

РОЗДІЛ 6

**МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІВ Si ШЛЯХОМ
КАВІТАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ В РІДКОМУ АЗОТІ**

Сонохімічний метод створення нових матеріалів має багато переваг перед звичайним синтезом, оскільки є одночасно екологічним та дешевим. Реакції, які потребують високих температур, тиску та органічних розчинників, можна проводити у воді в умовах навколишнього середовища в присутності ультразвуку. В той же час, унікальна властивість явища УЗ кавітації для фізики твердого тіла та матеріалознавства окрім сонохімічного синтезу нових матеріалів та структур в рідкому прекурсорі полягає в тому, що кавітаційний вплив може також запускати процеси в твердих тілах, які в звичайних умовах є кінетично і термодинамічно обмеженими, наприклад, утворення нових фаз в металевих сплавах, які не передбачаються фазовою діаграмою. Важливим питанням є наскільки високих значень досягає температура в бульбашках під час колапсу та які при цьому градієнти температури створюються, оскільки саме вони забезпечують унікальні умови для запуску нелінійних процесів у твердій речовині.

В попередньому розділі було показано, що новий низькотемпературний спосіб нітридизації та структурування поверхні GaAs методом кавітаційної обробки в результаті кумуляції УЗ енергії в середовищі-посереднику (рідкому азоті) дозволяє створити на поверхні бінарного напівпровідника (GaAs) потрібну сполуку ($\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$) зі складною мікроструктурою, яка залежить від характеру включення азоту в решітку GaAs. Причому, кількість азоту перевищує межу розчинності ($x = 2\%$), і має відбуватися його впорядкування. Тобто, фактично відбувається стимульована ультразвуком структурна і фазова перебудова твердого тіла.

Але поведінка напівпровідникових поверхонь під дією акустичної кавітації все рівно залишається мало вивченим питанням. Наприклад, обробка ультразвуком кремнію в основному зосереджена на очищенні поверхні

(Nadtochiy et al., 2011) або на розвитку пористих люмінесцентних структур (Skorb et al., 2012). Також було продемонстровано ефективність збирання пошкоджень зворотного боку кремнію, введенного кавітаційним струменем (Kumano et al., 2004).

В цьому розділі буде продовжене дослідження проблеми модифікації твердого тіла шляхом кавітаційної обробки з метою отримання вираженого та контрольованого відгуку на акустичний вплив при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику та встановлено основні механізми, які відповідають за утворення наноструктурованої, оптичноактивної поверхні на прикладі моноатомного напівпровідникового матеріалу з алмазоподібною кристалічною ґраткою – кремнія.

6.1 Досліджені зразки та застосовані методики.

Експериментальні зразки підготовлялися наступним чином. Пластини кремнію (діаметр близько 76,2 мм) вирощені методом Чохральського з орієнтацією (100), які були леговані бором та мали *p*-тип провідності, розрізали на квадрати 5 мм × 5 мм і очищали протягом 10 хвилин в етанолі, а потім - у ddH₂O (вода для аналітичного лабораторного використання, ISO 3696: 1987). Всі зразки піддавалися кавітаційній обробці в рідкому азоті. Максимальне значення інтенсивності ультразвуку становило приблизно ~ 15 Вт/см² у фокусі акустичної системи. Після УЗО всі зразки відпалювалися на повітрі при 980°C протягом 1 години.

Було встановлено, що поверхня зразків у початковому стані була абсолютно плоскою, позбавленою дефектів, із виміряною шорсткістю < 1 нм. Шорсткість визначалася методом АСМ на декількох випадково обраних площадках 40х40 мкм². Рентгенограми вихідних зразків крім рефлексу Si400, виявили інтенсивну підставку в діапазоні $2\theta = 20^\circ \div 30^\circ$, що означає існування на підкладці Si аморфної тонкої плівки, очевидно, з природних оксидів кремнію, як це спостерігалось в (Kryshtab et al., 2013). Цей шар не видалявся

спеціально. Він, очевидно, зникає в процесі кавітаційної обробки, оскільки рівень модифікованої кавітацією поверхні нижчий за рівень вихідної поверхні.

Поверхня зразків кремнію у вихідному стані та після УЗ обробки досліджувалася методами оптичної мікроскопії (NV2E, Carl Zeiss Jena), електронної (JSM-6490 мікроскоп, доповнений детектором EDS JED 2300 для хімічного аналізу) та атомно-силової мікроскопії (Digital Instruments NanoScope IIIa, що працює в режимі «tapping mode»).

Були проведені систематичні дослідження фазового та хімічного складу зразків кремнію, підданих кавітаційній обробці, а також їх оптичних та фотоелектричних властивостей. Хімічний склад поверхні вивчався методом дисперсійної рентгенівської спектроскопії. Фазовий склад досліджуваних зразків вивчався методом рентгенівської дифракції (XRD) з використанням дифрактометра PANalytical X'Pert PRO з $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінюванням ($\lambda = 0,15418$ нм) в ω - 2θ -геометрії. Цей метод був застосований, оскільки він дозволяє визначати кристалічну структуру речовини, групу симетрії, дослідити деформації, їх вплив на структурні параметри, а також відстежити трансформацію структурних характеристик при послідовних обробках.

Оптичні параметри (коефіцієнт екстинкції k , показник заломлення n) і товщина порушеного шару d контролювалися методом еліпсометрії на лазерному ($\lambda = 632,8$ нм) фотоелектричному компенсаційному нуль-еліпсометрі ЛЕФ 3М-1. Еліпсометричні параметри Δ і ψ визначали за результатами вимірювань в діапазоні кута падіння $\phi = (50^\circ \div 75^\circ)$.

Вимірювання спектрів КРС у даній роботі проводилось в спектральному діапазоні $(100 \div 2000)$ см^{-1} при кімнатній температурі за допомогою спектрометра Horiba Jobin-Yvon T-64000. Для збудження використовували лінію 488 нм іонного лазера Ar-Kr. Потужність лазерного випромінювання складала $(1 \div 2)$ мВт при фокусуванні до плями діаметром 1 мкм. Спектральна роздільна здатність спектрометра була не менше, ніж $0,15 \text{ см}^{-1}$.

В даній роботі вимірювання спектрів ІЧ поглинання проводилось в діапазоні $(500 \div 5000) \text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю 2 см^{-1} за кімнатної температури за допомогою спектрометра Infracum FT-801.

6.2 Дослідження морфології та елементного складу поверхні кристалів кремнію після кавітаційної обробки в рідкому азоті.

Дослідження впливу ультразвуку на властивості кремнієвої мішені при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику, яким в нашому випадку є рідкий азот, показало зміни як морфології, так і хімічного складу поверхні, а також покращення фотоелектричних властивостей зразків кремнію, підданих обробці в кавітуючій рідині (Kryshtab et al., 2013; Savkina et al., 2012; Savkina et al., 2015; Savkina et al., 2016). Дійсно, на відміну від кГц режиму (Virot et al., 2012), який призводить до утворення тріщин і руйнування поверхні кремнію після тривалої обробки (див. [Рис. 6.1](#)), ми спостерігали утворення мікро- та наномасштабних складних структур уже після перших 10 - 15 хвилин УЗО при частоті 3-6 МГц, а також інші цікаві ефекти, які і будуть описані в цьому розділі.

6.2.1 Морфологія поверхні кристалів кремнію після обробки в кавітуючій рідині.

На [Рис.6.2](#) (а-е) показано типові оптичні та електронні (7 кВ, x2000) зображення зразків кремнію після обробки в УЗ реакторі. Усі зразки демонстрували незначну модифікацію поверхні протягом перших 5 хв обробки. Приблизно через 10 хв оптична ([Рис. 6.2\(а\)](#)) та електронна ([Рис. 6.2\(б\)](#)) мікроскопія виявляє невеликі ямки на поверхні. Після 15 ÷ 30 хвилин обробки ультразвуком характер модифікації поверхні стає більш складним. Разом з невеликими ямками утворюються округлі ділянки подекуди правильної форми діаметром від 5 мкм до 30 мкм ([Рис. 6.2 \(в\)-\(е\)](#)).

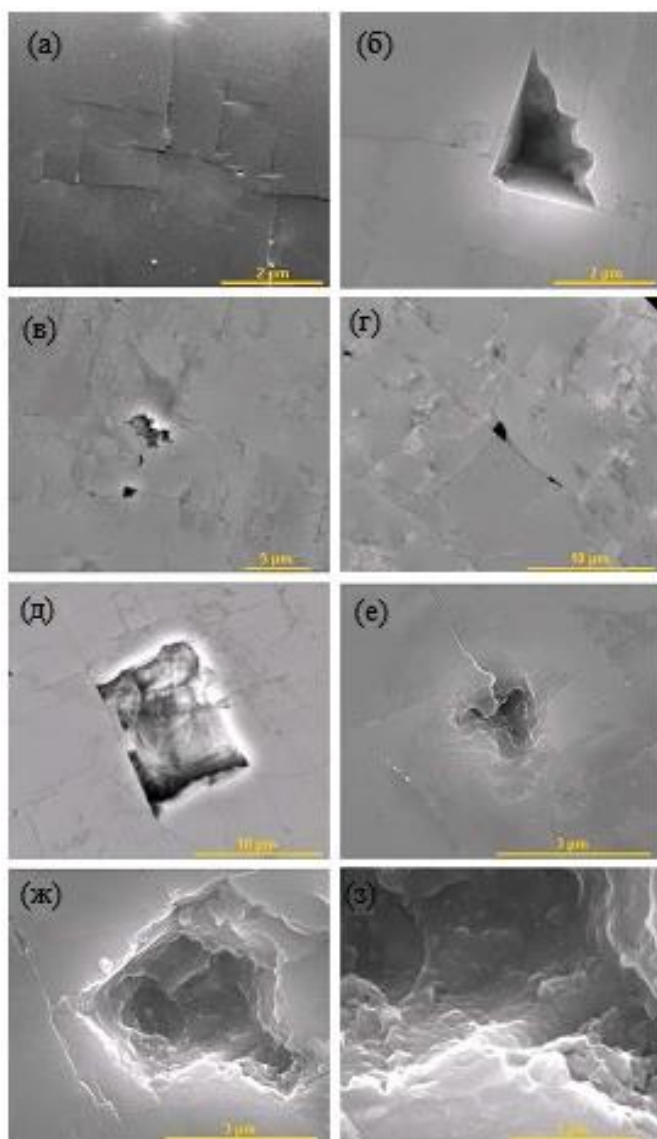


Рисунок 6.1 Адаптоване з роботи (Viro et al., 2012) електронне зображення поверхні кремнія (100), що свідчить про кристалографічне поширення тріщин та еволюцію дефектів. Тривалість обробки ($I_{\text{уз}} = 32 \text{ Вт см}^{-2}$, 20 кГц, 20°C, H_2O , $V = 250 \text{ мл}$): (а) – 5 годин, (б та в) – 7 годин, (г) – 9 годин, (д) – 12 годин, (е-з) – 15 годин. Зовнішній огляд вказує на прямолінійну геометрію тріщин (а-д), яка переходить в пластичні форми (д-з), що свідчить про перехід матеріалу від крихкого до пластичного стану.

Мікроскопічні дослідження (особливо виразним є електронне зображення на [Рис.6.2\(е\)](#)) виявили ріст дендритоподібних об'єктів всередині структурованої кавітаційним впливом області зразків Si.

Окрім округлих відбитків з дендритами спостерігалися також структури, подібні до тих, що зафіксовані на поверхні арсеніду галію, - наноструктуровані всередині круги, оточені ободом. Оптичне зображення та АСМ реконструкція типової структури показана на [Рис. 6.3](#). Діаметр структури складає величину $\sim 100 \text{ мкм}$, висота ободу - $\sim 200 \text{ нм}$. Було також показано, що перекриття металевою сіткою поверхні напівпровідникової мішені призводить до

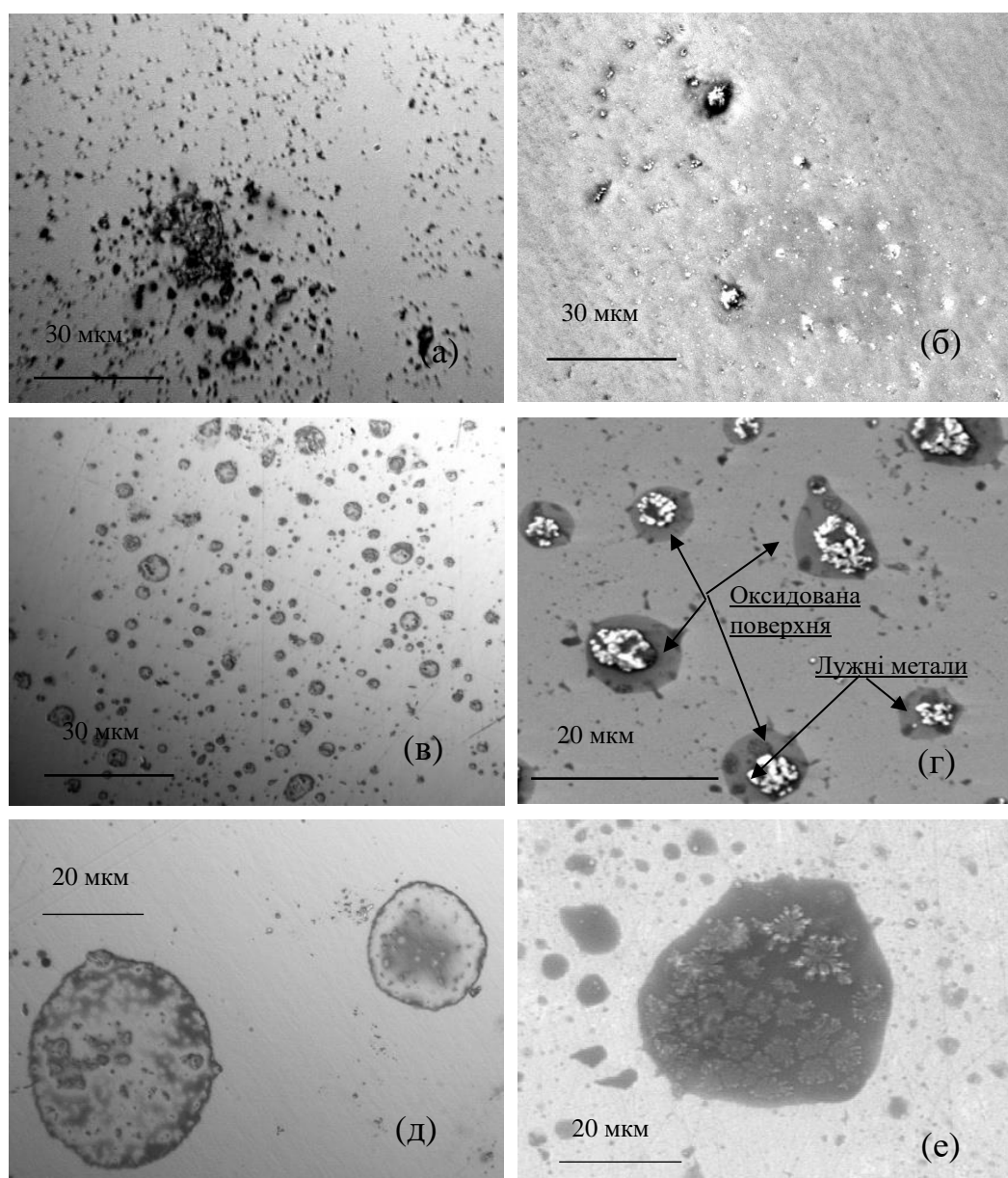


Рисунок 6.2 - Оптичні (а), (в), (д) та відповідні електронні (б), (г), (е) зображення поверхні Si опроміненого в УЗ реакторі: 15 Вт/см² та 6 МГц.

