмірах поки не досягне значення критичного розміру. Бульбашка такого розміру найбільш ефективно поглинає енергію. Після цього бульбашка вже не може ефективно поглинати енергію і перестає існувати, рідина її стискає і відбувається захопування.

На інтенсивність захопування бульбашки та на характер реакції впливають такі фактори як частота ультразвукової хвилі, її амплітуда, температура середи, статичний тиск, природа рідини та газу, що розчинено в ній. Ці фактори є незвичайними для хімії. Наприклад відмінно від інших хімічних реакцій сонохімічні реакції сповільнюються при збільшенні температури середи. Крім того на відміну від хімічних процесів викликаних за допомогою світла, сонохімічні реакції сильно не залежать від частоти, як вже було написано частота впливає тільки на критичний розмір бульбашки перед захопуванням, що ніяк значуще не впливає на хід процесу кавітації. Природа газу розчиненого в рідині так само впливає на реакцію, деякі гази матимуть більшу максимальну температуру перед захопуванням, а с деякими газами можуть взагалі не відбуватися сонохімічні реакції. Динаміка росту бульбашки та її захопування сильно залежать від локальних умов, включаючи агрегатний стан середи, тобто чи є вона просто рідиною, рідиною з домішками невеликих твердих частинок. В кожному випадку характер хімічних реакцій може змінюватись.

Сонохімічні процеси на твердих поверхнях в рідинах залежать від динаміки захопування бульбашок. Якщо кавітація відбувається поблизу до твердої поверхні, то характер захопування бульбашок буде суттєво інший, ніж в системі тільки з рідиною. Присутність твердої поверхні призводить до перерозподілу тиску в ультразвуковому полі та захопування бульбашки стає помітно асиметричним. В результаті

виникає напрямлений до твердої поверхні струмінь рідини, що рухається з великою швидкістю. Цей струмінь призводить до ерозії поверхні, в результаті чого з неї видаляються нереакційноздатні покриття, дробляться ділянки з підвищеною крихкістю.

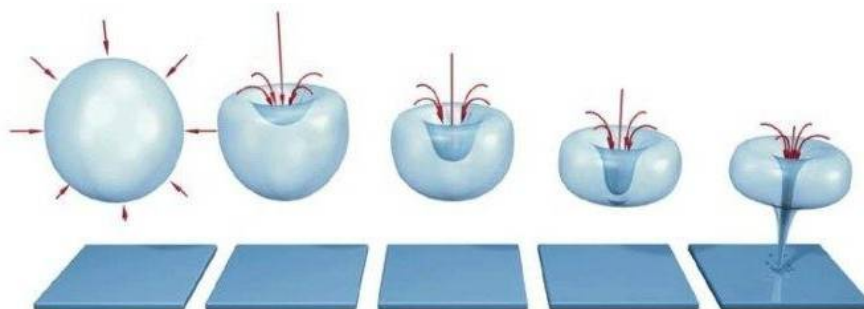


Рис. 1.2. Формування струменя напрямленого на поверхню в процесі кавітації

Ці реакції пришвидшуються високими температурами та тисками захоплюючихся бульбашок навколо поверхні. Всі ці процеси збільшують реакційну здатність твердої поверхні. Опромінення ультразвуком може забезпечити чистоту твердої поверхні та плавне протікання реакції за зниженої температури навколишнього середовища. Екстремальні умови створенні кавітацією поблизу твердих поверхонь можуть бути використані для додавання хімічної активності нереакційноздатним металам.

Прийнято вважати, що хімічний ефект ультразвуку в хімічній суміші виникає в основному через кавітаційні гарячі точки, хоча зрозуміло, що хімічні перетворення можуть так само зустрічатися в ультразвукових полях і без кавітації [1.1]. Через локальні досягнення екстремальних значень температури та тиску незвичайна хімічна середовище часто може досягатися сонохімічним методом [1.2]. Зростаючий об'єм даних досліджень показує, що сонохімічний синтез різноманітних



матеріалів, особливо в нанофазах, корисні та перспективні [1.3–1.5]. Використовуючи ультразвукову техніку можна отримати відмінне емульгування і диспергування [1.6,1.7]. Акустична кавітація так само корисна для створення ефективної очистки поверхонь [1.8]. Сонохімічна обробка поверхонь напівпровідників вивчено порівняно недавно [1.9–1.15]. Приповерхневий розподіл носіїв заряду може мати різні властивості в напівпровідниках та напівпровідникових наноструктурах, в залежності від морфології, температури та властивостей поверхні такі як дефекти різних конфігурацій, наявність субоксидного шару, зв'язків між адсорбатами і поверхневими атомами і т.д. Техніка сонохімічної обробки може надати унікальний інструмент для модифікації електронних властивостей після реакції на захопування бульбашки та руйнування хімічних зв'язків на поверхні в різноманітних матеріалах. Це особливо корисно для обробки кремнію, електронні властивості поверхні якого можуть інтригуючи мінятись під дією хімічної обробки [1.16]. Діапазон робочих частот сонохімічного апарату складає зазвичай до декілька кГц. Ключове припущення при виборі частоти полягає в тому, що розмір кавітаційної бульбашки обернено пропорційний до ультразвукової частоти. Значить, так як бульбашка зменшується зі збільшенням частоти ультразвуку та вибух бульбашки стає менш сильним, енергія, що виділяється з кожним захопуванням зменшується зі збільшенням ультразвукової частоти. Однак кількість вибухів збільшується через збільшення кількості хвиль що проходять крізь рідину з більшою частотою [1.17]. Розрахований радіус бульбашки складає від 0,1 до 100 мкм при 20 кГц, та від 0,1 до 3 мкм при частоті вищій за 1 МГц [1.18]. Вище за 1 МГц бульбашка розпадається на менші бульбашки за декілька акустичних циклів, а в діапазоні частот від

десятків до сотень кГц форма бульбашки залишається стабільною. Кількість водяної пари в бульбашці що захоплюється зменшується зі збільшенням частоти. Така поведінка впливає на реакцію багатобульбашкової сонолюмінісценції, тому що вона виникає в основному через випромінювання плазми приблизно на 1МГц, в той час як участь радикалів ОН в викидах спостергалось на частоті 20кГц [1.18].

### 1.3 Пасивація поверхні кремнію

На поверхні кремнію існують різного роду дефекти, такі як ненасичені зв'язки, або домішкові центри, які виступають в ролі рекомбінаційних центрів для нерівноважних носіїв заряду. Тому актуальним є питання модифікації хімічної структури поверхні з метою пасивації поверхні, коли поверхневі стани стають електрично неактивними. Як правило з цією метою застосовують процедуру високотемпературного окислення поверхні. При такій обробці вдається досягти швидкостей поверхневої рекомбінації  $< 3 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  [1.19, 1.20]. В роботі [1.21] було продемонстровано, що обробка оксидованої поверхні у водневих розчинах кислоти HF дозволило отримати екстремальні низькі значення швидкості поверхневої рекомбінації  $S \approx 0.25 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Така поведінка зумовлена тим, що при хімічній обробці оксидованої поверхні Si-SiO<sub>2</sub> в розчині HF відбувається розчинення оксиду SiO<sub>2</sub> і утворенням електрично неактивних Si-H зв'язків поверхневими атомами кремнію. Однак така поверхня є нестійкою і при витримці на повітрі швидко деградує зі зростанням швидкості поверхневої рекомбінації. Для отримання більш стійких пасивованих поверхонь кремнію застосовують складні багатостадійні методи пасивації. Один із перспективних

методів представляє собою двоетапну процедуру хлорування/алкілування в рідких розчинах [1.22, 1.23]. Процедура пасивації виконується в такій послідовності. Підготовча процедура полягає в травленні поверхні у водному розчині  $\text{NH}_4\text{F}$  для отримання поверхні, де обірвані зв'язки поверхневих атомів Si насичені атомами H [1.24]. Потім на першому етапі зразок піддається процедурі хлорування в розчині  $\text{PCl}_5$  в хлорбензолі. Нарешті на другому етапі алкілування поверхня обробляється в розчинах  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  або в  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{MgBr}$  для насичення обірваних зв'язків поверхневих атомів Si відповідно метильними  $\text{CH}_3$ - або октильними  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ - групами [1.22]. В результаті таких обробок вдалося отримати пасивовані поверхні кремнію, для яких швидкість поверхневої рекомбінації  $< 25 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  [1.23]. На відміну від H-насичених нестабільних поверхонь, алкіловані поверхні кремнію демонстрували чудову стійкість до оточуючої атмосфери, коли не спостерігалось помітної деградації часу життя протягом 30 діб. Аналогічно при алкілуванні в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$  були отримані пасивовані поверхні, насичені етильними групами  $\text{C}_2\text{H}_5$ - [1.25]. Дослідження показали, що  $\text{C}_2\text{H}_5$ -функціоналізовані Si(111) поверхні термічно стабільні до температур  $> 300^\circ\text{C}$ , в той час як  $\text{CH}_3$ -функціоналізовані Si(111) поверхні термічно стабільні як мінімум до температури  $440^\circ\text{C}$  [1.26].