утворення двовимірного масиву нерівностей. Вид поперечного перерізу структурованої таким чином поверхні показаний на [Рис.6.4](#)

Подальші дослідження виявили цікавий ефект. Було встановлено, внесення в УЗ- реактор невеликої кількості магнію та обробка досліджуваних зразків при максимальних значеннях акустичної потужності та в частотному діапазоні (1 ÷ 3) МГц дозволила отримати на поверхні кремнію дендритоподібні

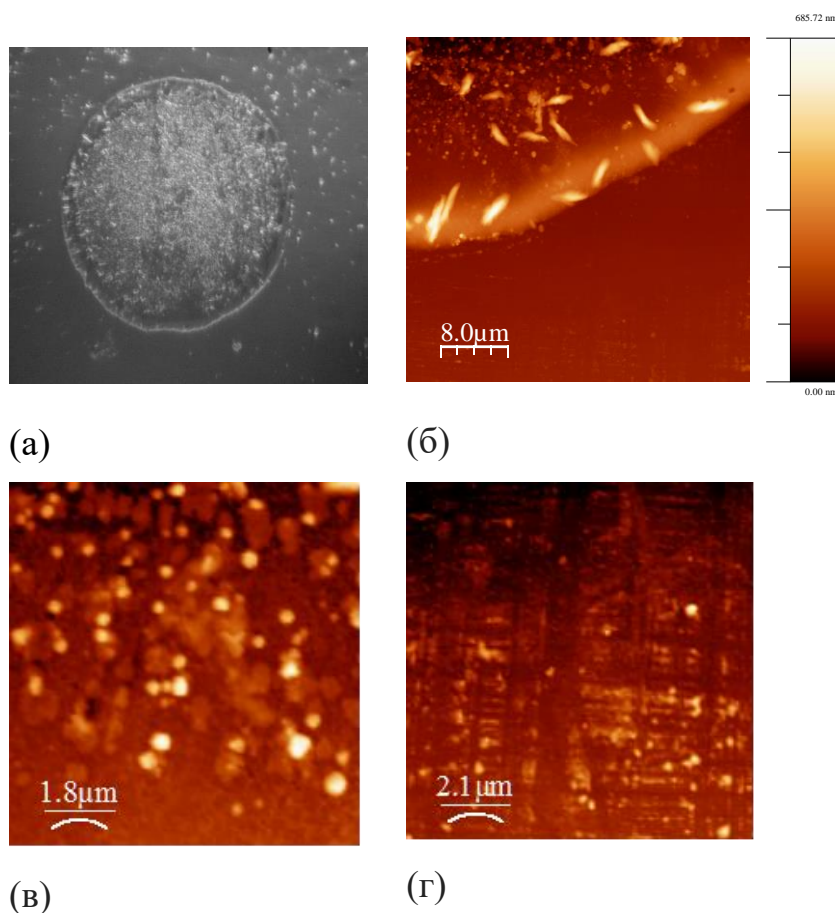


Рисунок 6.3 - Оптичне зображення (а) та АСМ реконструкція (б) – (г) структури на поверхні зразка Si, опроміненого в УЗ реакторі: 15 Вт/см^2 та 6 МГц. Зображення (в) – АСМ реконструкція поверхні всередині кола, (г) – зовні кола при перекритті поверхні металевою сіткою.

структури та об'єкти з кристалічною симетрією, які показані на [Рис. 6.5 \(а\)-\(в\)](#). Вигляд поверхні зразків після подальшого відпалу (980°C , 1 година в атмосфері оточуючого середовища) показаний на [Рис. 6.5 \(г\)-\(е\)](#).

Отже, при внесенні в кавітуючу рідину (в нашому випадку кріогенну) твердого тіла на його поверхні створюються умови, достатні не тільки для її структурування, але й для ініціювання процесу росту. Причому на поверхні кремнію реалізуються нерівноважні умови кристалізації, що зумовлює появу нерівноважних форм кристалів - дендритів. Зазвичай формування дендритів відбувається при швидкій кристалізації речовини в обмежених умовах росту, в тому числі внаслідок нерівномірного надходження речовини до окремих частин зростаючих кристалів. Необхідними умовами для утворення дендритів є сильне переохолодження і недостатнє перемішування розплаву (Федотов, 2012).

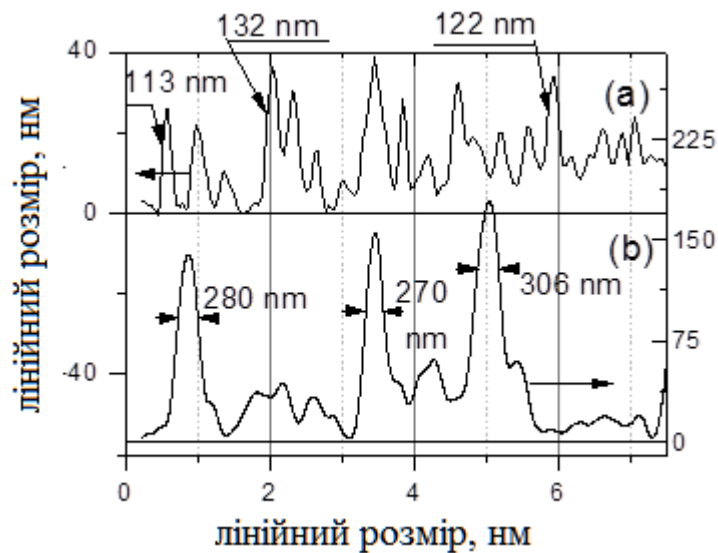


Рисунок 6.4 – Рельєф структурованої (6 МГц) поверхні кремнію: (а) – при перекритті поверхні металевою сіткою; (б) - без металевої сітки.

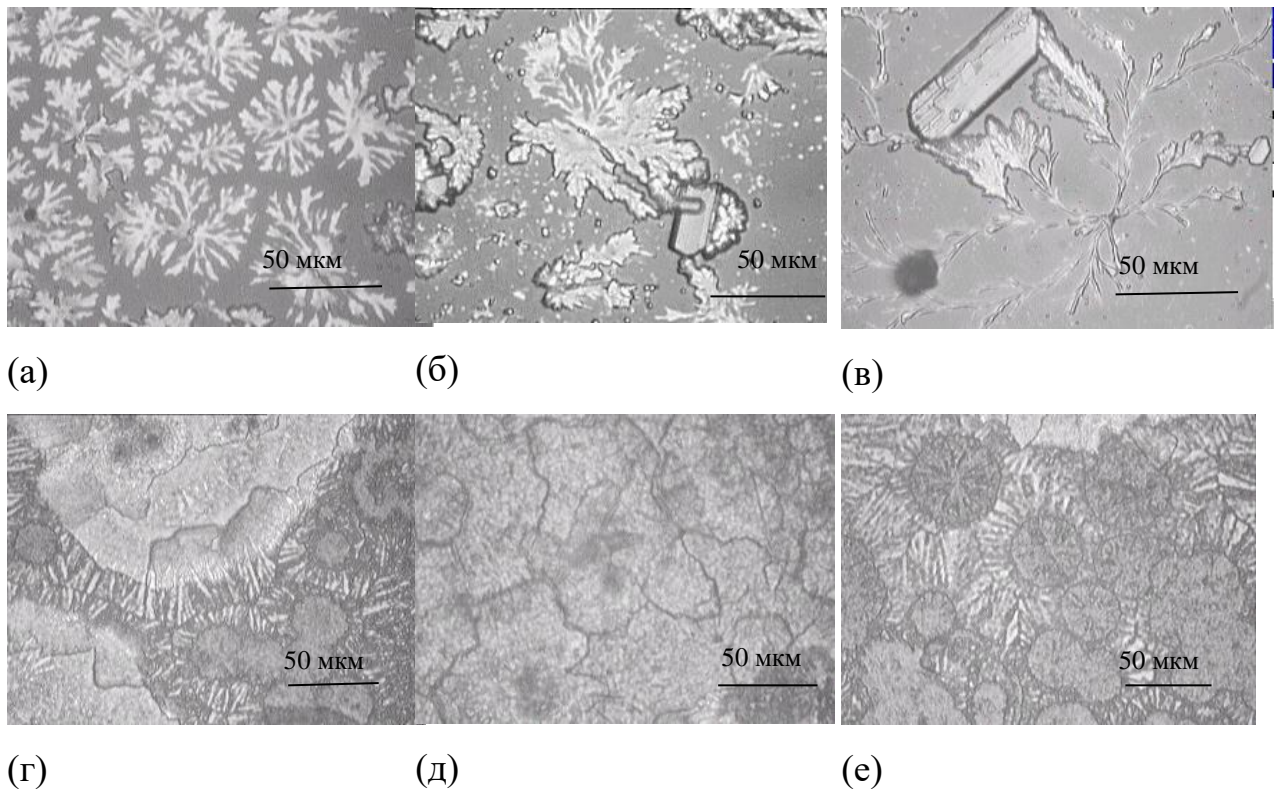


Рисунок 6.5 – Оптичні зображення поверхні кремнію після обробки в УЗ- реакторі при максимальних значеннях акустичної потужності та в частотному діапазоні (1 ÷ 3) МГц (а-в) та після відпалу при 980°C протягом 1 години (г-е).

Можливість реалізації дендритної схеми формування кристала обумовлена тим, що максимальна швидкість росту кристалітів спостерігається

в напрямку найбільш щільного пакування атомів. В результаті в таких напрямках виростають довгі «гілки», які називаються осями першого порядку, які ми можемо спостерігати на [Рис. 6.5 \(в\)](#). По мірі зростання на осях першого порядку дендрита з'являються і починають рости «гілки» другого порядку, і т. д. Найбільш істотно впливають на форму і розміри зростаючих зерен умови відведення тепла в процесі кристалізації.

6.2.2 Визначення хімічного складу приповерхневих шарів кремнію після УЗО

Дослідження хімічного складу поверхні кремнію методом ЕДС показали, що структуровані ділянки є окисленими. Спектри ЕДС для типових ділянок структурованої поверхні показані на [Рис. 6.6](#) та [Рис. 6.7](#). Також в структурованих областях виявлено появу таких металів, як Na, K та Ca. Ваговий відсоток лужних металів складає $(0,6 \div 1,37) \%$ для Na, $(0,16 \div 2,5)\%$ для K та $(0,19 \div 2,07) \%$ для Ca. Ваговий відсоток кисню в деяких областях досягає 12 %.

Слід відзначити, що в результаті кавітаційної обробки на поверхні кремнію виявлено не лише дивовижну кількість домішок, але й сполуки, що мають кристалічну структуру, а саме – силікати лужних та лужноземельних

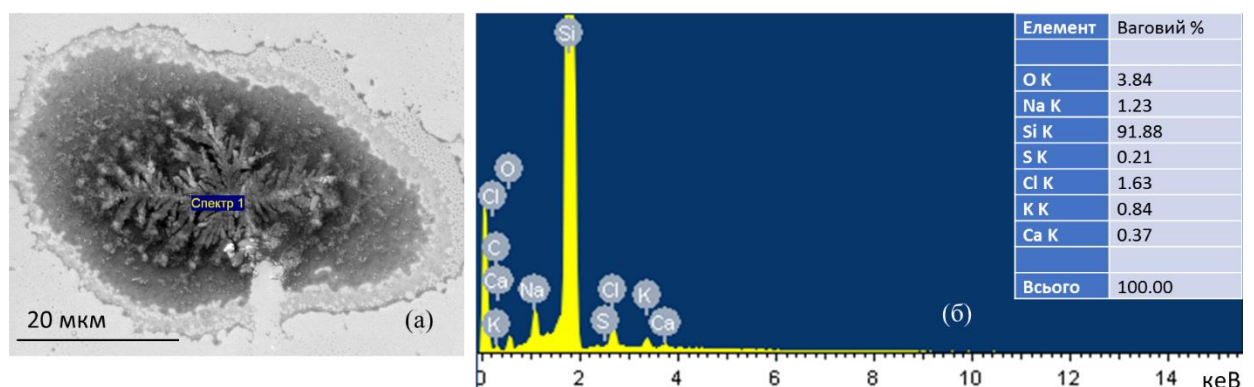


Рисунок 6.6 - Електронне зображення (а) та спектр ЕДС (б) ділянки структурованої поверхні кремнію з дендритоподібними утвореннями.

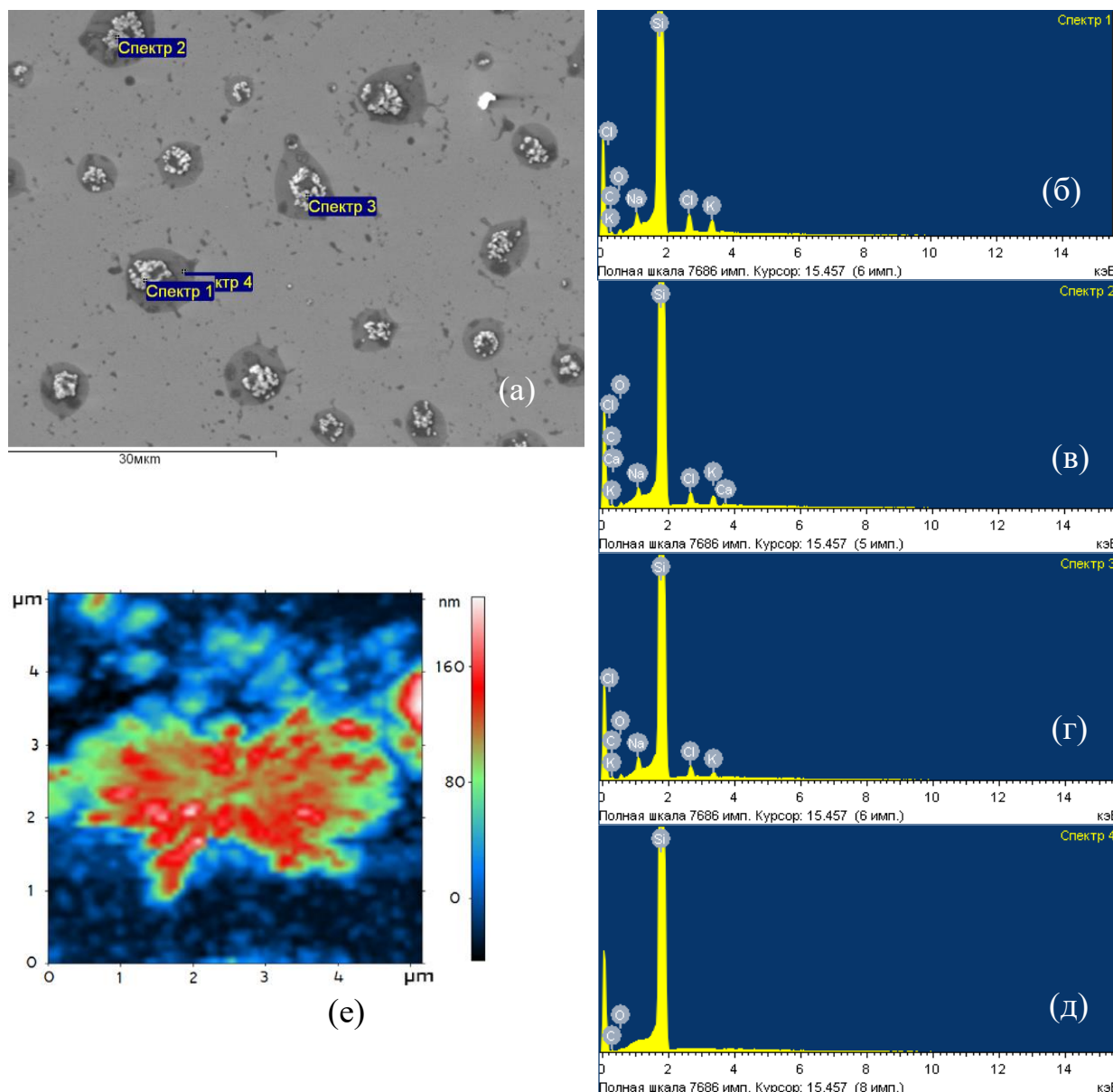


Рисунок 6.7 – Електронне зображення (а) та відповідні спектри ЕДС (б) – (д) типової ділянки структурованої поверхні кремнію. Зображення (е) – АСМ реконструкція структури, подібної до дендриту.

металів $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_{10})$ та CaSiO_3 (Kryshtab et al., 2013). Цей результат буде обговорюватися в пункті 6.4. Зауважимо тільки, що більшість силікатів мають низьку симетрію. Мала гірничо-енциклопедія говорить про те, що 45% з них належать до моноклінної сингонії, 20 % — до ромбічної та 9 % — до

триклинної (Мала гірнича енциклопедія, 2013). Якісний аналіз зображень кристалітів, які утворилися на поверхні кремнієвої підкладки в результаті обробки в УЗ реакторі (Рис. 6.5 (б) та (г)), дозволяє віднести їх за кристалографічними ознаками до однієї з нижчих категорій симетрії.

6.3 Модифікація властивостей приповерхневих шарів кристалів кремнію після кавітаційної обробки у рідкому азоті

Властивості кристалів кремнію після кавітаційної обробки були всебічно охарактеризовані. Вивчалися фотоелектричні та оптичні властивості, а також структурні перетворення в приповерхневих шарах.

6.3.1 Фотоелектричні властивості

Було встановлено, що у вихідному стані зразки досліджуваних кристалів були практично не фоточутливі. Спостерігався мало інтенсивний селективний пік із спектральним положенням «червоної» границі, що відповідає ширині забороненої зони кремнію $E_g = 1,158$ еВ при 300 К. Обробка в рідкому азоті та відпал протягом однієї години при 980° С привели до суттєвої трансформації фотоелектричних властивостей приповерхневих шарів кремнію. Зареєстрований сигнал фото-ЕРС в широкому спектральному проміжку від видимого до ближнього ІЧ діапазону (від 0,5 мкм до 1,2 мкм).

Відповідні спектри фото-ЕРС з розділенням на елементарні контури показані на Рис. 6.8. Для визначення положення та інтенсивності складових компонентів спектрів фото-ЕРС була застосована процедура підгонки з використанням функції Лоренца. Отримані спектри можуть бути описані трьома лоренціанами. Енергія, визначена для кожного лоренціана, представлена в Таблиці 6.1.

Як видно, у спектрах кристалів, які піддавалися обробці в кавітуючій відповідає ширині забороненої зони кремнію $E_g = 1,158$ еВ при 300 К. Поява смуги А (1,07 еВ) вказує, очевидно, на деформаційне звуження E_g кремнію

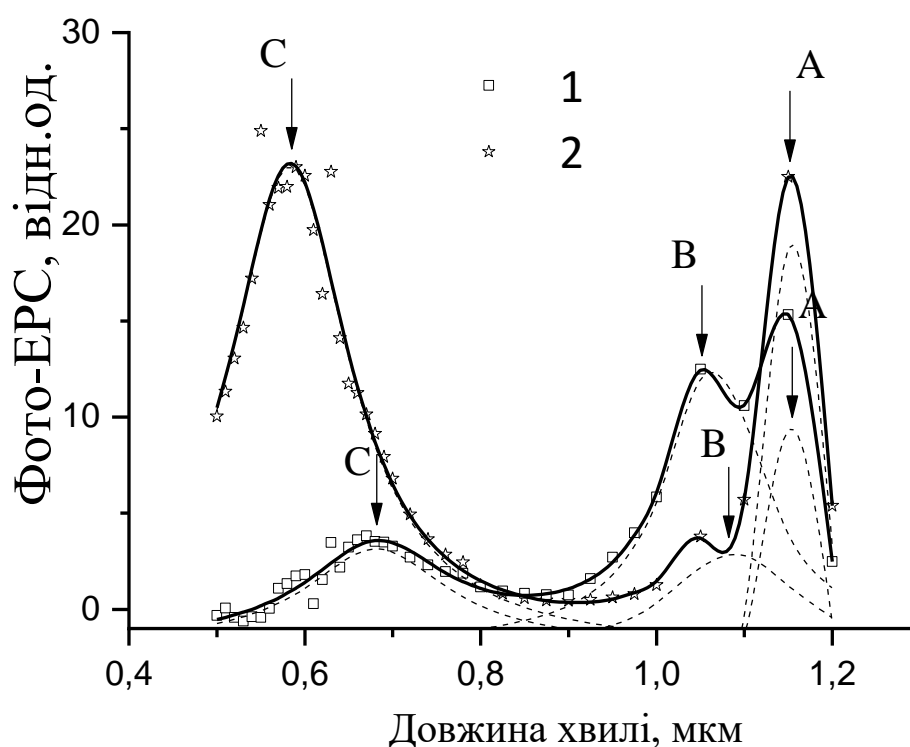


Рисунок 6.8 - Спектральні залежності поверхневої фото-ЕРС типових досліджених зразків (100) Si отримані, після кавітаційної обробки в рідкому азоті протягом 15 хв (крива 1) та 30 хв (крива 2) при $f_{\text{уз}} = 3$ МГц та після відпалу протягом 1 години при 980°C . Вимірне значення фото-ЕРС складало ~ 30 мкВ при густині світлової потужності $\sim 0,01 \text{ Вт мм}^{-2}$. Точки є експериментальними даними, лінії - результати процедури підгонки. (Savkina et al., 2015)

рідині протягом 15 та 30 хвилин, спостерігається смуга (B), що (Ting-Kuo Kang et al., 2012). Після відпалу на спектрах фото-ЕРС з'являється також смуга C, поява якої може бути пов'язана з утворенням нової сполуки на поверхні кремнію. Збільшення часу обробки призводить до короткохвильового зсуву (від 1,82 еВ до 2,13 еВ) та до зростання інтенсивності цього піку.

Енергетичне положення піків спектрів фото-ЕРС, показаних на [Рис. 6.8](#)

Положення піка	A	B	C
Si, після 15 хв. обробки	1,07 eV	1,17 eV	1,82 eV
Si, після 30 хв. обробки	1,07 eV	1,15 eV	2,13 eV

[Таблиця 6.2](#)

Оптичні характеристики типових зразків Si після кавітаційної обробки (індекс 1 -15 хв) та (індекс 2 - 30 хв) та відпалу, $\lambda = 632.8$ нм.

	n_1	k_1	d_1 , нм	n_2	k_2	d_2 , нм
Підкладка Si	3,88	0,029	-	3,88	0,023	-
Проміжний шар	3,12	0,026	~500	2,45-2,52	0,035	~280
Верхній шар	1,43-1,48	$\rightarrow 0$	130	1,038	0,09	360-390

6.3.2 Оптичні властивості

Оптичні характеристики відпалених після кавітаційної обробки зразків кремнію досліджували методом еліпсометрії. Оптичні параметри були розраховані в рамках моделі, яка передбачала формування складної оптичної системи з двома перехідними шарами. Значення коефіцієнта екстинкції k , показника заломлення n та товщини шарів представлені в [Таблиці 6.2](#). Товщина підкладки вважається напівнескінченною. Відповідно до бази даних показників заломлення (www.refractiveindex.info), проміжний шар на підкладці може бути пов'язаний з утворенням сполуки SiN_x збагаченої кремнієм. Для підтвердження такого припущень звернемося до роботи (Vetter, 1999), яка ілюструє відповідність між значеннями оптичної ширини забороненої зони та показником заломлення розпилених плівок SiN_x з різним складом (див. [Рис. 6.9](#)). Порівнявши дані роботи (Vetter, 1999) та дані, наведені в [Таблиці 6.2](#), можна припустити, що матеріалу з показником заломлення 3,12

відповідає ширина забороненої зони $\sim 1,8$ еВ, а матеріалу з показником заломлення $\sim 2,5$ - ширина забороненої зони $\sim 2,1$ еВ. Якщо співставити ці значення з положеннями смуг на спектрах фото-ЕРС (Рис. 6.8), то можна припустити, що проміжний шар, що утворився на кремнієвій підкладці, відповідає за фоточутливість в короткохвильовій області.

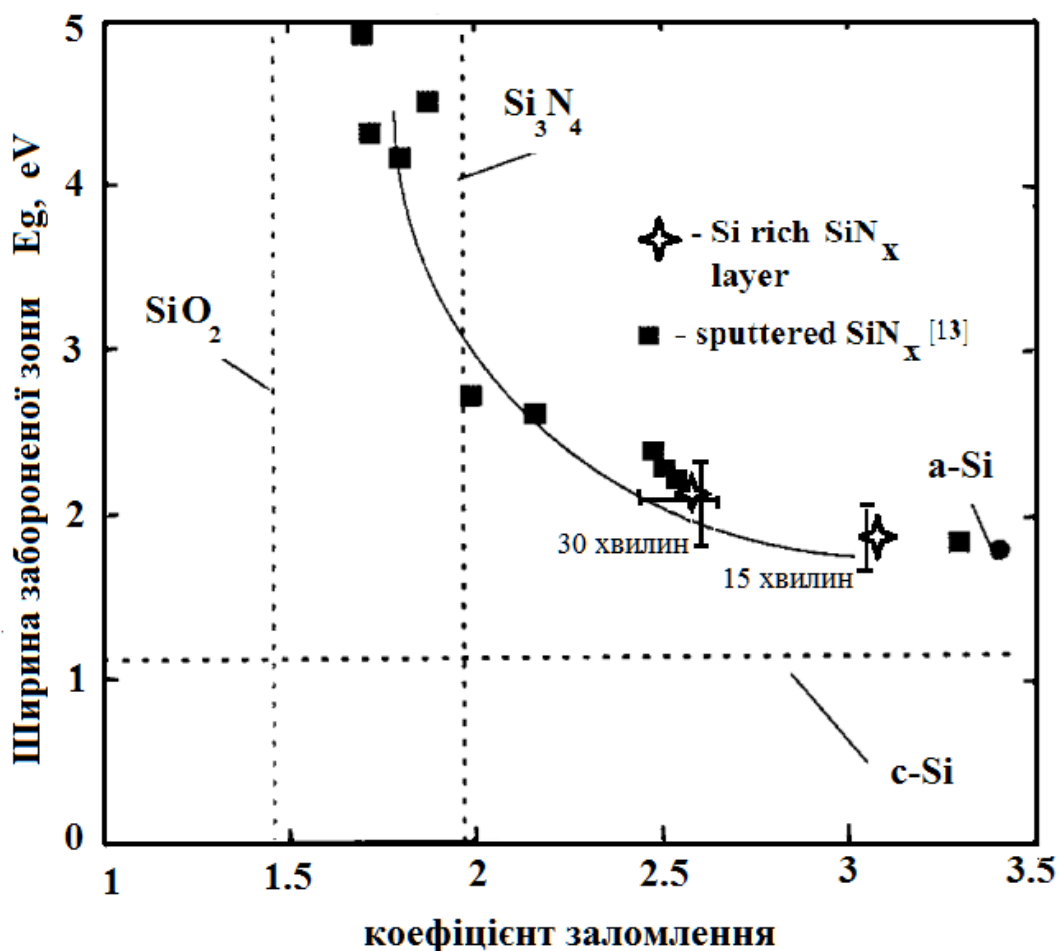


Рисунок 6.9 –Залежність, яка відображає відповідність ширини забороненої зони та коефіцієнта заломлення для плівок SiN_x з різним складом (Vetter, 1999). Показані данні також для аморфного кремнію (a-Si), стехіометричного Si₃N₄ та SiO₂. Данні для кремнію після кавітаційної обробки різної тривалості показані зірочками.

Другий (верхній) шар за оптичними параметри ідентифікований як SiO_2 . Коефіцієнт заломлення плівки SiO_2 товщиною 130 нм знаходиться в інтервалі $(1,43 \div 1,48)$, а коефіцієнт екстинції прямує до 0. Цікаво, що при збільшенні часу кавітаційної обробки, коли оптична мікроскопія демонструє утворення дендритоподібних структур на поверхні кремнію, дослідження методом еліпсометрії демонструє суттєве зменшення коефіцієнту заломлення (до 1,04) та збільшення товщини приповерхневого шару майже втричі. Крім того, коефіцієнт екстинції утвореного шару відрізняється від нуля, що означає підвищення його оптичної густини.

Матеріали з екстранизьким значенням показника заломлення можуть бути ідентифіковані як поруваті в наномасштабі (Schubert et al., 2007). Оптичні плівки, що складаються з масиву нанострижнів SiO_2 з показником заломлення всього $n = 1,08$ були продемонстровані в роботах (Xi et al., 2005; Xi et al., 2006). По аналогії в нашому випадку низький показник заломлення можна пов'язати з утворенням дендритних структур на поверхні Si після кавітаційної обробки.

Отже, вивчення оптичних властивостей структурованих зразків кремнію методом еліпсометрії показало, що внаслідок кавітаційної обробки в приповерхневих шарах Si утворюється складна оптична система – прихований шар SiN_x збагачений кремнієм та верхній шар SiO_2 , який трансформується в шар з наднизьким показником заломлення, імовірно шар дендритних структур.

6.3.3 Рентгеноструктурний аналіз

Еволюцію зразків кремнію після УЗ обробки в кавітуючій рідині демонструє Рис. 6.10. Рентгенограма зразка в початковому стані демонструє лише пік дифракції Si (400), який вказує на (100) орієнтацію кремнієвої пластини. Наявність підвищеної інтенсивності фону в діапазоні $2\theta = (20 \div 30)^\circ$ вказує на присутність аморфної фази (очевидно, оксиду кремнію) на поверхні підкладки. Після кавітаційної обробки на рентгенограмах з'являються додаткові піки, поява яких пов'язана з утворенням нових сполук на

напівпровідниковій поверхні - силікатів та сульфатів лужних та лужноземельних металів. Розмитий пік при $2\theta = 21,5^\circ$ (перевернутий трикутник на Рис.6.10) є ознакою рефлексу нанокристалічного SiO_2 .

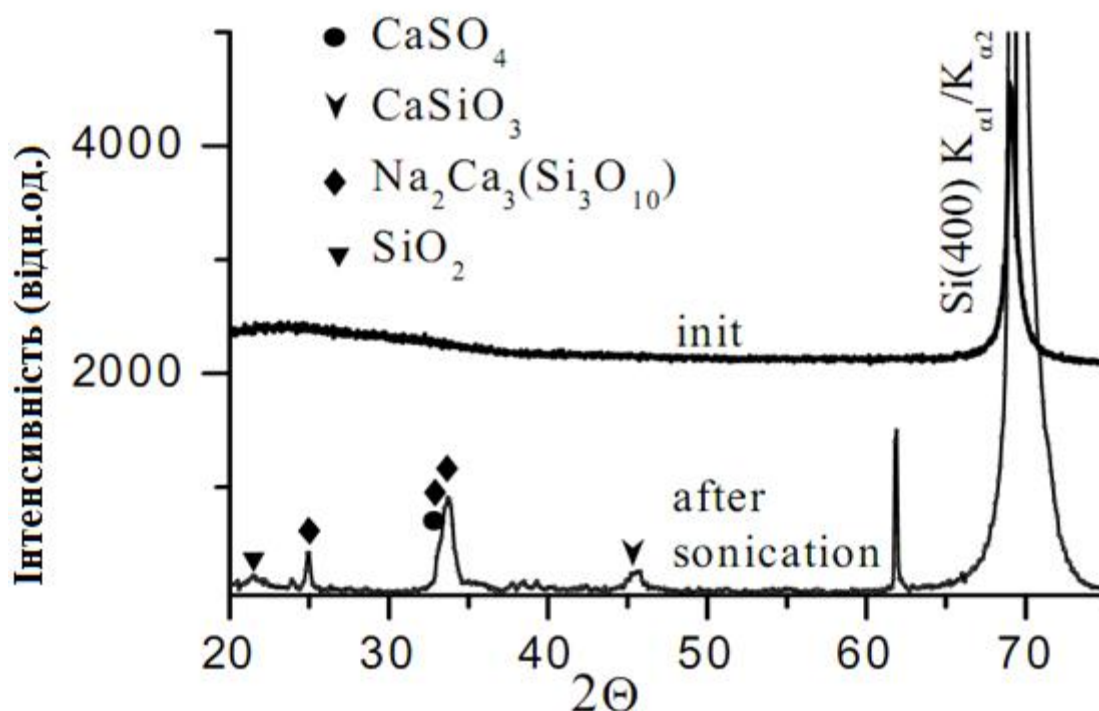


Рисунок 6.10 – Рентгенограми типового зразка Si у вихідному стані та після УЗ обробки в кавітуючій рідині. Для ідентифікації піків була застосована кристалографічна база WWW-MINCRYST (<http://database.iem.ac.ru/mincryst>.)