## **2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ**

### **2.1 Зразки для досліджень.**

В якості вихідного матеріалу для виготовлення зразків було вибрано стандартну пластину кремнію p-Si (111), легованого бором B, з питомим опором  $\rho=10$  Ом·см і товщиною  $d=330$  мкм. Одна з поверхонь пластини була дзеркально полірована на етапі виготовлення шляхом хімічного травлення в стандартному поліруючому хімічному розчині  $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ . Тильна сторона пластини була шліфувана абразивним порошком M5. Досліджувані зразки з поперечними розмірами  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup> виготовляли з середньої частини пластини шляхом розколювання вздовж кристалографічних осей. Перед проведенням хімічних та сонохімічних обробок зеркальна робоча поверхня зразків знежирювалась шляхом промивання в бідистильованій воді, обробкою в парах киплячого ацетону та фінальній промивці в бідистильованій воді. Після цього зразки висушувались при кімнатній температурі протягом тижня для досягнення стабільних для вимірювань поверхневої фото-ЕРС поверхонь кожного зі зразків.

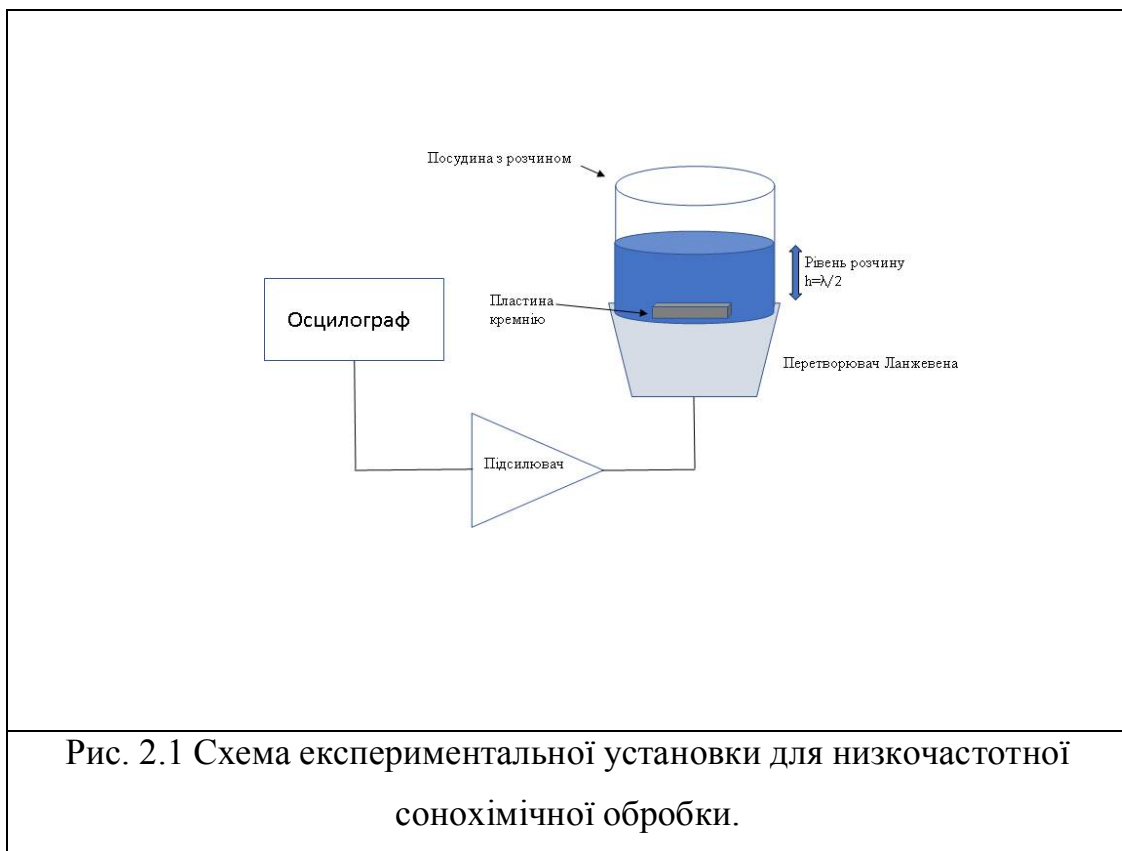
### **2.2 Методики хімічної та сонохімічної обробок**

Хімічну обробку досліджуваних зразків проводили шляхом занурення в розчин метилового  $\text{CH}_3\text{OH}$  спирту концентрацією 99% та розчин фториду аммонію  $\text{NH}_4\text{F}$  в метиловому спирті концентрацією 40% при температурі  $40^\circ\text{C}$ , що відповідає температурі, яка досягалась в ультразвукових ваннах при сонохімічній обробці зразків в тих самих

розчинах. Тривалість обробки вибиралась 15 хвилин і співпадала з тривалістю сонохімічної обробки.

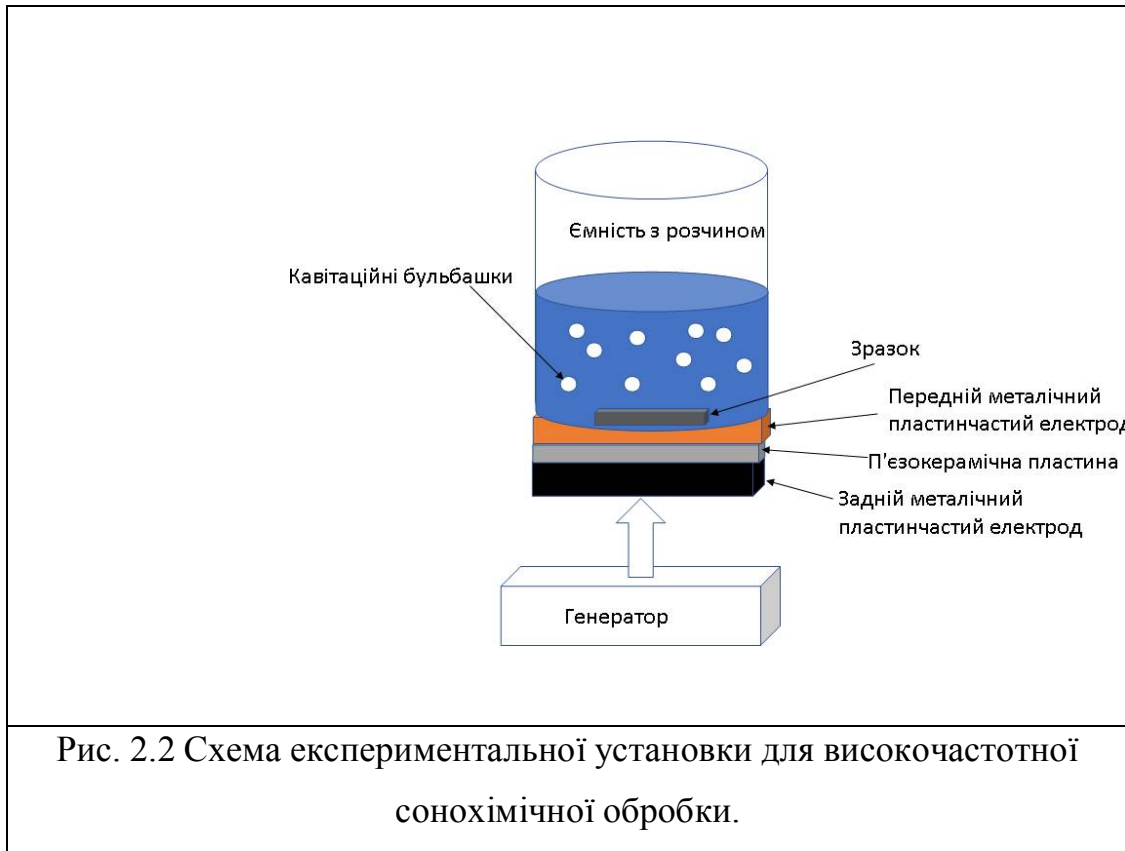
Сонохімічну обробку досліджуваних зразків проводили в розчині метилового спирту  $\text{CH}_3\text{OH}$  концентрацією 99% та розчині фториду аммонію  $\text{NH}_4\text{F}$  в метиловому спирті концентрацією 40% з використанням сонохімічних ванн, які працювали на двох частотах 28 кГц та 400 кГц.