Після кавітаційної обробки спостерігається розщеплення піку Si (400) (Рис. 6.9, крива 1). Виявлено інтенсивний пік при $2\theta = 69.27^\circ$, що відповідає (400) відбиттю для кремнію, та інтенсивний пік при $2\theta = 69,74^\circ$. Більше того, пік з інтенсивністю $0,5I_{400}$ спостерігається між згаданими піками. Це розщеплення, ймовірно, пов'язане з відбиттям від структури приповерхневий шар/ кремнієва пластина без різкої межі розділу. Після відпау розщеплення піків залишається, але стає меншим (Рис. 6.11, крива 2), що може бути пов'язано з частковою взаємодифузією додаткових елементів в структурованій області.

Використавши положення піку (400) на рентгенограмі (Рис.6.11 (а)), був визначений параметр кристалічної ґратки - $a = 5,4248 \text{ \AA}$ ($2\theta = 69,27^\circ$). Це значення приблизно на 0,2% менше за відповідну величину для вихідного зразка ($a_0 = 5,4344 \text{ \AA}$, $2\theta = 69,05^\circ$). Ця різниця свідчить про стискання

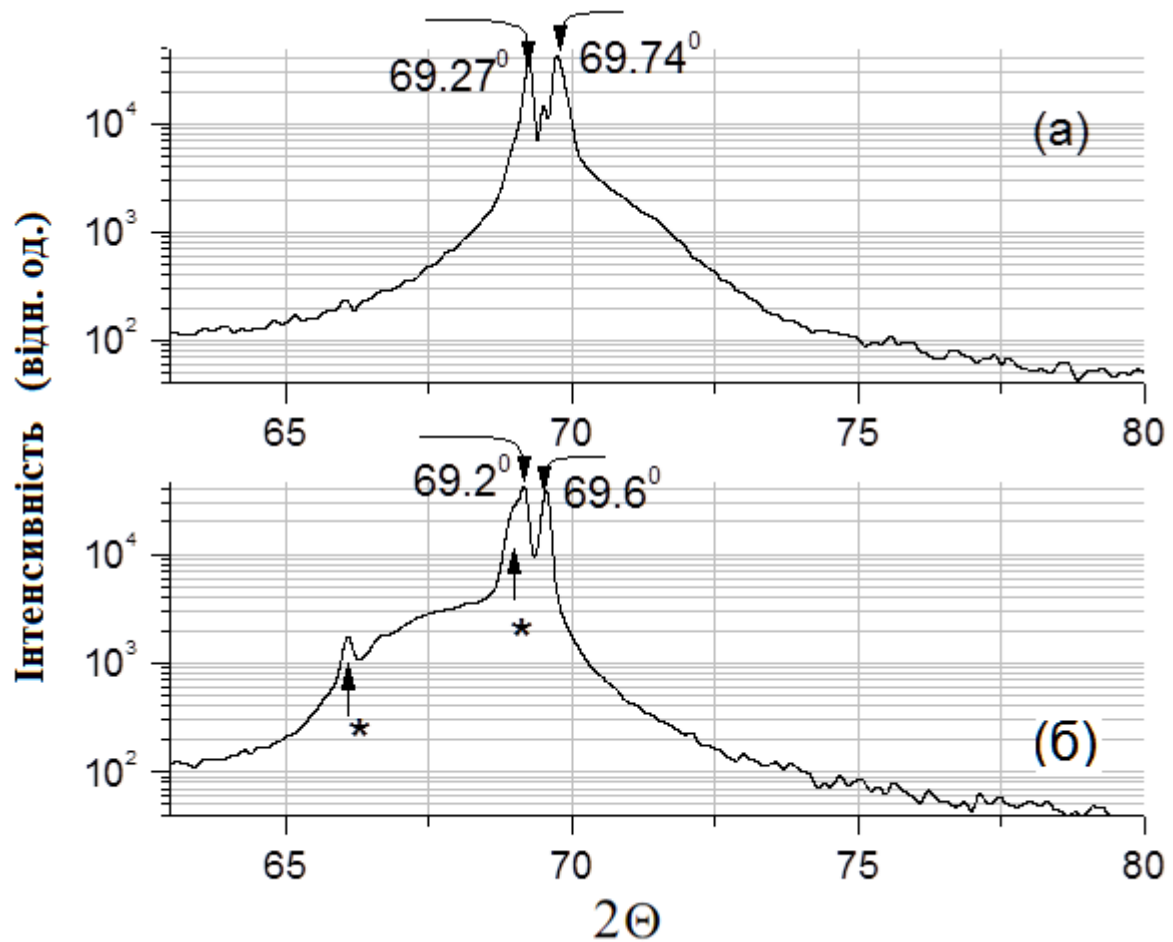


Рисунок 6.11 - Рентгенограми типового зразка Si (а) після УЗ- обробки в кавітуючій рідині та (б) – після відпалу.

кристалічної ґратки кремнію після кавітаційної обробки. Відповідне механічне напруження структури, що утворилася в результаті кавітаційної обробки, було визначено за відомим виразом $\sigma = \frac{E\varepsilon}{(1-\nu)}$, де E – модуль Юнга, ν - коефіцієнт Пуассона, $\varepsilon = \frac{\Delta a}{a}$ - механічна деформація, і складає приблизно 1.25 ГПа.

Криві дифракційного відбиття для зразків, досліджених до і після обробки ультразвуком, показані на Рис. 6.12. Крива для зразка у вихідному стані симетрична, величина FWHM складає 22 кут.сек. Після кавітаційної обробки крива гойдання стає розширеною (величина параметра FWHM збільшується до 29 кут.сек.) і зсувається в бік більших кутів, що вказує на появу деформацій стискання в напрямку перпендикулярному до поверхні зразка (Рис. 6.12). Цей результат корелює з розщепленням дифракційного піку Si (400) (Рис. 6.11) та з результатами дослідження оптичних характеристик методом еліпсометрії, оскільки добре відомо, що утворення зв'язаного шару з іншими параметрами структури викликає деформацію решітки матеріалу підкладки.

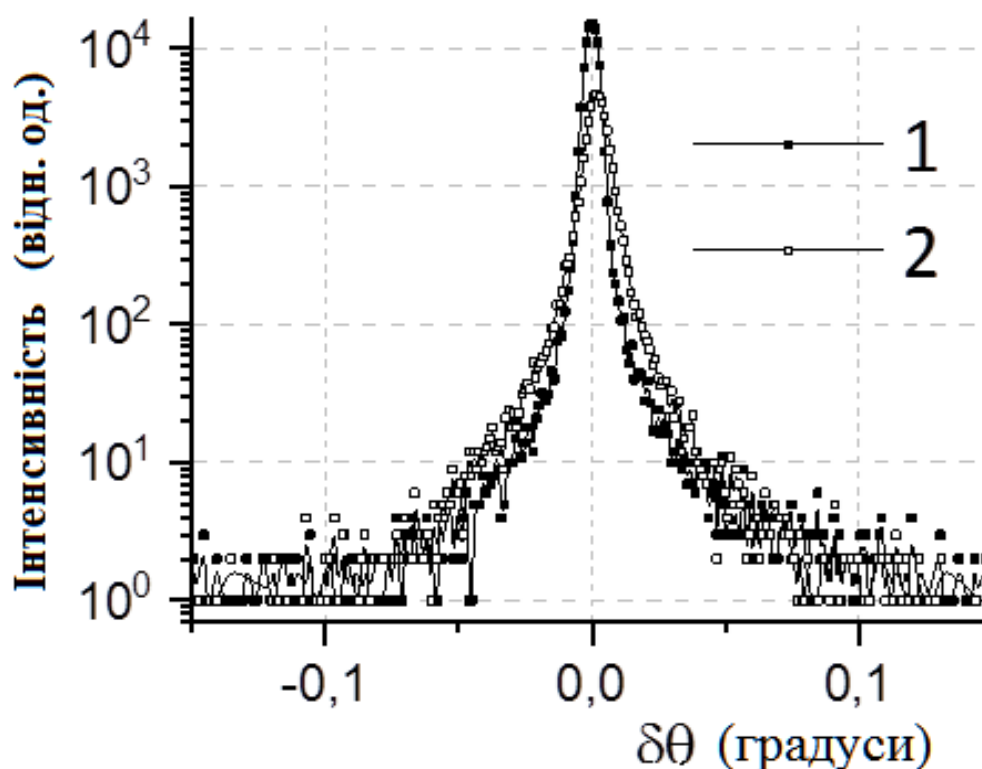


Рисунок 6.12 - Рентгенівські криві дифракційного відбиття Si (400)

типового зразка в початковому стані (1) і після кавітаційної обробки (2).

6.4 Створення нанокompозитних багатофункціональних структур на основі мультикристалічного кремнію, функціоналізованого силікатами кальцію.

Таким чином, встановлено, що кавітаційний вплив на напівпровідникову підкладку призводить до структурування її поверхні та модифікації властивостей приповерхневих шарів. Причому реалізуються умови, яких достатньо для утворення нової фази – як прихованих шарів нестехіометричного нітриду кремнію, так і силікатів лужногалоїдних елементів. Особливо цікавим серед останніх є силікат кальцію внаслідок поєднання унікальних властивостей, таких як придатність для застосування в НВЧ-електроніці ($\epsilon_r = 6,3 \div 6,8$, $Q_{xf} = 16000 - 24000$ Гц, див. Рис. 6.13) та для створення стабільних люмінофорів білих світлодіодів теплого спектру, а також біосумісність. Тобто, задача виготовлення композитної структури, яка інтегрує структурований кремній з біоактивним силікатом, є цілком реалістичною в умовах кавітаційного впливу в середовищі-посереднику.

Матеріали, якими буде функціоналізована поверхня кремнію - іносилікат CaSiO_3 та ортосилікат Ca_2SiO_4 кальцію, широкозонні діелектрики, ширина забороненої зони E_g яких становить, відповідно, 5,45 еВ та 6,8 еВ, важливі для певних областей мінералогії, промислової неорганічної хімії, а також медицини. Так, іносилікат кальцію (волластоніт, CaSiO_3) є матеріалом з відмінною біоактивністю та біосумісністю (Ni et al. 2007; Xiong et al., 2013; Pan et al. 2016)

В той же час, силікати кальцію відомі як достатньо стабільні та прості для створення люмінофори для білих світлодіодів теплого спектру. Активовані іонами Mn^{4+} , вони розглядаються як перспективна альтернатива червоним фосфорам, легованим рідкісноземельними елементами (Kulkarni et al., 2013). Силікати кальцію проявляють також іонну селективність по відношенню до двозарядних катіонів важких металів таких як Ni, Hg, Cu, Cd та виконують функцію твердотілого сорбенту CO_2 . Часткове заміщення

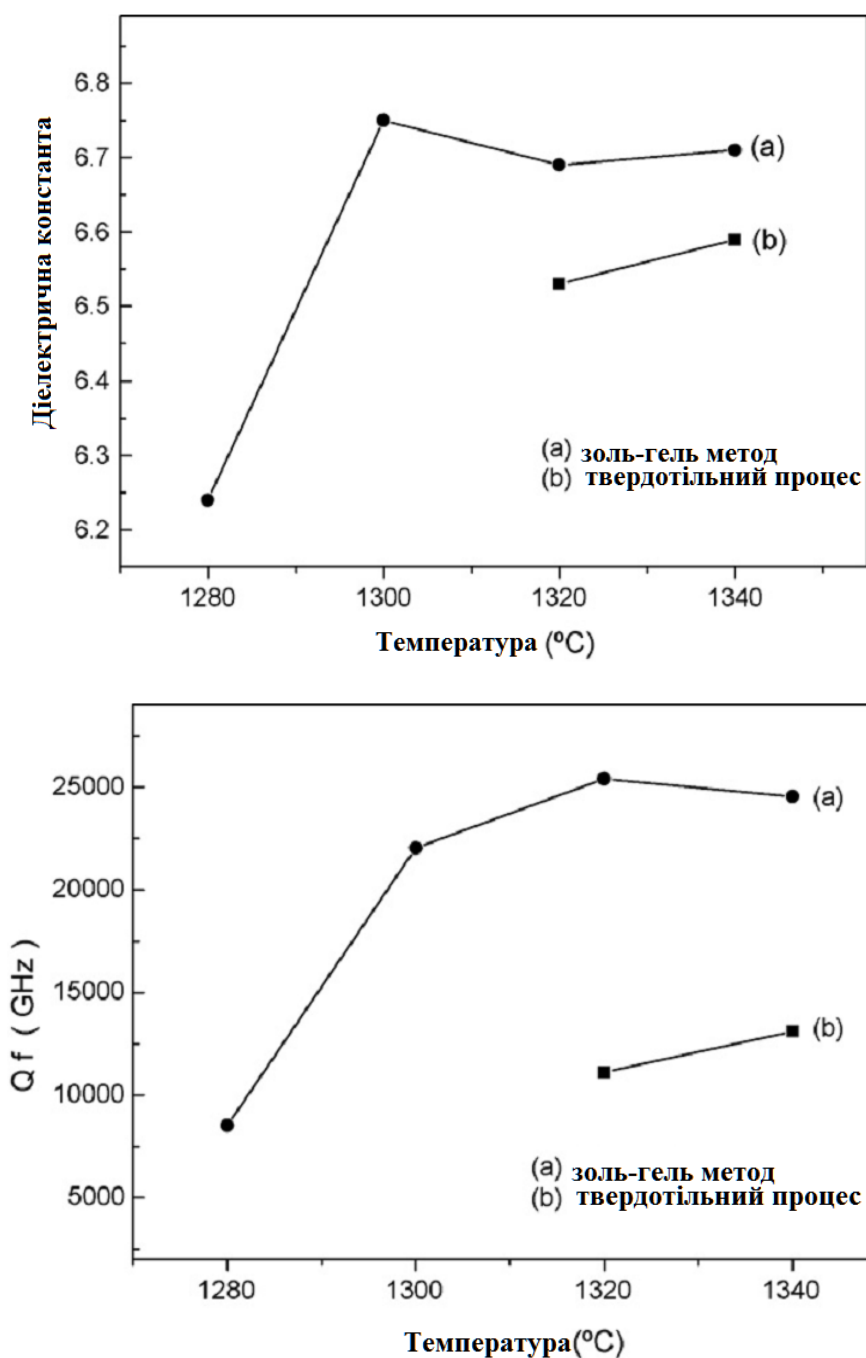


Рисунок 6.13 Діелектрична константа та величина Qxf силікату кальцію, отриманого різними методами (Wang et al., 2008)

кальція на натрій надає йому селективність по відношенню до іонів цезія. За кристалічною симетрією іносилікат кальцію відноситься до перовскітів.

Науково-дослідні роботи проводяться по отриманню CaSiO_3 за допомогою хімічного методу осадження. Механохімічний процес є

альтернативним способом отримання CaSiO_3 . Цей процес має ряд переваг, таких як більш низька температура спікання, однорідний розмір часток з вузьким розподілом частинок за розмірами і утворення CaSiO_3 при температурі навколишнього середовища з використанням оксидних матеріалів, які є інертними. Спосіб сонохімічного синтезу CaSiO_3 на поверхні Si, який застосований в роботі, не тільки набагато дешевший і екологічно чистий у порівнянні з хімічним осадженням або механохімічним процесом. Використання УЗ кавітації для маніпулювання поверхнею напівпровідника у малому масштабі дозволить в такий спосіб отримати Si з унікальним поєднанням фотовольтаїчних властивостей і біосумісності.

6.4.1 Виготовлення композиту $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CaSiO}_3$.

Напівпровідникова мішень була розміщена в УЗ реакторі у зоні фокусування. Порошок солі кальцію глюконової кислоти $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{CaO}_{14}$ додавався в реактор. Його термічне розкладання під час кавітаційної обробки призводить до утворення оксиду кальцію CaO , вуглецю C , вуглекислого газу CO_2 та води H_2O (Рис. 6.14). Після ультразвукової обробки зразки

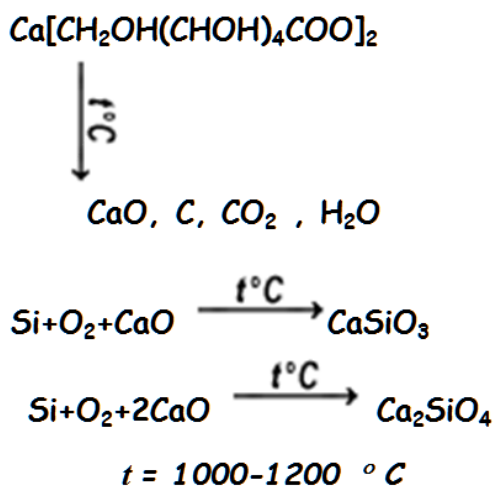


Рисунок 6.14 – Схема теплового розкладання солі кальція глюконової кислоти з подальшим утворенням іносилікату CaSiO_3 та ортосилікату Ca_2SiO_4 кальцію

відпалювались у парах азоту при 1100°C протягом 2 годин. Іншу групу зразків відпалювали в атмосферному середовищі при 980°C протягом 1 години. Зразки охолоджували в печі до кімнатної температури.

6.4.2 Морфологія поверхні композитної структури $\text{Si/SiO}_2/\text{CaSiO}_3$

АСМ зображення досліджуваних зразків, показані на [Рис. 6.15](#), демонструють морфологічну еволюцію поверхні Si з тривалістю кавітаційної обробки. 10-хвилинна обробка приводить до утворення неупорядкованого наноструктурованого рельєфу з характерною висотою $h \sim 10$ нм (див. відповідну гістограму). Зображення оброблялося за допомогою програмного забезпечення WSxM (Horcas et al., 2007). Відносне збільшення шорсткості поверхні кількісно визначається з використанням параметра середнього квадратичного значення (RMS) відхилення висоти. Збільшення параметра середнього абсолютного відхилення (Ra) спостерігається при збільшенні тривалості кавітаційної обробки. Наприклад, середньоквадратична шорсткість становить ~ 5 нм, а параметр Ra $\sim 3,8$ нм після 10-хвилинної обробки. Шорсткість RMS зростає до ~ 33 нм і параметр Ra збільшується до ~ 27 нм після 20-хвилинної обробки. Після 35 хв обробки значення середньоквадратичної шорсткості становить ~ 98 нм і значення параметра Ra становить ~ 79 нм. Збільшення часу обробки до 20 хв породжує появу наноострівців з характерною висотою $h \sim 80$ нм і латеральним розміром від 200 до 300 нм (див [Рис. 6.15 \(б\)](#)). Подальше збільшення часу обробки призводить до збільшення кількості, а також висоти та латеральних розмірів цих об'єктів (див. [Рис. 6.15 \(с\)](#) та відповідну гістограму).

6.4.3 Рентгенівська дифракція

Фазовий склад приповерхневих шарів кремнію після обробки в кавітуючій рідині та відпалу досліджувався методом дифракції

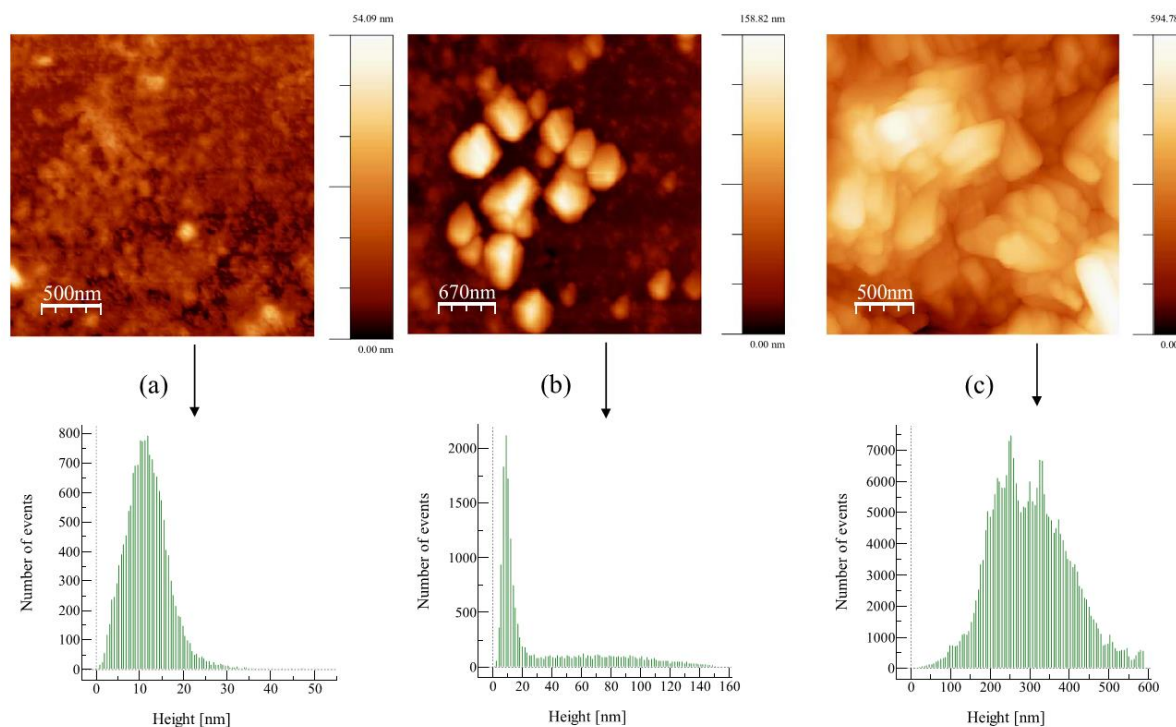


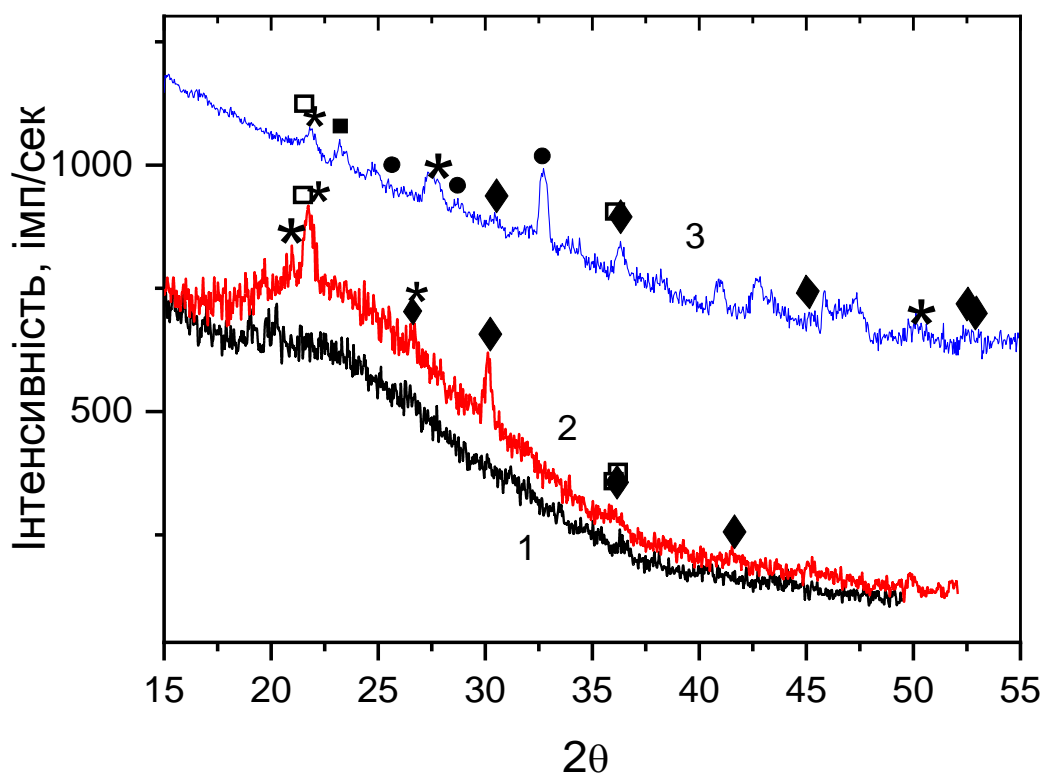
Рисунок 6.15 – АСМ реконструкція поверхні та відповідні гістограми розподілу по висоті нанооб’єктів, що змінюються під час (1 ÷ 6) МГц обробки (15 Вт/см^2) зразків кремнію: (а) - обробка 10 хв, (б)- обробка 20 хвилин, (с) -обробка 35 хвилин.

рентгенівських променів в ковзній геометрії (кут падіння рентгенівського променя 5°). На [Рис. 6.16](#) представлені відповідні дифрактограми.

У вихідному стані зразки кремнію демонструють розмиту ділянку підвищеної інтенсивності в області $2\theta = (20 \div 30)^\circ$. Після відпалу рентгенограми виявляють серії дифракційних піків, які відповідають рефлексам таких сполук як SiO_2 , CaSiO_3 та Ca_2SiO_4 . В [Таблиці 6.3](#) представлені данні про синтезовані на поверхні кремнію сполуки з відповідними кристалографічними характеристиками. Силікат кальцію CaSiO_3 утворювався як в моноклінній, так і у орторомбічній кристалічній структурі. Також були виявлені поліморфи SiO_2 , такі як кварц, кристобаліт та стішовіт. Наявність високого рівня фону і розмитих малоінтенсивних рефлексів на дифрактограмах може вказувати на те, що досліджувані об’єкти мають разупорядковану структуру, яка

знаходиться в стані фазового переходу (Кривоглаз, 1984). Оскільки рентгенограми демонструють піки, притаманні різним кристалографічним площинам сполук (див. [Таблицю 6.3](#)), які утворилися в результаті кавітаційної обробки кремнію, що свідчить про відсутність їх просторової орієнтації. Необхідно також відмітити, що дослідження, проведені методом корундових чисел, показали, що кількість фази SiO_2 перевищує кількість утвореної фази силікатів.

[Рисунок 6.17 \(а\) і \(б\)](#) демонструє результати HRXRD $\omega - 2\theta$ та ω - сканувань для типових зразків після кавітаційної обробки та відпалу при 1100°C .



[Рисунок 6.16](#) - Рентгенівські дифрактограми типових зразків Si у вихідному стані та після обробки: 1 - зразок у вихідному стані; 2 – зразок після УЗО та відпалу при 1100°C ; 3 - зразок після УЗО та відпалу при 980°C .

* - кварц SiO_2 , \square - кристобалит SiO_2 , \blacksquare - силікат E, \blacklozenge - CaSiO_3 , \bullet - Ca_2SiO_4

Умови відпалу зразків Si після кавітаційної обробки (1), сполук, що утворюються на поверхні Si після кавітаційної обробки та відпалу (2) та їх кристалічна система, просторова група, положення дифракційних піків з відповідними кристалографічними площинами (3).

(1) Умови	(2) Сполука	(3) Кристалічна симетрія та просторова група		
980° С 1 година	SiO ₂	Quartz HP hexagonal, <i>P3₁21</i> 2θ=27,803° (101), 2θ=21,9287° (100) hexagonal, <i>P3₂21</i> 2θ=27,507° (011), 2θ=21,636° (100)		Cristobalite low tetragonal, <i>P4₁2₁2</i> , 2θ=21,8646° (101)
	CaSiO ₃	orthorhombic, <i>Imma</i> 2θ=36,2918° (121) (200), 2θ=52,0889° (202), 2θ=52,4387° (040), 2θ=36,0678° (002)		
	Ca ₂ SiO ₄	orthorhombic, <i>Pmnb</i> 2θ=32,6546° (211)		
1100° С 2 години	SiO ₂	Quartz low HP hexagonal, <i>P3₁21</i> 2θ=26,7488° (011), 2θ=20,9546° (100)	Stishovite tetragonal, <i>P4₂/mnm</i> 2θ=30,1017° (110)	Cristobalite low tetragonal, <i>P4₁2₁2</i> 2θ=21,8052° (101), 2θ=35., ° (200), 2θ=36,0209° (112)
	CaSiO ₃	monoclinic, <i>P2₁/a</i> 2θ=29,9911° (320), 2θ=25,3025° (002), 2θ=28,87° (202)		

Видно збільшення фону в напрямку паралельному вектору дифракції, що проявляється у збільшенні параметра FWHM ω - 2θ скану з 20,6 кут. сек. для

вихідного стану до 21,9 кут.сек – після УЗО, і до 27,3 кут.сек - для зразків, відпалених при 1100 ° С (див. Рис. 6.17 (а)). Це вказує на

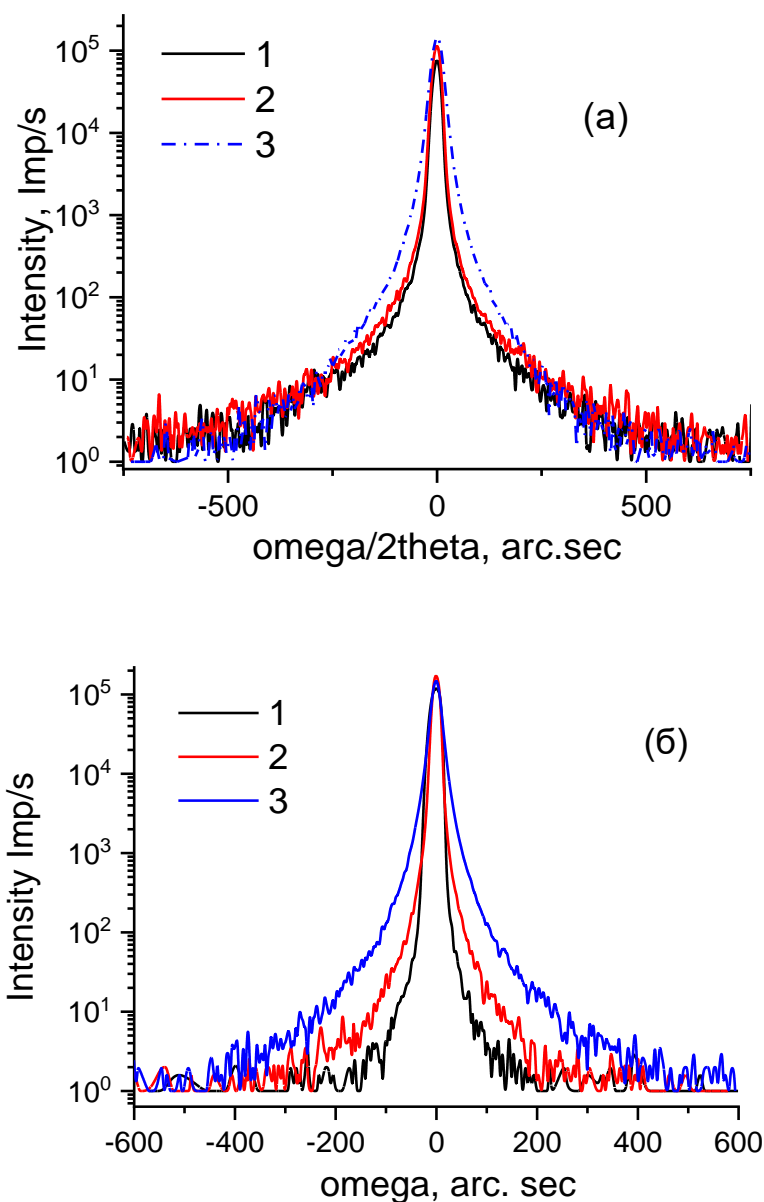


Рисунок 6.17 - Рентгенівські криві дифракційного відбиття типових зразків Si у вихідному стані та після обробки: (а) (004) HRXRD ω - 2θ сканування; (б) (004) HRXRD ω – сканування .

наявність деформації в напрямку нормалі до поверхні. Аналогічна обробка збільшує область дифузного розсіяння в напрямку перпендикулярному вектору дифракції, що демонструє збільшення параметра FWHM ω -сканування (див. Рис. 6.17 (б)).