Для проведення сонохімічної обробки на низькій частоті 28 кГц використовували спеціально виготовлений перетворювач Ланжевена. Даний перетворювач приклеювали з використанням універсального епоксидного компаунду ЕДП до плоского дна товстостінного скляного стакану діаметром 40 мм (рис. 2.1).



Стакан заповнювався розчином спирта до рівня  $h=\lambda/2$ , де  $\lambda$ -довжина хвилі в розчині спирта. За таких умов в розчині спирта виникала стояча хвиля, що забезпечувало максимальну амплітуду ультразвукових коливань. Досліджуваний зразок вміщували у стакан зі спиртовим розчином. До електродів перетворювача прикладалась підсилена з виходу генератора ГЗ-112 змінна напруга, амплітуду та частоту якої можна було варіювати. Резонансна частота складеної системи “перетворювач Ланжевена-стакан з рідиною” дорівнювала  $f_p=28$  кГц. Точне значення частоти підбиралось експериментально за досягненням режиму інтенсивного утворення кавітаційних бульбашок в розчині, що заповнював стакан. Максимальна температура спиртового розчину під час сонохімічної обробки не перевищувала  $40^{\circ}\text{C}$ .

Для проведення сонохімічної обробки на високій частоті 400 кГц була виготовлена інша сонохімічна ванна. Для цього складена система, яка представляла собою пьезокерамічний диск на резонансну частоту  $f_p=400$  кГц, вміщений між двома металічними електродами, приклеювалась до дна товстостінного скляного стакану діаметром 40 мм за допомогою універсального епоксидного компаунду ЕДП (рис. 2.2).



Стакан заповнювався розчином спирту, в який вміщували зразок для сонохімічної обробки. На відміну від низькочастотної сонохімічної ванни, в високочастотній ванні вже не дотримувались умови для рівня розчину  $h=\lambda/2$ , оскільки в цьому випадку рівень розчину в стакані був би занадто малим. До металічних електродів, між якими знаходиться п'єзокерамічний перетворювач, прикладали змінну електричну напругу, підсилену з виходу генератора ГЗ-112, амплітуду та частоту якої можна було змінювати. Резонансну частоту контролювали із частотної залежності повного електричного імпедансу приклеєного перетворювача (рис. 2.3). Перший резонанс спостерігався на частоті

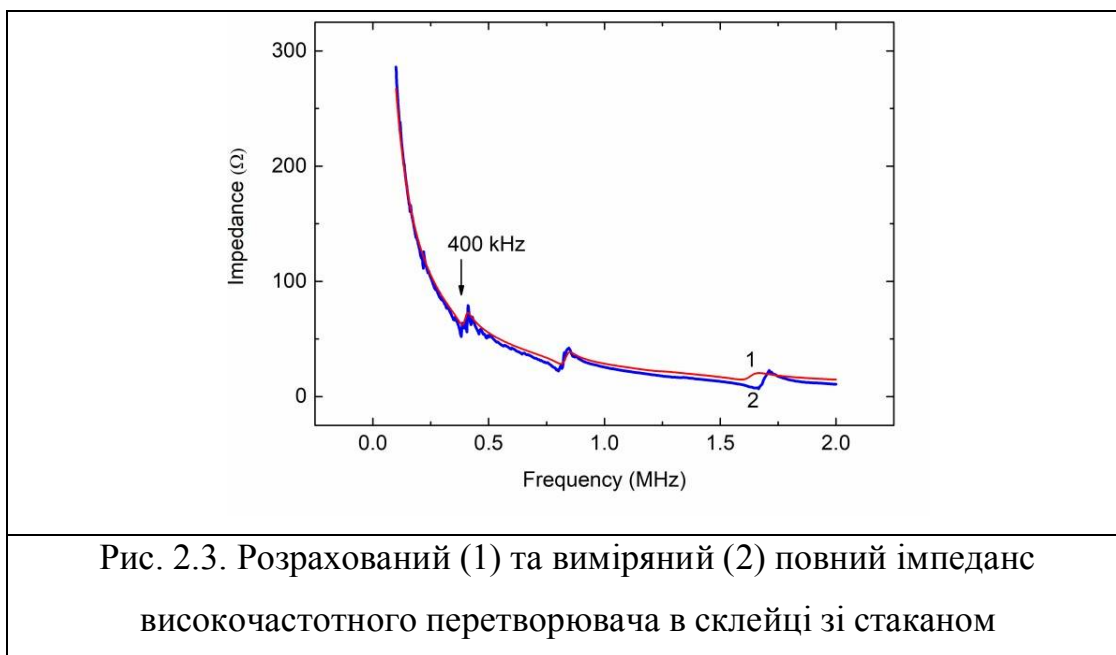


Рис. 2.3. Розрахований (1) та вимірний (2) повний імпеданс високочастотного перетворювача в склейці зі стаканом

400 кГц, якій відповідає локальний мінімум імпедансу на частотній залежності. Саме на цій частоті спостерігалось інтенсивне утворення кавітаційних бульбашок в спиртовому розчині. Максимальна температура розчину під час сонохімічної обробки не перевищувала 40<sup>0</sup>С.

Для оцінки акустичної потужності, яка поглиналась в розчині спирту для обох типів сонохімічних ванн, старшим науковим співробітником кафедри загальної фізики Надточієм Андрієм Борисовичем були проведені стандартні калориметричні вимірювання [2.1], які полягали у вимірюванні швидкості зміни температури спиртового розчину в скляному стакані на початкових етапах сонохімічної обробки. З даних вимірів було отримано, що для обох сонохімічних ванн густина акустичної енергії, яка поглиналась в спиртовому розчині за одиницю часу, дорівнювала приблизно  $\approx 1$  Вт/мл.



### **2.3. Методика вимірювання кінетики поверхневої фото-ЕРС**

При освітленні напівпровідника світлом, енергія квантів якого значно перевищує ширину забороненої зони, в тонкому приповерхневому шарі відбувається фотогенерація нерівноважних електронів та дірок. Під дією поля області об'ємного заряду, яка існує в приповерхневому шарі напівпровідника і викликає появу вигину зон біля поверхні, нерівноважні електрони та дірки просторово розносяться в протилежні боки. Виникаюча при цьому зміна потенціалу поверхні представляє собою поверхневу фото-ЕРС. При вимиканні збуджуючого світла нерівноважні носії заряду починають зникати за рахунок рекомбінації через глибокі центри як на поверхні, так і у об'ємі напівпровідника. Оскільки поверхнева фото-ЕРС формується нерівноважними носіями, які містяться саме в тонкому приповерхневому шарі області об'ємного заряду, тоді кінетика загасання поверхневої фото-ЕРС буде визначатися швидкістю рекомбінації нерівноважних носіїв заряду в тонкому приповерхневому шарі. В свою чергу, в силу малої товщини приповерхневого шару області об'ємного заряду швидкість рекомбінації нерівноважних носіїв заряду в цьому шарі буде суттєво залежати від концентрації рекомбінаційних електрично активних центрів на поверхні напівпровідника. Таким чином, аналіз кінетики загасання поверхневої фото-ЕРС дозволяє зробити висновок про ефективність пасивації електрично активних центрів на поверхні напівпровідника.

В даній роботі часові залежності поверхневої фото-ЕРС вимірювались безконтактним конденсаторним методом [2.2]. Блок-

схема установки для вимірювання часових залежностей поверхневої фото-ЕРС наведено на рис.2.4. В даному методі прозорий ІТО-електрод 2, нанесений на товсту скляну пластинку 1, утворює одну з обкладинок конденсатора. Іншу обкладинку вимірювального конденсатора утворює сам зразок 4. Між прозорим електродом 2 та зразком 4 вміщено тонку (товщина 100 мкм) плоскопаралельну скляну пластинку 3, яка виконує роль діелектрика вимірювального конденсатора. Електричний контакт до зразка створюється прижимним металічним електродом 5. Між електродами вимірювального конденсатора ввімкнено високоомний резистор 6, величина опору якого дорівнює  $R=10^{10}$  Ом. Нерівноважні носії заряду в досліджуваному зразку 4 створювались імпульсами світла від світлодіода 10, пікова довжина хвилі якого  $\lambda=405$  нм.

2, нанесений на товсту скляну пластинку 1, утворює одну з обкладинок конденсатора. Іншу обкладинку вимірювального конденсатора утворює сам зразок 4. Між прозорим електродом 2 та зразком 4 вміщено тонку (товщина 100 мкм) плоскопаралельну скляну пластинку 3, яка виконує роль діелектрика вимірювального конденсатора. Електричний контакт до зразка створюється прижимним металічним електродом 5. Між електродами вимірювального конденсатора ввімкнено високоомний резистор 6, величина опору якого дорівнює  $R=10^{10}$  Ом. Нерівноважні носії заряду в досліджуваному зразку 4 створювались імпульсами світла від світлодіода 10, пікова довжина хвилі якого  $\lambda=405$  нм.