Параметр кристалічної ґратки кремнію, який піддавався обробці в УЗ - реакторі, складає $a = 5,4248 \text{ \AA}$ для зразків, відпалених при 980° C , і $a = 5,43101 \text{ \AA}$ – для зразків, відпалених при 1100° C . Ці значення нижчі за величину a_0 для зразків у вихідному стані ($a_0 = 5,4344 \text{ \AA}$), що вказує на деформацію стискання решітки напівпровідника в напрямку нормалі до поверхні після кавітаційної обробки і відпалу. Деформацію решітки та зміну дифузного розсіювання можна пов'язати з утворенням на поверхні кремнію нової фази з іншими параметрами структури. Деформація зразків зменшується при збільшенні температури та тривалості відпалу.

6.4.4 Спектроскопія комбінаційного розсіювання та ІЧ поглинання композитної структури

Інформацію про утворення нової фази на поверхні напівпровідника можна одержати при вимірюванні спектрів комбінаційного розсіювання світла (Рис.6.18) та ІЧ-поглинання (Рис.6.19).

Спектри КРС кристалічних зразків кремнію у вихідному стані свідчать про їх кубічну алмазоподібну структуру (просторова група $Fd-3m$), що характеризується одним активним фононом першого порядку, розташованим у центрі Γ точки зони Бриллюена, що відповідає частотному положенню $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ з $\Delta_{FWHM} \sim 3,8 \text{ cm}^{-1}$ (див. Рис.6.18). Крім того, спостерігаються смуги, що відповідають розсіюванню першого порядку від поперечних акустичних фононів $TA(L)$ при 230 cm^{-1} та від оптичного фонону $LO(L)$ при 430 cm^{-1} , а також розсіюванню другого порядку від акустичних фононів $2TA$ 300 cm^{-1} (Zhao et al., 1994). Смуга при 620 cm^{-1} , ймовірно, відповідає комбінації мод $TO(X) + TA(X)$, а слабша смуга при 670 cm^{-1} - $TO(\Sigma) + TA(\Sigma)$ (Zhao et al., 2000).

Після обробки ультразвуком і відпалу при 980° C відбувається уширення смуги $LO-TO(\Gamma)$ Si з параметром $\Delta_{FWHM} \sim 4.54 \text{ cm}^{-1}$ (див. Рис. 6.18 (b), спектр б). Асиметричність смуги $LO-TO(\Gamma)$ Si з боку низьких енергій, а також широка і малоінтенсивна смуга з частотним положенням 150 cm^{-1} вказують на появу

аморфної фази після УЗО (див. Рис. 6.18 (а), позначено зірочкою). Після відпалу при 1100° С ці особливості зникають. У той же час, для зразків

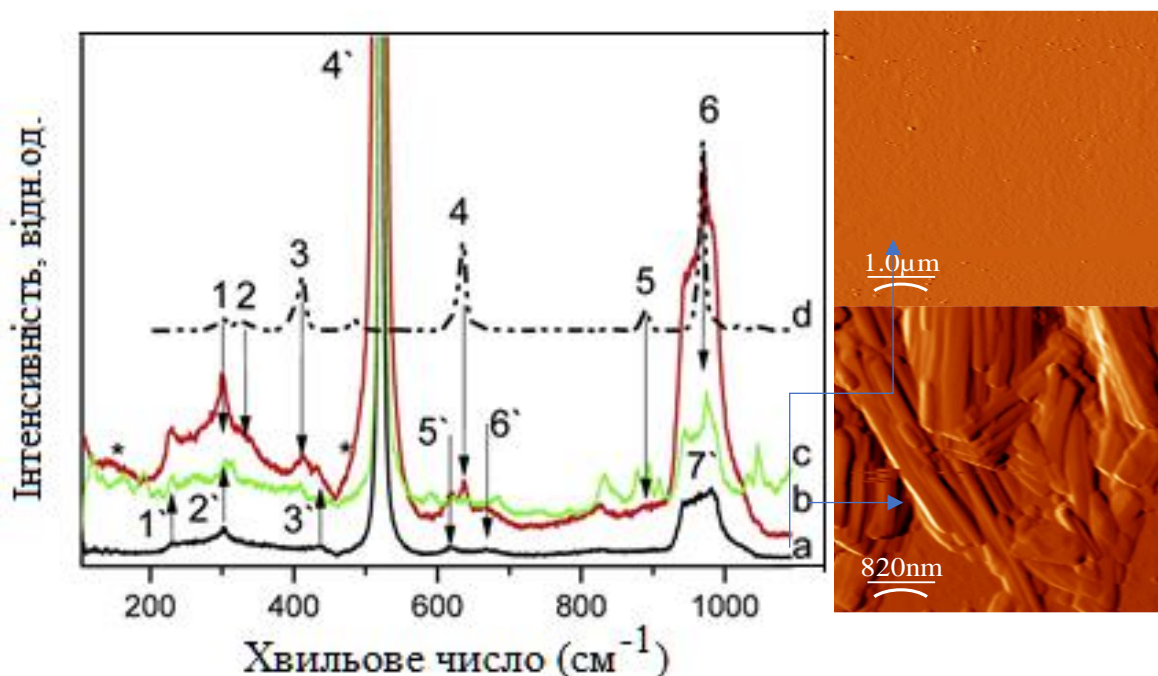


Рисунок 6.18 – Спектри КРС типового зразка кремнію до та після кавітаційної обробки (15 Вт/см², 35 хв.) та АСМ реконструкції відповідних поверхонь (верхня – до спектру (а), нижня – до спектру (б)). Цифри вказують на моди локальних коливань кремнію (1'–7') та CaSiO₃ (1–6). Значення відповідних частот наведені в Таблиці 6.4:

- (а) (чорна суцільна лінія)-спектр зразка у вихідному стані;
- (б) (червона лінія) - після кавітаційної обробки та відпалу при 980°С;
- (с) (зелена лінія) після кавітаційної обробки та відпалу при 1100°С;
- (d) (чорна пунктирна лінія) - спектр CaSiO₃, отриманий із бази даних RRUFF.

кремнію після кавітаційної обробки і відпалу виявлені локальні коливальні, характерні для нової сполуки - CaSiO₃. Спектр КРС CaSiO₃ (волластоніта), отриманий з бази даних RRUFF (Lafuente et al., 2015), представлений на Рис. 6.16 для порівняння. Коливальні моди з частотним положенням 336 см⁻¹ і 412 см⁻¹ відповідають зв'язку Ca-O, тоді як смуги в околі 642 см⁻¹ і 971 см⁻¹

вказують на присутність валентних коливань мономера SiO_4 та валентних коливань ланцюгів SiO_4 тетраедра (Serghiou & Hammack, 1993).

На Рис. 6.19 представлені спектри ІЧ пропускання зразка кремнію після ультразвукової обробки та відпалу. Цифрами позначені частотні положення мод $\beta\text{-CaSiO}_3$ (Handke, 1986). Для порівняння приведений спектр волластоніту, отриманий з бази даних NIST (Stein, 2017). Добре видно, що спектри корелюють. Отже, на поверхні кремнію в результаті кавітаційної обробки і відпалу утворився силікат кальцію.

Таблиця 6.4

Частотні положення локальних коливальних мод з Рис. 6.18.

Кремній			CaSiO_3 (Serghiou & Hammack, 1993)		
1`	TA(L)	230 cm^{-1}	1	-	303 cm^{-1}
2`	2TA(X)	300 cm^{-1}	2	Ca–O	335 cm^{-1}
3`	LO(L)	430 cm^{-1}	3	Ca–O	412 cm^{-1}
4`	Si(LO-TO)	520 cm^{-1}	4	валентні коливання мономера SiO_4	642 cm^{-1}
5`	TO(X)+TA(X)	620 cm^{-1}	5	-	890 cm^{-1}
6`	TO(Σ)+TA(Σ)	670 cm^{-1}	6	валентні коливання ланцюгів SiO_4 тетраедра	971 cm^{-1}
7`	2TO	$940\text{-}980 \text{ cm}^{-1}$			

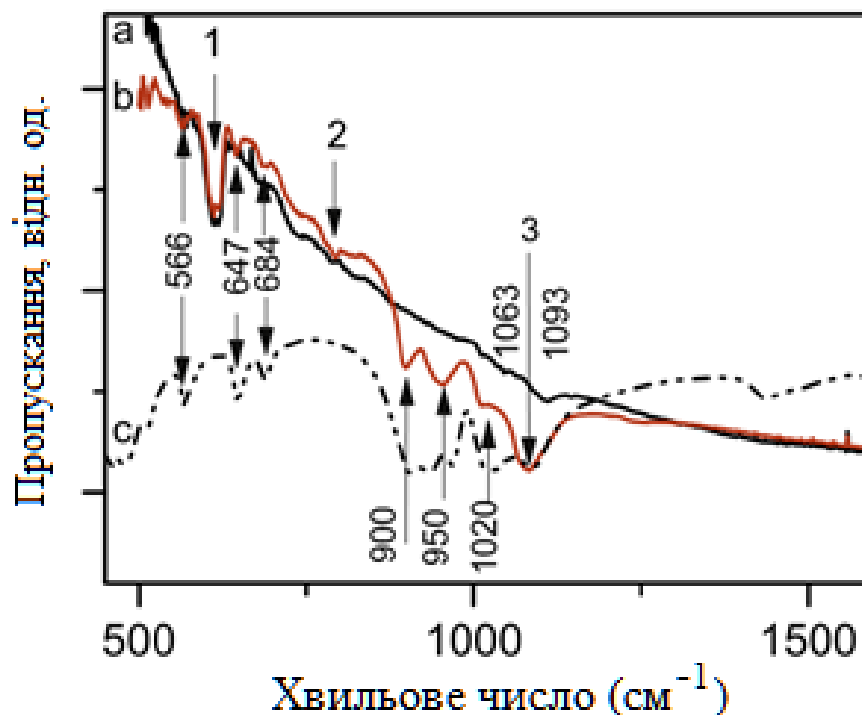


Рисунок 6.19 - Спектри FTIR вказують на сонохімічний синтез силікату кальцію на підкладці Si: (a) (суцільна чорна лінія) - спектр зразка кремнію після ультразвукової обробки; (b) (червона суцільна лінія) - спектр зразка кремнію після ультразвукової обробки та відпалу при 1100° C; (c) (чорна пунктирна лінія) - спектр волластоніту, отриманий з бази даних NIST. 1 – мода (614 cm^{-1}) пов’язана з багатофононним поглинанням в Si; 2 – віялова (wagging) мода N-H (Shiohara et al., 2010); 3 – коливання поблизу 1080 cm^{-1} можна пов’язати з модою оптичних фононів SiO_2 (Weldon et al., 1997).

6.4.5 Оптичні властивості композитної структури.

Як було показано в *пункті 6.3.2*, кавітаційна обробка кремнію з подальшим відпалом (980°С) призводить до утворення складної оптичної системи з кількома перехідними шарами, один з яких (верхній) за оптичними параметри ідентифікований як SiO_2 (див. *Таблицю 6.2*) з коефіцієнтом заломлення в інтервалі (1,43 ÷ 1,48) і коефіцієнтом екстинкції, який прямує до 0. Приповерхневий шар, що прилягає до підкладки, може бути пов’язаний з утворенням нестехіометричного нітриду кремнію SiN_x збагаченого Si відповідно до бази даних індексів заломлення $n \sim 3,12$ (refractiveindex.info). У

той же час зразки, оброблені ультразвуком та відпалені у парах азоту при 1100°C , демонструють утворення шару товщиною ~ 700 нм та оптичними параметрами, близькими до сполуки SiO_2 . Точна чисельна інтерпретація результатів еліпсометрії під час оптичного моделювання стала можливою лише після введення додаткового верхнього шару товщиною ~ 15 нм та показником заломлення ~ 1 .

6.4.6 Фотолюмінесценція

Було виявлено, що структуровані ультразвуком ділянки поверхні кремнію після відпалу на повітрі при 980°C демонструють фотолюмінесценцію (ФЛ) у діапазоні від 500 до 900 нм з інтенсивним піком близько 565 нм (2,2 еВ) та 750 нм (1,65 еВ) (див. [Рис. 6.20](#)). Слід зазначити, що перед відпалом спостерігалася смуга ФЛ в околі 1,7 еВ, а після відпалу в інертній атмосфері при 1100°C , - лише в околі 2,2 еВ.

ФЛ в діапазоні енергій (2,1 ÷ 2,3) еВ і близько 1,7 еВ зазвичай спостерігається в матрицях SiO_x ($x < 2$), збагачених на Si, підготовлених різними методами, такими як PECVD (Kenyon et al., 1996), імплантація кремнію в SiO_2 (Shimizu-Iwayama et al., 1994) або термічне випаровування оксиду кремнію у вакуумі (Nesheva et al., 2002). При тому, що властивості смуг ФЛ виявляються достатньо складними, залежать від вмісту кисню в SiO_x , а також можуть бути пов'язані з присутністю нанокристалітів кремнію в матриці, більшість дослідників сходяться на думці, що смуга ФЛ при більшій енергії (2,1 ÷ 2,3 еВ) є результатом випромінювальної рекомбінації немісткового кісневого центру (in non-bridging oxygen hole center) або кісневих вакансій. ФЛ з меншою енергією (близько 1,7 еВ) може бути пов'язана з нанокристалітами кремнію в матриці cSi-SiO_x.

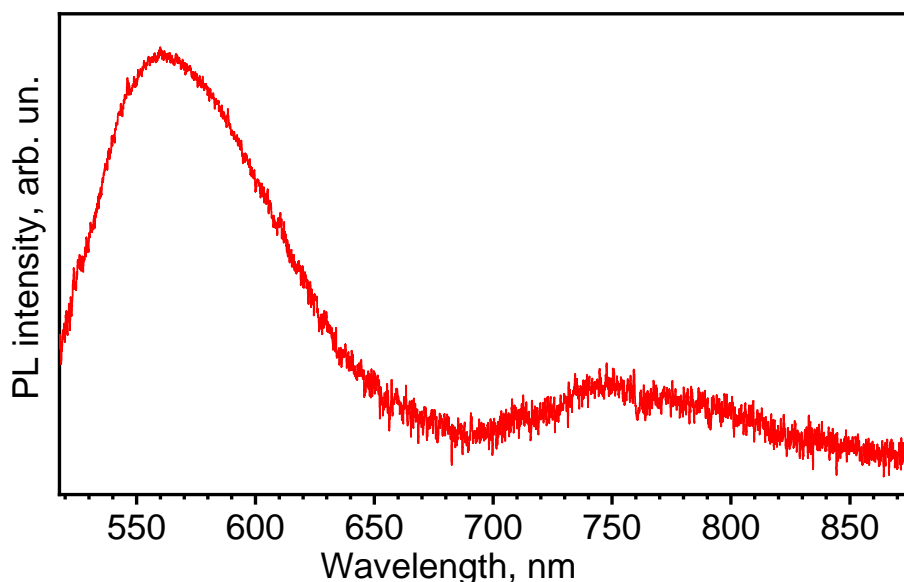


Рисунок 6.20. Спектр фотолюмінесценції поверхні кремнія після кавітаційної обробки та відпалу при 980° C ($\lambda = 488$ nm).

6.5 Дослідження електричних та фотоелектричних властивостей синтезованих нанокомпозитних структур на основі мультикристалічного кремнію, функціоналізованого силікатами кальцію.

6.5.1 Дослідження електричних властивостей.

Електричні властивості синтезованих композитних структур вивчався за допомогою імпедансної спектроскопії. Метод імпедансної спектроскопії був розроблений, в першу чергу, для досліджень електрохімічних систем (Графов и Укше, 1973). Однак пізніше з'ясувалося, що він може виявитися надзвичайно корисним при вивченні твердих тіл. За допомогою методу імпедансної спектроскопії може бути отримана інформація про транспорт носіїв заряду в зразку з урахуванням його мікроструктури.

Суть методу полягає у вивченні спектральних залежностей імпедансу досліджуваної складної системи – дійсної та уявної частини повного опору вимірюють як функцію частоти прикладеного електричного поля:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{i\varphi} = |Z|(\cos \varphi + i \sin \varphi) = Z' + iZ'' \quad (6.1)$$

де $V(t) = V_0 e^{i(\omega t + \varphi_U)}$ та $I(t) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi_I)}$ а -напруга та струм, що змінюються у часі, ω - частота, φ_U та φ_I - фазовий зсув напруги та струму відповідно та $\varphi = \varphi_U - \varphi_I$. Інтерпретація спектрів імпедансу в комплексній площині залежності Z' від Z'' реалізується шляхом побудови еквівалентних схем, що включають прості компоненти, такі як резистори R , конденсатори C та індуктивності L , та пошуку відповідності досліджуваного зразка еквівалентній йому електричній схемі, яку підбирають так, щоб частотна залежність характеристик схеми була якомога ближча до частотних характеристик досліджуваного матеріалу.

Опір та ємність зразків вимірювалися в конфігурації G-Ср (паралельна провідність та ємність) з використанням пластин Au як блокувальних електродів точним вимірювачем імпедансу Z-3000X в діапазоні частот від 1 Гц до 10^5 Гц з амплітудою високочастотного сигналу 120 мВ. Відповідно імпеданс розраховувався за формулою:

$$Z(\omega) = \frac{1}{\gamma(\omega)} = \frac{R}{1+i\omega RC} = \frac{R(1-i\omega RC)}{(1+i\omega RC)(1-i\omega RC)} = \frac{R-i\omega R^2 C}{1+(i\omega RC)^2} \quad (6.2)$$

На Рис. 6.21 (а, б) побудовані діаграми Найквіста (уявна частина імпедансу Z'' в залежності від її дійсної частини Z') досліджуваних зразків (див. Таблицю 6.5), а також показані відповідні еквівалентні схеми Рис. 6.21 (б, в), отримані шляхом моделювання. Символи - експериментальні дані, суцільні лінії – розраховані з використанням модифікованих еквівалентних схем та за допомогою аналізатора спектру EIS

(<http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>). Підгонка була виконана з використанням значень елементів схем, наведених у Таблиці 6.6.

Таблиця 6.5

Підготовка досліджуваних зразків

Зразок	Si1	Si2	Si26	Si24
Обробка	Init.	30 хв	30 хв + Ca	30 хв + Ca
Відпал	-	-	60 хв	120 хв
- температура	-	-	980 °C	1100 °C
- середовище	-	-	повітря	пари N ₂

Як видно з Рисунок 6.21 (а), зразок Si1 у вихідному стані характеризується майже ідеальним півколом на діаграмі Найквіста. Такий годограф характеризує однорідний зразок з низькоомними контактами. В результаті кавітаційної обробки (зразок Si2) відбувається порушення форми півкола в області високих частот та зменшення реальної частини імпедансу, тобто опору зразка. Як відомо, неідеальність півкіл на діаграмі Найквіста може вказувати на утворення композитних структур (Першина и Каздобин, 2012). Саме це ми очевидно спостерігаємо для зразка Si26 (Рис.6.21 (б)), який оброблявся в кавітуючій рідині з додаванням солі кальцію в УЗ реактор. Підвищення температури та тривалості відпалу до 1100 °C та двох годин (зразок Si24) приводить до подальшого зменшення опору, тоді як форма напівкола стає більш правильною.

Еквівалентна схема, побудована для зразків Si26 та Si24, вказує на резистивно-ємносний характер провідності та складається з опору R1, за яким слідує послідовність R2-R3C1, зашунтована елементом постійної фази CPE. Опір R1 зазвичай асоціюється з контактним опором. Однак, оскільки в нашому випадку $R1 \gg 1$ Ом, ми вважаємо, що R1 поєднує в собі як контактний, так і опір основного матеріалу. Елемент CPE, імпеданс якого виражається наступним чином

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(i\omega)^n} \quad (6.3)$$

і слугує для адаптації до неідеальної поведінки ємності, яка може виникнути за наявності більш ніж одного процесу з подібними часами релаксації (Bisquert and Fabregat-Santiago 2010). Параметр n оцінює неідеальну поведінку та дорівнює нулю для чистої резистивної

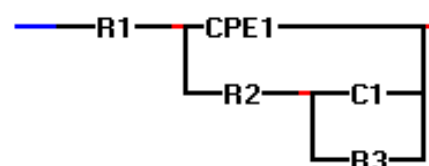
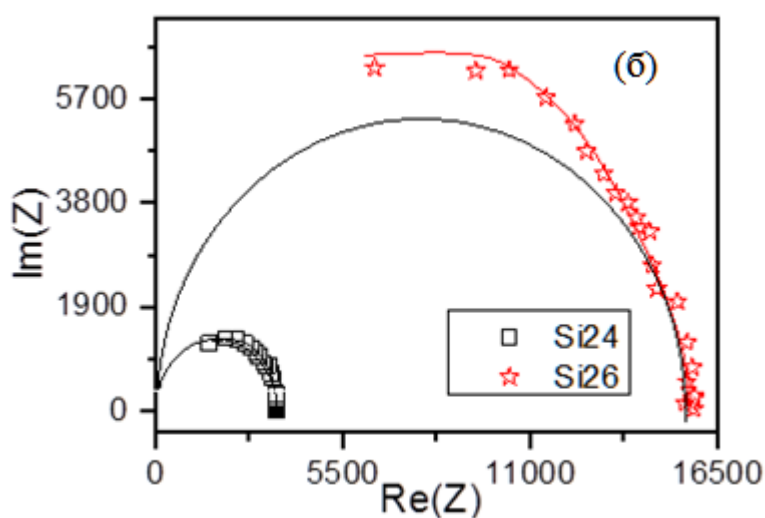
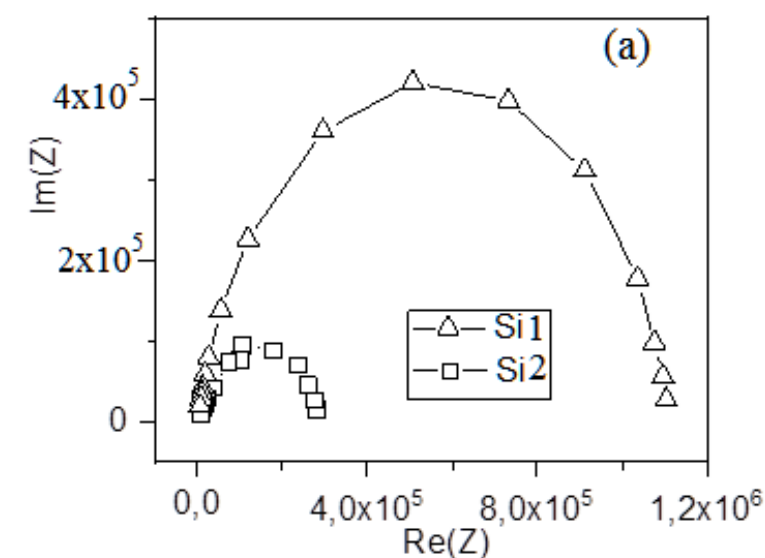


Рисунок 6.21 - Діаграми Найквіста досліджуваних зразків (а, б) та еквівалентна схема, яка описує діаграми зразків Si24 та Si26.

поведінки і є одиницею для ємнісної поведінки. У нашому випадку параметр n дещо менший за одиницю (див. [Таблицю 6.6](#)). Хоча застосування елемента CPE дозволяє добре описати експериментальні дані, його чітке фізичне визначення не сформульовано.

Таблиця 6.6

Величини параметрів електричної схеми, яка описує діаграми зразків Si24 та Si26 ([Рис.6.21](#))

Зразок	R1, Ом	R2, кОм	R3, кОм	C1, Ф	CPE: $Z_{CPE} = A^{-1} (i\omega)^{-n}$		$\tau_1 = R_3 C_1$
					A	n	
Si24	200	1,9	1,4	$2,4 \times 10^{-9}$	$5,7 \times 10^{-10}$	0,98	~3,46 мкс
Si26	1300	13,3	1,08	$1,33 \times 10^{-8}$	4×10^{-10}	0.93	~14,36 мкс

Як відомо, знаючи величину ємності, отриманої при моделюванні годографів імпедансу, можна говорити про властивості досліджуваних зразків (Irvine et al., 1990) та про характерні процеси, що в них відбуваються. В нашому випадку, величина ємності C_1 в межах ($10^{-9} \div 10^{-8}$ Ф) вказує на присутність поверхневого шару в зразках Si26 та Si24 з властивостями, які відрізняються від об'єму зразка. Це узгоджується з результатами досліджень, представленими в попередніх пунктах.

Частотна залежність імпедансу $|Z|$ та фазовий зсув θ досліджених зразків показані на [Рис. 6.22 \(а, б\)](#) відповідно. Частотна дисперсія не спостерігається в діапазоні від 10 Гц до 10 кГц (див. [Рис. 6.22 \(а\)](#)). Експериментальні дані дозволяють визначити частоту, яка характеризує межу між смугою пропускання та смугою гальмування або відгуку матеріалу на зовнішній вплив. Це відбувається при $f > 10^4$ Гц. Частота відсічки, показана на [Рис. 6.22 \(а\)](#) складає близько 70 кГц для Si-26 та 300

кГц - для Si-24 і вказує на змішаний (іонно-електронний) характер поляризації.

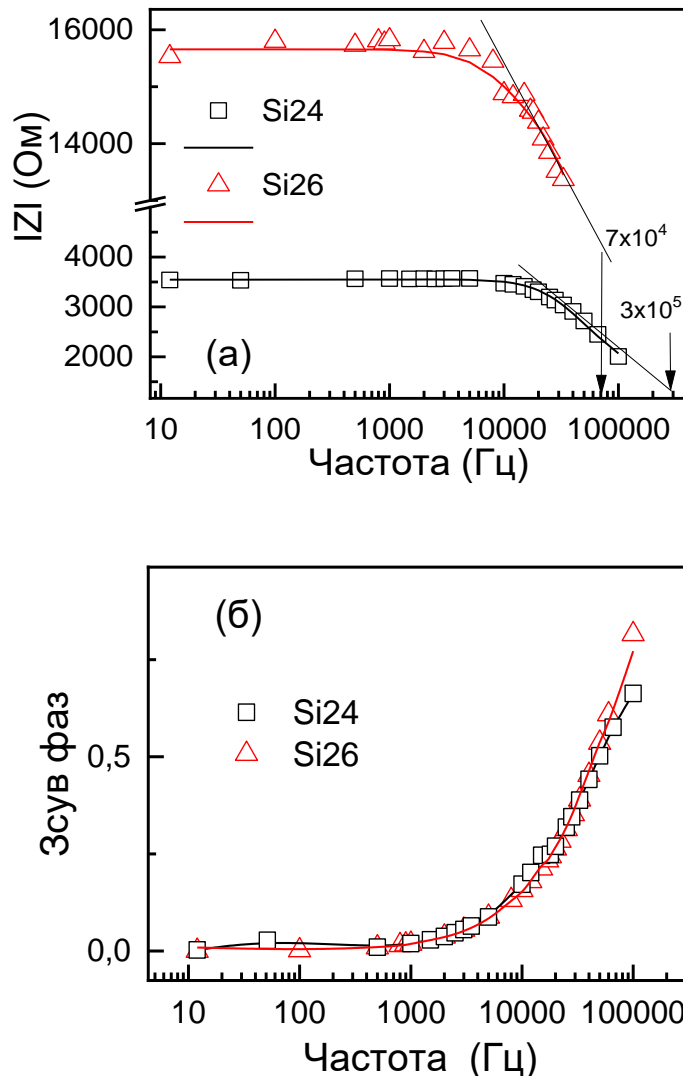


Рисунок 6.22 –
Частотні залежності
імпедансу $|Z|$ (а) та
кута θ (б). (д)

6.5.2 Дослідження фотоелектричних властивостей.

Очікуючи поліпшення фотоелектричних властивостей зразків кремнію, що зазнали кавітаційного впливу та відпалу при 1100°C , були досліджені спектральний розподіл поверхневої фотонапруги та її температурні залежності (Рис. 6.23). Для дослідження спектральних характеристик була застосована схема синхронного детектування з частотою модуляції 300 Гц при низькому рівні однорідного збудження

монохроматичним світлом у діапазоні довжин хвиль ($0,45 \div 2$) мкм. Як і у попередньому випадку після відпалу при 980°C , відбувається значне зростання значення та розширення спектрального діапазону фото-ЕРС. Виміряне значення фотоелектричної напруги після ультразвукової обробки становило близько 6 мВ при густині світлової потужності $0,01 \text{ Вт мм}^{-2}$, тоді як зразки Si у вихідному стані демонстрували дуже низький рівень фотовідгуку. Спектр фото-ЕРС (широка смуга між 500 і 1300 нм) типового зразка після УЗО та відпалу з розділенням на елементарні контури показаний на [Рис. 6.23 \(а\)](#). Положення максимумів компонентів становили 1,1 еВ (пік А), 1,2 еВ (пік В), 1,42 еВ (пік С), 1,58 еВ (пік D) і 1,8 еВ (пік Е). Видно різке збільшення фотовідгуку приблизно на 1,1 еВ, що відповідає ширині забороненої зони кремнію E_g при 300 К ([Рис. 6.23 \(а\)](#)). Інші особливості фото-ЕРС (піки В-Е) відображають процес збудження у багат шаровій структурі на основі оксидів, одержаних на поверхні кремнію після кавітаційної обробки в LN_2 .

Температурну залежність поверхневої фото-ЕРС також вимірювали в конденсаторній схемі. Був зібраний вимірювальний конденсатор $p\text{-Si}$ -слюда, на тильну сторону якого нанесено напівпрозорий провідний шар оксиду олова $\text{SnO}_2\text{:Sb}$. Джерелом світла була лампа, що генерувала імпульс шириною 10 мкс з інтенсивністю 10^{21} фотонів/($\text{см}^2 \text{ с}$) у режимі одиночних імпульсів або їх ланцюгів з частотою 1 Гц. Температурні залежності фото-ЕРС вимірювали в діапазоні від 300 до 100 К.

Температурні залежності фото-ЕРС наведені на [Рис. 6.23 \(б\)](#). Відомо, що сигнал фото-ЕРС, що утворюється внаслідок розділення носіїв в поверхневому шарі просторового заряду $p\text{-Si}$, є негативним (Mandelis 2005; Munakata 2007; Angermann 2008), як це було в наших вимірах. Оскільки велика інтенсивність світла дозволяє випрямити енергетичні зони $p\text{-Si}$ під час освітлення [L.A.Nesbit.Appl.Phys.Lett., 46,38 (1985).], величина фото-ЕРС, яка вимірюється, дорівнює з протилежним знаком граничному потенціалу $p\text{-Si}$ Π_s . Тобто, виміряна величина фото-ЕРС може

бути безпосередньо пов'язана з потенціалом інтерфейсу p -Si, $-U_{SPV} = \Pi_s$.