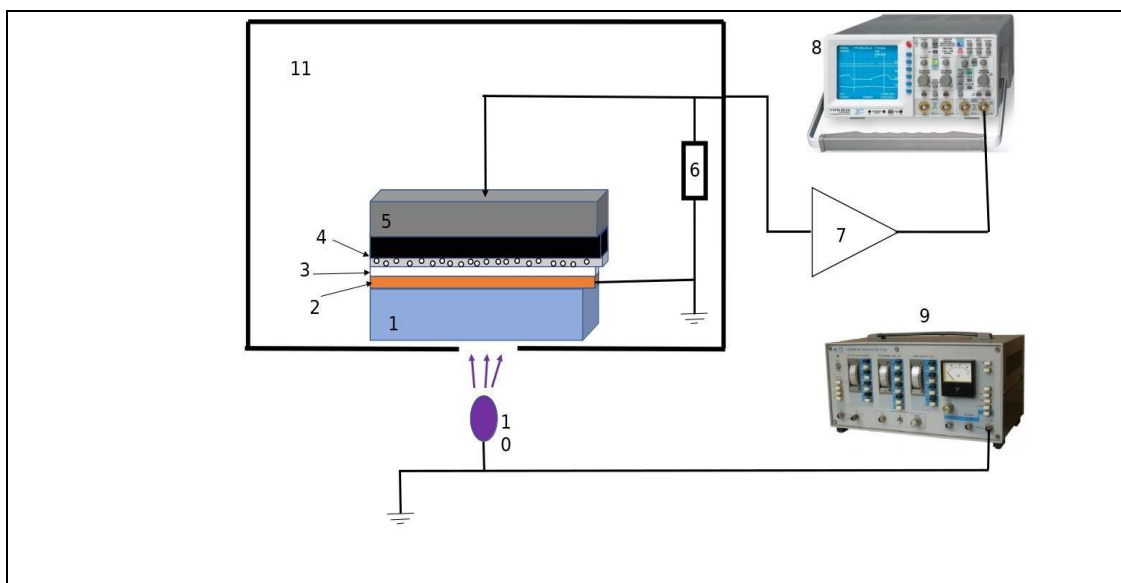


Рис. 2.4. Схема експериментальної установки для вимірювання поверхневої фото-ЕРС.

Застосування такого світлодіода забезпечувало генерацію нерівноважних носіїв заряду в тонкому при поверхневому шарі товщиною  $\approx 100$  нм. Для створення імпульсів світла світлодіод 10 живиться імпульсною напругою генератора 9 типу Г5-54. Привимиканні світлодіода поверхнева фото-ЕРС у зразку 4 починає зменшуватись, наслідком чого буде загасання різниці потенціалів між прижимним електродом 5 та прозорим ІТО-електродом 2. Змінна наруга породжує змінний струм через резистор 6, кінетика загасання якого після підсилення підсилювачем 7 реєструється цифровим осцилографом 8. Якщо виконується умова  $\tau_{\max} \ll RC$ , де  $\tau_{\max}$  - максимальне значення

сталого часу для кривої загасання,  $R=10^{10}$  Ом- опір резистора навантаження 6 і  $C\approx 100$  пФ- емність вимірювального конденсатора, утвореного зразком і прозорим ITO електродом, тоді кінетика загасання струму через резистор 6 буде з високою точністю повторювати кінетику загасання поверхневої фото-ЕРС [2.2]. З метою захисту від електромагнітних наводок вимірювальна комірка та підсилювач поміщались в металічний екран 11. Для аналізу загасання поверхневої фото-ЕРС криві часових залежностей фото-ЕРС накопичували з усередненням  $N=1024$  рази в пам'яті цифрового осцилографа 8, який під'єднувався до персонального комп'ютера. Отримані з пам'яті осцилографа дані дозволяли обробляти криві загасання поверхневої фото-ЕРС в спеціалізованих математичних пакетах на персональному комп'ютері типу IBM-PC. На рис.2.5 представлена типова часова залежність поверхневої фото-ЕРС, яка спостерігалась на екрані осцилографа для одного із досліджуваних зразків.

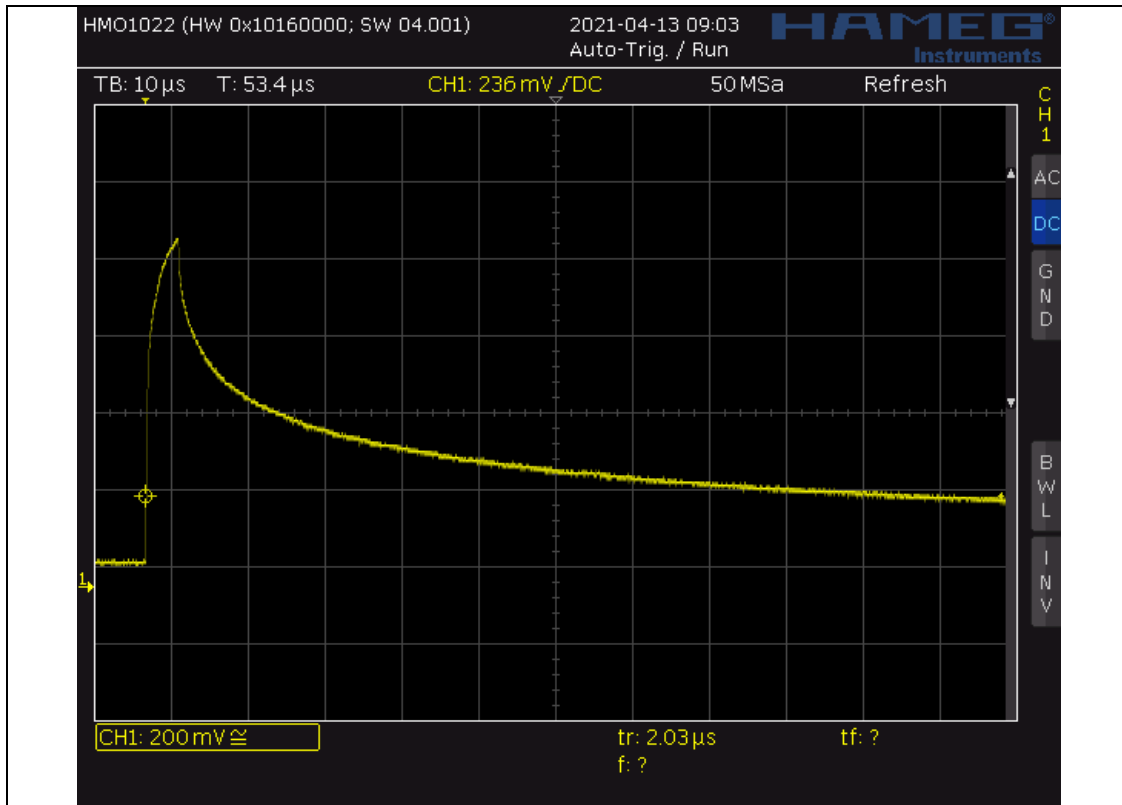


Рис.2.5 Типова часова залежність поверхневої фото-ЕРС в досліджуваному зразку.

### 3. ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що для багатьох застосувань, зокрема для сонячної енергетики, потрібно вміти створювати стабільну поверхню кремнію з мінімальною концентрацією поверхневих електрично активних дефектів. Переваги надаються низкотемпературним малотоксичним методам пасивації поверхні кремнію. Низкотемпературні методи пасивації зводяться до хімічних реакцій на поверхні кремнію в певних, в основному експериментально визначених рідких хімічних сполуках. Також відомо, що ефективність хімічних реакцій можна суттєво підвищити, якщо реакції будуть відбуватись сонохімічно. Тому метою даної роботи було з'ясувати, як буде залежати ефективність пасивації поверхні кремнію від частоти сонохімічних обробок. Для цього були проведені порівняльні дослідження звичайної хімічної обробки в пасивуючому розчині з сонохімічними обробками на частотах 28 кГц та 400 кГц в тому самому розчині. В якості хімічного розчину, в якому проводились обробки, було вибрано розчин фториду амонію  $\text{NH}_4\text{F}$  в органічному розчиннику- етиловому спирті  $\text{CH}_3\text{COOH}$  концентрацією 40%. Такий вибір хімічного розчину зумовлений двома факторами. По-перше, обробка кремнієвих пластин з окисленою природнім шляхом або штучно поверхнею в розчині фториду амонію  $\text{NH}_4\text{F}$  є стандартним методом насичення поверхневих обірваних зв'язків кремнію атомами водню  $\text{H}$ , які ефективно пасивують поверхню, зменшуючи таким чином концентрацію електрично активних центрів на поверхні кремнію і швидкість поверхневої рекомбінації [1.24]. Проте, не зважаючи на високий рівень пасивації, така поверхня є нестабільною при звичайних атмосферних умовах і знову швидко окислюється за рахунок взаємодії з

атмосферним киснем. По-друге, один із можливих і широко використовуваних шляхів створення більш стійкої поверхні є обробка пасивованої в  $\text{NH}_4\text{F}$  поверхні кремнію в спеціальних розчинах, які містять сполуки, що є джерелом металевих  $-\text{CH}_3$  груп. В результаті відбуваються хімічні реакції, що призводять до насичення поверхневих обірваних зв'язків кремнію металевими  $-\text{CH}_3$  групами. Така поверхня буде більш стабільною, забезпечуючи при цьому високий рівень пасивації поверхневих електрично активних дефектів і, відповідно, низьку швидкість поверхневої рекомбінації [1.23]. В даній роботі ми очікуємо, що джерелом металевих груп може слугувати розчин органічного розчинника- метилового спирту, який зазнає сонохімічної обробки. Ступінь пасивації поверхні кремнію в даній роботі контролювалась за швидкістю загасання поверхневої фото-ЕРС, яка надзвичайно чутлива до концентрації електрично активних дефектів на поверхні кремнію.

На рис.3.1 представлено експериментально виміряні часові залежності поверхневої фото-ЕРС для зразка кремнію, який занурювався в розчин метилового спирту протягом 15 хв. Експериментально було визначено, що спадаючі ділянки часових залежностей поверхневої фото-ЕРС всіх досліджуваних зразків можна з високою точністю апроксимувати сумою трьох експоненціальних доданків з різними амплітудами

$$U_{pv} = U_1 e^{-t/\tau_1} + U_2 e^{-t/\tau_2} + U_{31} e^{-t/\tau_3}, \quad (1)$$

де  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  та  $\tau_3$  – сталі часу, що характеризують швидкість загасання сигналу фото-ЕРС, а  $U_1$ ,  $U_2$  та  $U_3$ - амплітуди, які характеризують внесок кожного з експоненціальних доданків в загальну криву загасання.

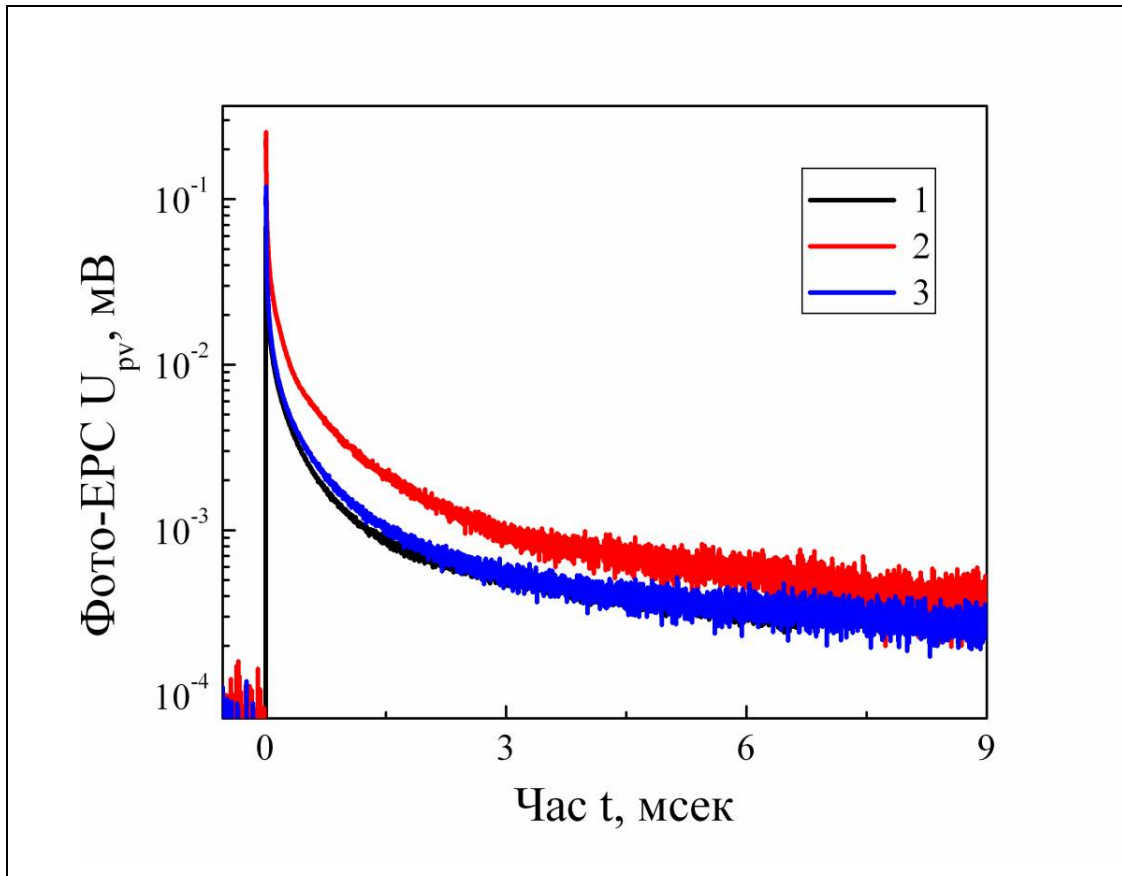


Рис. 3.1. Часові залежності поверхневої фото-ЕРС в зразку кремнію, обробленого розчином метилового спирту протягом 15 хвилин. 1- зразок до обробки, 2- зразок після обробки, 3- зразок після витримки на повітрі протягом 1 доби.

Результати апроксимації кривих загасання для кожного зі зразків внесено до таблиці 1. В даній таблиці амплітуда сигналу  $U$  визначена як

$$U = U_1 + U_2 + U_3 \quad (2)$$

В комірках таблиці, де вказані сталі часу, також вказано відносний внесок компоненти з даною сталою часу в загальний сигнал поверхневої фото-ЕРС. Для компоненти загасання зі сталою  $\tau_i$  цей внесок вираховувався як  $100 \cdot U_i / (U_1 + U_2 + U_3) \%$ , де  $U_i$ - амплітуда компоненти з виразу (1).



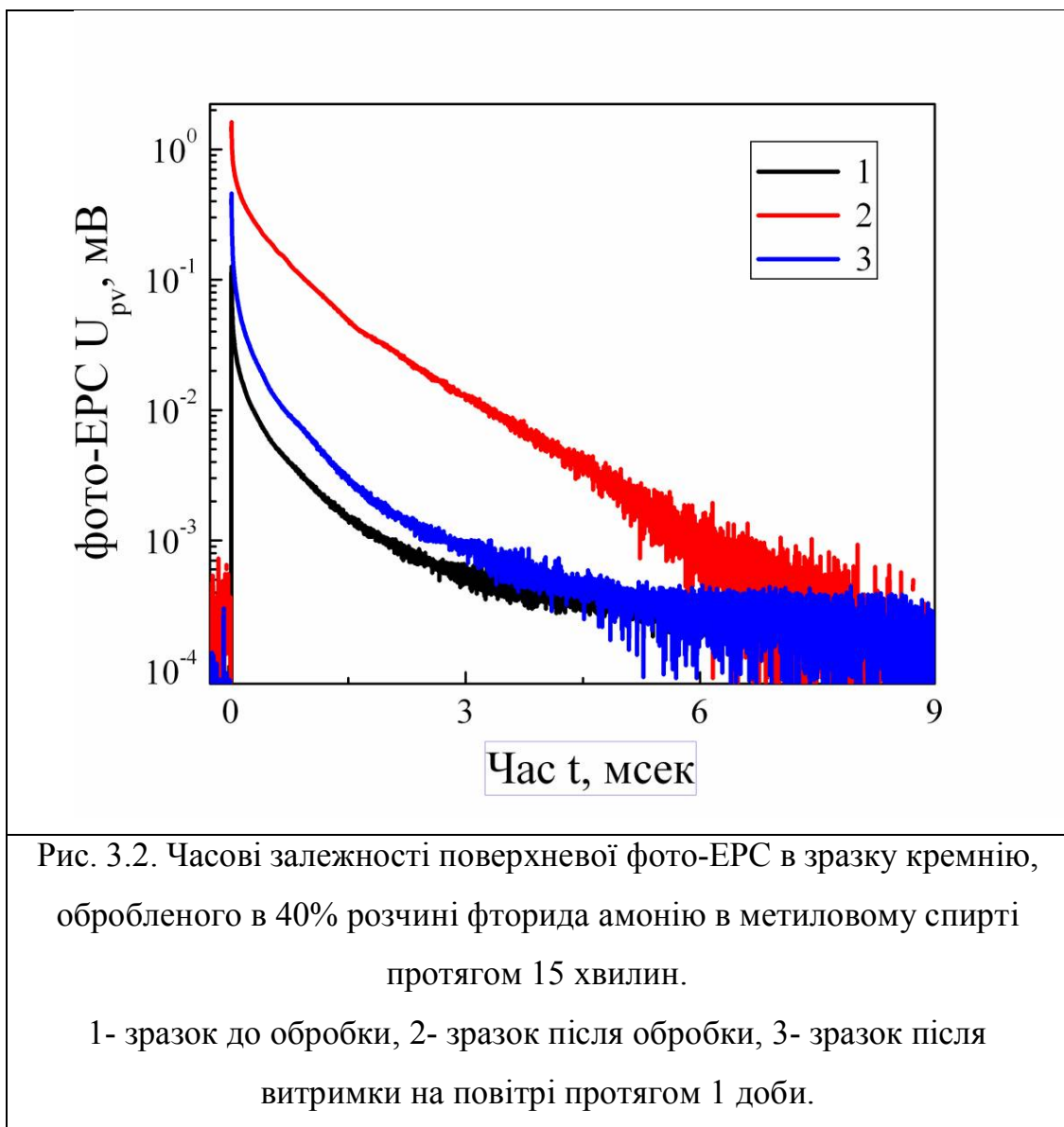
Таблиця 1. Параметри апроксимації кривих загасання поверхневої фото-ЕРС.

Обробка	$\tau_1$ , мсек	$\tau_2$ , мсек	$\tau_3$ , мсек	Амплітуда $U$ , мВ
<b>Зразок 1</b>				
До обробок	0.00426 ±0.00003 86%	0.05741 ±0.0004 11%	0.51047 ±0.00307 3%	0,08
CH <sub>3</sub> OH 15 хв.	0.00372 ±0.00002 91%	0.05298 ±0.00035 7%	0.58908 ±0.00379 2%	0,25
Витримка 7 діб	0.00364 ±0.00002 91%	0.04837 ±0.00031 7%	0.52971 ±0.00299 2%	0,12
<b>Зразок 2</b>				
До обробок	0.0044 ±0.00003 85%	0.06388 ±0.00038 11%	0.56023 ±0.00225 4%	0,126
NH <sub>4</sub> F+ CH <sub>3</sub> OH	0.00575 ±0.00005 71%	0.09593 ±0.0006 17%	0.74799 ±0.00187 12%	1.615
Витримка 7 діб	0.00417 ±0.00002 85%	0.05246 ±0.00027 11%	0.46185 ±0.0019 4%	0.457
<b>Зразок 3</b>				
До обробок	0.00411 ±0.00002 87%	0.06059 ±0.00037 10%	0.49161 ±0.00262 3%	0,097
Сонохімічна обробка при 28 кГц NH <sub>4</sub> F+ CH <sub>3</sub> OH	0.00528 ±0.00004 74%	0.08513 ±0.00048 15%	0.63682 ±0.00156 11%	1,83
Витримка 7 діб	0.00438 ±0.00003 78%	0.05835 ±0.00041 13%	0.38196 ±0.00134 9%	1,285
<b>Зразок 4</b>				
До обробок	0.0048 ±0.00003 83%	0.07091 ±0.00046 13%	0.61637 ±0.00382 4%	0,056
Сонохімічна обробка при 400 кГц NH <sub>4</sub> F+ CH <sub>3</sub> OH	0.01125 ±0.00009 64%	0.24178 ±0.00129 20%	2.68754 ±0.0074 16%	1,8
Витримка 7 діб	0.01084 ±0.0001 61%	0.25694 ±0.00145 21%	2.43574 ±0.0069 18%	1,715

З аналізу даних таблиці 1 випливає, що витримка в розчині метилового спирту збільшує відносний внесок швидкої компоненти загасання і збільшує амплітуду сигналу поверхневої фото-ЕРС більш ніж в 3 рази. При цьому швидкість загасання швидкої компоненти також зростає. Витримка обробленого в метиловому спирті зразка на повітрі протягом

1 доби призводить до незначного зменшення сталих часу загасання без зміни відносного внеску компонент, проте як амплітуда сигналу зменшується більш ніж в 2 рази, залишаючись при цьому більшою від амплітуди сигналу у зразку до обробки.

На рис. 3.2 представлені часові залежності поверхневої фото-ЕРС у зразку кремнію, який зазнав хімічної обробки протягом 15 хвилин в 40% розчині фториду амонію в метиловому спирті.



Як і слід було очікувати, додавання фториду амонію в розчин спирту повинно призводити до більш суттєвого зменшення швидкості загасання сигналу поверхневої фото-ЕРС завдяки пасивації обірваних зв'язків на поверхні атомами гідрогену Н. Результати апроксимації (зразок 2 в таблиці 1) свідчать, що сталі часу кожної з експоненціальних ділянок помітно зростають, а відносний внесок швидкої компоненти зменшується. Все це проявляється як помітне сповільнення швидкості загасання сигналу поверхневої фото-ЕРС. Сповільнення загасання супроводжується збільшенням амплітуди сигналу поверхневої фото-ЕРС майже в 13 разів. Проте після витримки зразка на повітрі протягом 1 доби спостерігається значна деградація сигналу поверхневої фото-ЕРС. Відносний внесок кожної з компонент набуває тих самих значень, що і в зразку до обробки, про те як сталі часу кожної з компонент набувають значень, менших ніж у вихідного зразка. Сумарна ж амплітуда сигналу поверхневої фото-ЕРС набуває значення, яке все ж в 3,5 разів більше за значення у необробленому зразку. Таким чином, додавання фториду амонію в розчин метилового спирту покращує пасивацію поверхні кремнію. Однак така пасивована поверхня є нестійкою в часі і швидко деградує при контакті з повітрям.

Розглянемо тепер, яким чином зміниться ефективність пасивації кремнієвої поверхні в 40% розчині фторида амонію в метиловому спирті, якщо таку пасивацію проводити в режимі сонохімічної обробки. На рис.3.3 наведено часові залежності сигналу поверхневої фото-ЕРС для зразка кремнію, коли сонохімічна обробка проводилась на частоті 28 кГц протягом 15 хвилин.

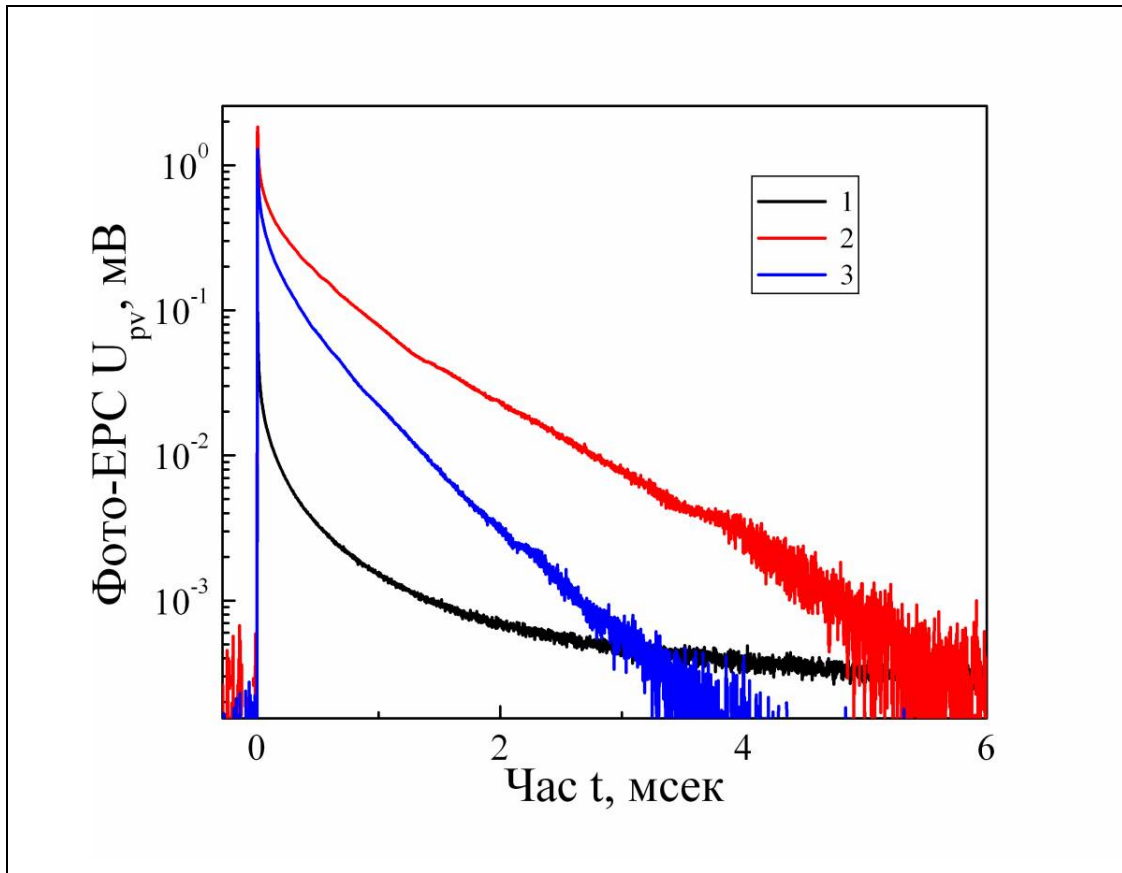


Рис. 3.3. Часові залежності поверхневої фото-ЕРС в зразку кремнію при сонохімічній обробці на частоті 28 кГц в 40% розчині фторида амонію в метиловому спирті протягом 15 хвилин.  
 1- зразок до обробки, 2- зразок після обробки, 3- зразок після витримки на повітрі протягом 1 доби.

Аналіз параметрів апроксимації (зразок 3 в таблиці 1) показує, що сталі часу кожної з експоненціальних компонент помітно зростають, а внесок швидкої компоненти помітно зменшується. Порівняння зі зразком 2 показує, що значення сталих часу після низькочастотної сонохімічної обробки будуть все ж таки меншими, ніж після звичайної хімічної обробки при майже однаковому зменшенні внеску амплітуди швидкої компоненти. Однак після низькочастотної сонохімічної обробки

результуюча амплітуда сигналу поверхневої фото-ЕРС набуває більшого значення. Витримка сонохімічно обробленого зразка на повітрі протягом 1 доби теж призводить до деградації сигналу поверхневої фото-ЕРС. Однак порівняльний аналіз кривих загасання під номером 3 на рис. 3.2 та рис. 3.3, а також порівняння параметрів апроксимації для зразків 2 і 3 в таблиці 1 засвідчує, що після сонохімічної обробки на частоті 28 кГц в 40% розчині фториду амонію в метиловому спирті криві загасання поверхневої фото-ЕРС зазнають меншої деградації, ніж після звичайної хімічної обробки в тому самому розчині. Це може свідчити про те, що при сонохімічній обробці в 40% розчині фториду амонію в метиловому спирті окрім насичення поверхневих кремнієвих зв'язків атомами гідрогену Н відбувається часткове насичення кремнієвих зв'язків металевими групами  $-CH_3$ , які можуть виникати як проміжні хімічні сполуки при сонохімічному розкладанні метилового спирту [3.1, 3.2].

Найбільш яскраво вираженого ефекту пасивації поверхні кремнію було виявлено при сонохімічній обробці в 40% розчині фториду амонію в метиловому спирті на частоті 400 кГц. На рис. 3.4 наведено часові залежності сигналу поверхневої фото-ЕРС для зразка кремнію, сонохімічно обробленого в 40% розчині фториду амонію в метиловому спирті протягом 15 хвилин при частоті 400 кГц. Аналіз параметрів апроксимації (зразок 4 в таблиці 1) свідчить, що після високочастотної сонохімічної обробки сталі часу експоненціальних компонент, починаючи з самої швидкої, зростають відповідно в 2,3, 3,4 та 4,4 разів. При цьому відносний внесок швидкої компоненти зменшується більш помітно, ніж для зразка, що зазнав лише хімічної обробки.

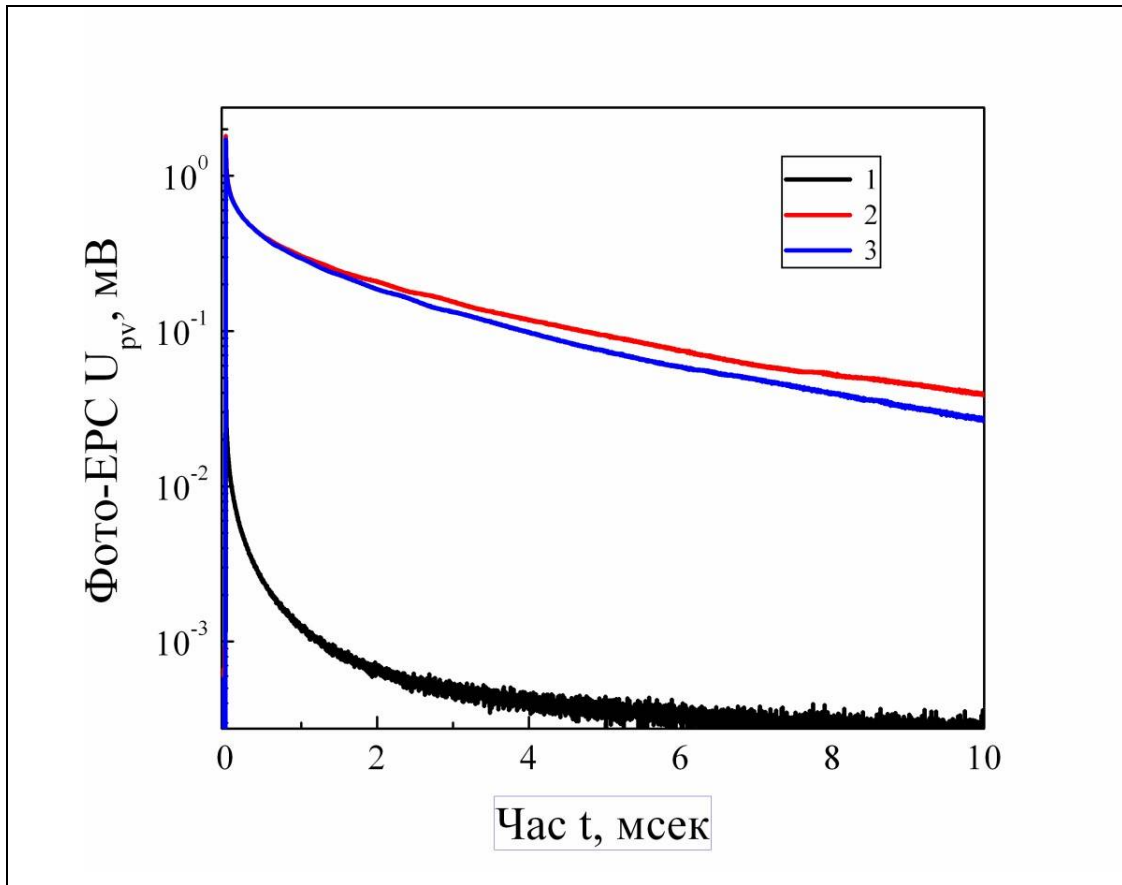


Рис. 3.4. Часові залежності поверхневої фото-ЕРС в зразку кремнію при сонохімічній обробці на частоті 400 кГц в 40% розчині фторида амонію в метиловому спирті протягом 15 хвилин  
 1- зразок до обробки, 2- зразок після обробки, 3- зразок після витримки на повітрі протягом 1 доби.

Результуюча амплітуда сигналу поверхневої фото-ЕРС також зазнає найбільшого зростання порівняно з випадками суто хімічної і низькочастотної сонохімічної обробок в 40% розчині фторида амонію в метиловому спирті. Вона зростає більш ніж в 32 рази порівняно з необробленим зразком. Витримка сонохімічно обробленого на частоті 400 кГц зразка кремнію на повітрі протягом 1 доби також демонструє найменший рівень деградації кривої загасання поверхневої фото-ЕРС. Так аналіз параметрів апроксимації в таблиці 1 свідчить, що після

витримки зразка на повітрі сталі часу всіх трьох експоненціальних доданків зазнають слабких змін, причому відносний внесок швидкої компоненти навіть зменшується. Також незначного зменшення зазнає результуюча амплітуда сигналу поверхневої фото-ЕРС. Отримані результати свідчать, що сонохімічна обробка зразка кремнію на частоті 400 кГц найбільш ефективно пасивує поверхню. При такій обробці стабільність пасивованої поверхні в часі також буде найкращою. Це може бути пов'язано з тим, що при сонохімічній обробці зразка кремнію на частоті 400 кГц найбільша частина поверхневих зв'язків кремнію насичується саме металними  $-CH_3$  групами, які і забезпечують більшу часову стійкість пасивованої поверхні.

## Висновки

1. Обробка поверхні кремнію в розчині метилового спирту призводить до збільшення швидкості загасання швидкої компоненти, збільшення її відносного внеску та зростання амплітуди сигналу поверхневої фото-ЕРС.
2. Обробка поверхні кремнію в 40% розчині фториду амонію в метиловому спирті сповільнює швидкість загасання поверхневої фото-ЕРС за рахунок збільшення сталих часу всіх трьох експоненціальних компонент та зменшення відносного внеску швидкої компоненти. Сповільнення загасання супроводжується збільшенням амплітуди сигналу поверхневої фото-ЕРС майже в 13 разів. Витримка на повітрі протягом 1 доби супроводжується значною деградацією сигналу поверхневої фото-ЕРС.
3. Сонохімічна обробка поверхні кремнію на частоті 28 кГц в 40% розчині фториду амонію в метиловому спирті викликає ефект сповільнення швидкості загасання поверхневої фото-ЕРС, співрозмірний з ефектом хімічної обробки в тому самому розчині, однак спостерігається значно повільніша деградація сигналу поверхневої фото-ЕРС при витримці на повітрі протягом 1 доби.
4. Сонохімічна обробка поверхні кремнію на частоті 400 кГц в 40% розчині фториду амонію в метиловому спирті викликає найбільший ефект сповільнення швидкості загасання і зростання амплітуди сигналу поверхневої фото-ЕРС. Витримка на повітрі протягом 1 доби майже не призводить до деградації сигналу поверхневої фото-



EPC.

## Список використаних джерел

- 1.1 Vinatoru, M.; Mason, T.J. Jean-Louis Luche and the interpretation of sonochemical reaction mechanisms. *Molecules* 2021, 26, 755. DOI: 10.3390/molecules26030755
- 1.2 Suslick, K.S. Sonochemistry. *Science* 1990, 247, 1439–1445. DOI: 10.1126/science.247.4949.1439
- 1.3 Sáez, V.; Mason, T.J. Sonoelectrochemical synthesis of nanoparticles. *Molecules* 2009, 14, 4284–4299. DOI: 10.3390/molecules14104284
- 1.4 Xu, H.; Zeiger, B.W.; Suslick, K.S. Sonochemical synthesis of nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 2555–2567. DOI: 10.1039/c2cs35282f
- 1.5 Gedanken, A.; Perelshtein, I. Power ultrasound for the production of nanomaterials. In *Power Ultrasonics. Applications of High-Intensity Ultrasound*; Gallego-Juárez, J.A., Graff, K.F., Eds.; Woodhead Publishing: Amsterdam, 2015; pp. 543–576. DOI: 10.1016/B978-1-78242-028-6.00018-1
- 1.6 Taha, A.; Ahmed, E.; Ismaiel, A.; Ashokkumar, M.; Xu, X.; Pan, S.; Hu, H. Ultrasonic emulsification: An overview on the preparation of different emulsifiers-stabilized emulsions. *Trends Food Sci. Technol.* 2020, 105, 363–377. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.09.024
- 1.7 Sandhya, M.; Ramasamy, D.; Sudhakar, K.; Kadirgama, K.; Harun, W.S.W. Ultrasonication an intensifying tool for preparation of stable nanofluids and study the time influence on distinct properties of graphene nanofluids – A systematic overview. *Ul-trason. Sonochem.* 2021, 73, 105479. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.105479
- 1.8 Maisonhaute, E.; Prado, C.; White, P.C.; Compton, R.G. Surface acoustic cavitation understood via nanosecond electrochemis-try. Part III: shear stress in ultrasonic cleaning. *Ultrason. Sonochem.* 2002, 9, 297–303. DOI: 10.1016/S1350-4177(02)00089-5
- 1.9 Cobley, A.; Mason, T. The evaluation of sonochemical techniques for sustainable surface modification in electronic manufac-turing. *Circuit World* 2007, 33, 29–34. DOI: 10.1108/03056120710776997
- 1.10 Paniwnyk, L.; Cobley, A. Ultrasonic surface modification of electronics materials. *Phys. Procedia* 2009, 3, 1103–1108. DOI: 10.1016/j.phpro.2010.01.230
- 1.11 Arruda, L.B.; Orlandi, M.O.; Lisboa-Filho, P.N. Morphological modifications and surface amorphization in ZnO sonochemi-cally treated

- nanoparticles. *Ultrason. Sonochem.* 2013, 20, 799–804. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.11.013
- 1.12 Savkina, R.K.; Gudymenko, A.I.; Kladko, V.P.; Korchovyi, A.A.; Nikolenko, A.S.; Smirnov, A.B.; Stara, T.R.; Strelchuk, V.V. Silicon substrate strained and structured via cavitation effect for photovoltaic and biomedical application. *Nanoscale Res. Lett.* 2016, 11, 183. DOI: 10.1186/s11671-016-1400-2
- 1.13. Skorb, E.V.; Möhwald, H. Ultrasonic approach for surface nanostructuring. *Ultrason. Sonochem.* 2016, 29, 589–603. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.09.003
- 1.14 Bai, F.; Wang, I.; Saalbach, K.-A.; Twiefel, J. A novel ultrasonic cavitation peening approach assisted by water jet. *Appl. Sci.* 2018, 8, 2218. DOI: 10.3390/app8112218
- 1.15 Nadtochiy, A.; Korotchenkov, O.; Schlosser, V. Sonochemical modification of SiGe layers for photovoltaic applications. *Phys. Status Solidi A* 2019, 216, 1900154. DOI: 10.1002/pssa.201900154
- 1.16. Angermann, H.; Henrion, W.; Röseler, A. Wet-chemical conditioning of silicon: Electronic properties correlated with the surface morphology. In *Silicon-Based Materials and Devices*; Nalwa, H.S., Ed.; Academic Press: San Diego, 2001; Volume 1, pp. 267–298.
- 1.17 Fuchs, F.J. Ultrasonic cleaning and washing of surfaces. In *Power Ultrasonics. Applications of High-Intensity Ultrasound*; Gallego-Juárez, J.A., Graff, K.F., Eds.; Woodhead Publishing: Amsterdam, 2015; pp. 577–609. DOI: 10.1016/B978-1-78242-028-6.00019-3
- 1.18 Yasui, K. Influence of ultrasonic frequency on multibubble sonoluminescence. *J. Acoust. Soc. Am.* 2002, 112, 1405–1413. DOI: 10.1121/1.1502898
- 1.19 E. Yablonovitch and T. J. Gmitter, *Solid-State Electron.* 1992 v.35, 261
- 1.20 W. D. Eades and R. M. Swanson, *J. Appl. Phys.* 58, 4267 (1985).
- 1.21 E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter, and T. B. Bright. Unusually Low Surface-Recombination Velocity on Silicon and Germanium Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, VOLUME 57, NUMBER 2, pp. 249-252.
- 1.22 A. Bansal, X. Li, I. Lauermann, N. S. Lewis, S. I. Yi, and W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 7225 (1996).
- 1.23 William J. Royea, Agnes Juang, and Nathan S. Lewis. Preparation of air-stable, low recombination velocity Si(111) surfaces through alkyl termination. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, Vol. 77, No. 13, pp. 1988-1990.
- 1.24 G. S. Higashi, R. S. Becker, Y. J. Chabal, and A. J. Becker, *Appl. Phys. Lett.* 58, 1656 (1991)

- 1.25 Hongbin Yu, Lauren J. Webb, James R. Heath, and Nathan S. Lewis. Scanning tunneling spectroscopy of methyl- and ethyl-terminated Si(111) surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, v.88, pp. 252111-1-3
- 1.26 Bengt Jaeckel, Ralf Hunger, Lauren J. Webb, Wolfram Jaegermann, and Nathan S. Lewis. High-Resolution Synchrotron Photoemission Studies of the Electronic Structure and Thermal Stability of CH<sub>3</sub>- and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Functionalized Si(111) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* 2007, v.111, pp. 18204-18213.
- 2.1. Koda, S.; Kimura, T.; Kondo, T.; Mitome, H. A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrason. Sonochem.* **2003**, *10*, 149–156.
- 2.2 LeeorKronik, YoramShapira. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surface Science Reports*.-1999.- Vol. 37, Issues 1–5.-Pages 1-206
- 3.1 M. Rebholz and N. Kruse. Mechanisms of methanol decomposition on Pd {111}. *J. Chem. Phys.*-1991.-V. 95.-N10-p.7745-7759.
- 3.2. A. V. Miller, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, and V. I. Bukhtiyarov. Mechanistic Study of Methanol Decomposition and Oxidation on Pt(111). *J. Phys. Chem. C*.- 2013.-v.117.-N16.-p. 8189–8197.