Як свідчать дані Рис. 6.23 (б), потенціал

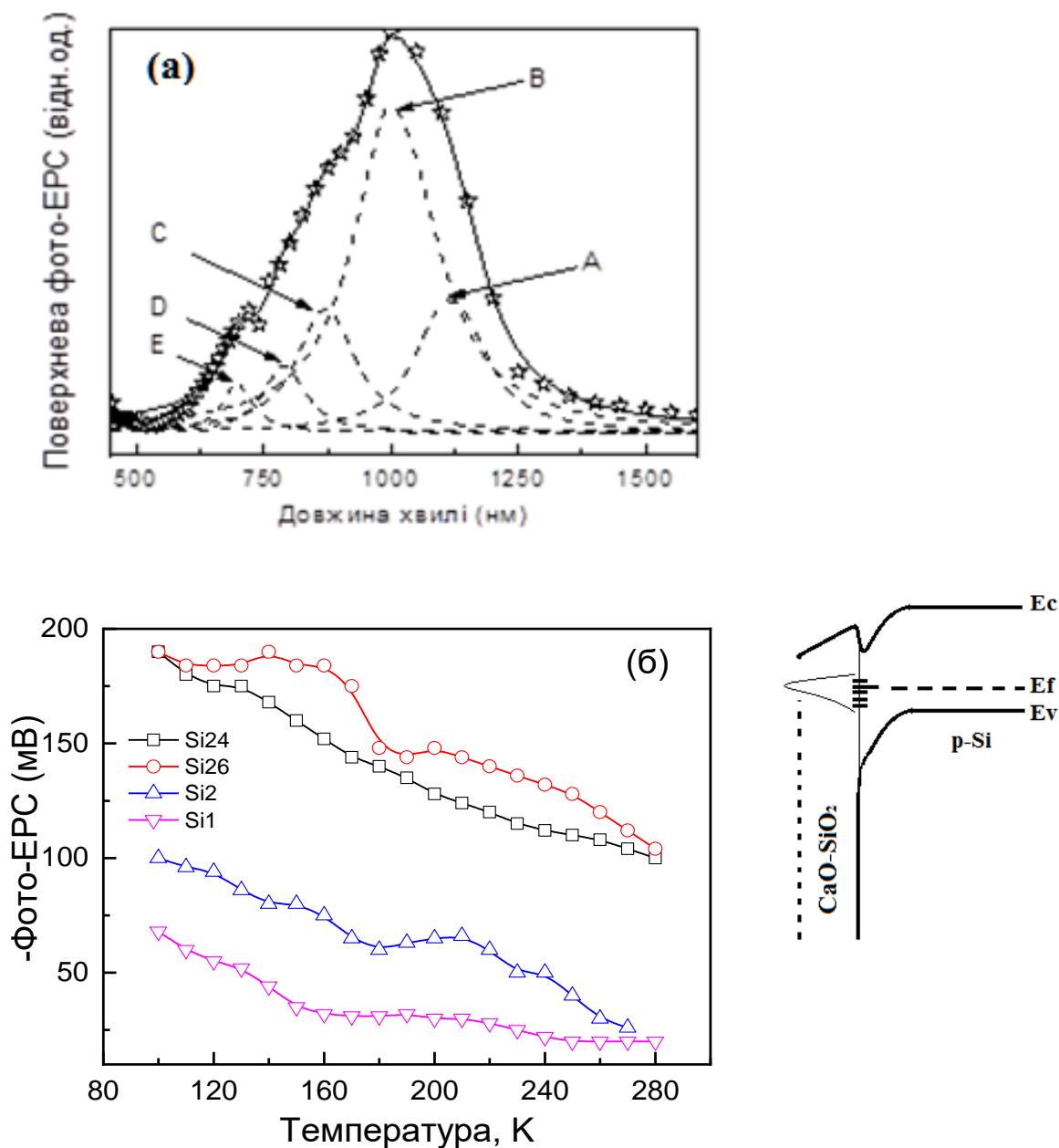


Рисунок 6.23 (а) Спектр поверхневої фото-ЕРС типового зразка кремнію після кавітаційної обробки в кріогенній рідині та відпалу в парах азоту. Точки вказують експериментальні дані, а суцільні лінії - результат процедури підгонки (за моделлю Лоренца). (б) Температурні залежності фото-ЕРС досліджених зразків.

інтерфейсу зростає зі зменшенням температури у всіх зразках, що обумовлено зарядкою швидких інтерфейсних електронних станів дірками, оскільки рівень Фермі об'ємного *p*-Si зміщується зі зниженням температури в напрямку до валентної зони. Позитивний інтерфейсний потенціал Π_s означає, що електрони накопичуються біля поверхні Si, утворюючи збіднений шар у зоні просторового заряду при обробці ультразвуком зразків, що, у свою чергу, викривляє зони в приповерхневій області вниз (вставка на Рис. 6.23).

На основі температурної залежності інтерфейсного потенціалу $\Pi_s(T)$ можна розрахувати температурну залежність приповерхневого заряду в області просторового заряду (Primachenko & Snitko 1988):

$$Q_{sv}(T) = \sqrt{2}qn_iL \left[\frac{n}{n_i} \left(e^{\frac{q\Pi_s(T)}{kT}} - 1 \right) + \frac{n_i}{n} \left(e^{-\frac{q\Pi_s(T)}{kT}} - 1 \right) + \frac{q\Pi_s(T)}{kT} \left(\frac{n_i}{n} - \frac{n}{n_i} \right) \right]^{1/2}$$

де $L = \sqrt{(\epsilon kT) / q^2 n_i}$, n – концентрація в Si при температурі T , яка була визначена вимірюваннями методом Холла; n_i – власна концентрація носіїв заряду; q заряд електрона; k – постійна Больцмана; ϵ - діелектрична стала Si. Характер температурної залежності приповерхневого заряду в ОПЗ такий же, як і температурна залежність $\Pi_s(T)$, тобто заряд росте із зменшенням температури для всіх зразків.

Залежність $\Pi_s(T) = -U_{SPV}(T)$ дозволяє визначити густину N_s швидких граничних електронних станів. Відомо, що величина Π_s визначається сумою зарядів швидких граничних електронних станів і заряду, вбудованого в окисел (Литовченко и Горбань 1978). Заряд, вбудований в окисел, не залежить від температури (Венгер и др., 1997) і ним можна знехтувати. При цьому густина електронних станів N_s визначається нахилом кривої $\Pi_s(T)$ (Венгер и др., 1997) і для досліджуваних зразків знаходиться в межах від $5,6$ до $6,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ eV}^{-1}$.

6.6 Порівняння ефектів, стимульованих кавітаційною обробкою, в кремнії та арсеніді галію

Отже, проведені дослідження показали, що в результаті кавітаційного впливу на напівпровідникові кристали GaAs та Si відбувається їх структурна перебудова та модифікація властивостей, а також синтез на їх поверхні нових функціональних сполук. Досліджені напівпровідники відрізняються за своїми фізичними властивостями (Таблиця 6.7), тому проаналізуємо деякі особливості процесів, що відбуваються в них при кавітаційній обробці. В рамках теорії «гарячої

Таблиця 6.7

Властивості досліджуваних матеріалів.

	Si	GaAs
Орієнтація кристалічної структури	(100)	(001)
Густина, г см ⁻³	2,33	5,316
Ентальпія плавлення, кДж моль ⁻¹	50.21	102.9
Температура плавлення, К	1685	1238
Теплопровідність (300 К), Вт м ⁻¹ К ⁻¹	148	46
Теплопровідність (80 К), Вт м ⁻¹ К ⁻¹	2000	300
Теплоємність, Дж кг ⁻¹ ·К ⁻¹	710	330
Коефіцієнт дифузії тепла, м ² с ⁻¹	9·10 ⁻⁵	2.6·10 ⁻⁵
Об'ємний коефіцієнт теплового розширення, К ⁻¹	7·10 ⁻⁶	15·10 ⁻⁶

плями» для пояснення ефектів при кавітаційному впливі на рідке та тверде середовище, питання, наскільки високої температури можна досягти при імплзійному руйнуванні кавітаційної порожнини, знайшло відповідь за результатами дослідження спектрів сонолюмінесценції (McNamara et al., 1999), які дозволили визначити температуру на рівні 5000 К, але яка існує дуже короткий час - кілька наносекунд. Велика швидкість зменшення температури 10¹⁰ К/с означає, що тверді поверхні будуть нагріватися до набагато нижчих значень Т. Модель

термодифузійної оболонки, що описує розвиток градієнта температури в кавітуючій рідині, виявила 200-нанометрову оболонку навколо колапсуючої порожнини, в якій температура зменшується до 1900 К (Didenko et al., 1999).

Експериментальні дані показують, що при колапсі кавітаційної порожнини тверду поверхню можна розігріти до 2400°C залежно від середовища-посередника, в якому ініціюють процес кавітації (Ashokkumar et al., 1997). Саме в таких умовах відбувається первинні сонохімічні реакції всередині кавітаційних порожнин та вторинний хімічний ефект, коли продукти сонохімічних реакцій дифундують в робочу рідину, де і відбувається сонохімічний синтез (Рис. 6.24 (а)). Більш того, таких температур очевидно достатньо для структурної перебудови, аморфізації та навіть плавлення багатьох напівпровідників та навіть оксидів, в тому числі і тих, які розглядалися в дисертації.

В роботі встановлено, що в результаті обробки Si та GaAs в кавітуючій кріогенній рідині на поверхні напівпровідників утворюються масиви структур, характерні розміри яких зменшуються від мікрон до



Рисунок 6.24 (а) Модель «гарячої плями» (“hot spot”) та термодифузійної оболонки під час колапсу кавітаційної порожнини. Адаптовано з робіт (Bang та Suslick 2010; Xu et al. 2013)

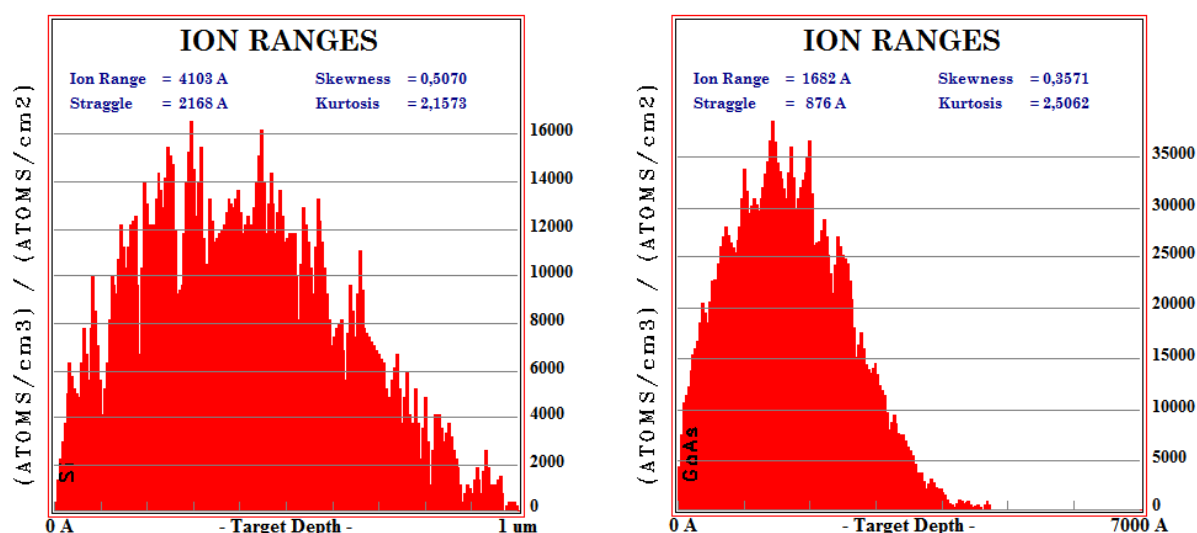


Рисунок 6.24 (б) Профіль розподілу азоту в кремнії (ліворуч) та арсеніді галію (праворуч), отриманий шляхом моделювання в програмному середовищі TRIM (www.srim.org).

десятків нанометрів при підвищенні частоти ультразвуку від 1 МГц до 6 МГц, що корелює із зменшенням середнього розміру кавітуючих бульбашок. При частоті 6 МГц утворюються відокремлені кругові області, оточені ободом із наноструктурами всередині. Інтер'єр кругової області знаходиться нижче вихідної поверхні. Відповідальним за такі перетворення є очевидно колективна поведінка бульбашок.

В той же час субмікронні структури, отримані при більш низьких частотах, істотно відрізняються для Si та GaAs. Для кремнію спостерігається ріст дендритоподібних об'єктів мікронного масштабу. Крім того, дані спектроскопії КРС та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії підтвердили включення атомів азоту в решітку GaAs та утворення зв'язків Ga-N в області максимальних структурних змін внаслідок кавітаційного впливу, тоді як в кремнієвих підкладках утворюються приховані шари SiN_x .

Характер структурирування поверхні, зумовлений кавітаційним впливом, очевидно, залежить від енергії зв'язку та кристалічною

структури твердої основи. Відомо, що утворені при колапсі бульбашок мікрострумені можуть спричинити руйнування крихких твердих речовин, і це використовується, наприклад, у медицині для руйнування каменів у нирках (Ikeda et al., 2016). В той же час, полімери стиратимуться такими струменями (Suslick 1990).

Арсенід галію – матеріал, схильний до механічних пошкоджень. У випадку GaAs, перехід від крихкого до пластичного стану відбувається при температурах понад 400°C, нижче яких матеріал надзвичайно крихкий (Pauffler et al., 1993). Крихкі матеріали деформуються шляхом розтріскування під дією бульбашок, що колапсують (Bournea and Field, 1995). Однак ми не спостерігали розтріскування GaAs після кавітаційної обробки. Кремній має перехід від крихкого до пластичного стану приблизно при $\sim 500^\circ\text{C}$. Але ми також не спостерігали тріщин після обробки поверхні Si. Було помічено, що GaAs пластичний під високим тиском при температурі, нижчій від кімнатної (Suzuki et al., 1999). Наприклад, SEM-зображення подряпини, зробленої в пластинах GaAs при температурі LN_2 , чітко виявляє пластичну деформаційну поведінку на відміну від суто крихкого руйнування подряпини, зробленої при кімнатній температурі (Domnich and Gogotsi, 2001). Тобто можна припустити, що відбулася зміна від крихкої до пластичної поведінки мішені GaAs під час контактного навантаження при температурі LN_2 .

Можна припустити також, що висока щільність енергії, що передається атомам підкладки від удару струменя, призводить до місцевого плавлення неглибокого шару напівпровідника навколо плями удару. Формування обода навколо кругових областей підтверджує це припущення. Через різницю в щільності гарячого розплавленого матеріалу та навколишнього кристалічного матеріалу, а також через місцеві натяги та пружний відскік, рідкий розплав відштовхується від поверхні. Подальше швидке гартування розплавленого матеріалу призводить до утворення структур всередині кругових областей, які

оточені ободом. Через значне змішування матеріалу в місці зіткнення існує велика ймовірність затримки атомів азоту в напівпровідниковій мішені під час його повторного затвердіння, що спостерігалось для GaAs.

Математичний експеримент в програмному середовищі TRIM дозволив отримати кількісні данні з розподілу введеної до напівпровідникового матеріалу домішки - глибини та профілю розподілу азоту (Рис.6.24 (б)). З рисунку видно, що при однаковій енергії домішки, в кремній азот проникає набагато глибше, ніж в арсенід галію, що може пояснити утворення шарів SiN_x на глибині більше 100 нм від поверхні (в залежності від часу обробки).

Що стосується радіаційного пошкодження та передачі енергії від мікроструменя до матеріалу, можна очікувати, що при однакових умовах обробки мікрострумін азоту повинен виробляти менше локально плавленого об'єму в точці зіткнення на Si, ніж на GaAs, оскільки кремній має більш високу точку плавлення, ніж GaAs. Теплопровідність і теплопроникність GaAs набагато нижчі порівняно з Si (див. Таблицю 6.7). Це означає, що розплаву в GaAs потрібно більше часу, щоб охолонути.

Аморфний стан твердого тіла можна зафіксувати у багатьох речовинах прискореним охолодженням з рідкого стану, що може пояснити аморфізацію поверхні GaAs, яка проявилася на спектрах КРС. Слід також зазначити, що утворення дендритоподібних об'єктів всередині структурованої ультразвуком області Si може вказувати на переохолодження розплавленого кремнію в результаті зміщення точки затвердіння через імпульси високого тиску, пов'язані з бульбашками, що руйнуються.

6.7 Висновки до розділу 6

Встановлено, що кавітаційний вплив на напівпровідникову підкладку

кремнію призводить до структурування її поверхні та модифікації властивостей приповерхневих шарів. Причому акумульованої в середовищі-посереднику акустичної енергії достатньо для утворення нової фази – як прихованих шарів нестехіометричного нітриду кремнію, так і силікатів лужно-галоїдних елементів. Особливо цікавим серед останніх є силікат кальцію внаслідок поєднання унікальних властивостей, таких як придатність для застосування в НВЧ-електроніці та для створення стабільних люмінофорів білих світлодіодів теплого спектру, а також біосумісність. Тобто, задача виготовлення композитної структури, яка інтегрує структурований кремній з біоактивним силікатом, є цілком реалістичною в умовах кавітаційного впливу в середовищі-посереднику.

Метод низькотемпературної кавітаційної обробки кристалів кремнію був застосований для створення нанокompозитної структури типу $\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Підтвердження утворення нової фази на поверхні кремнію було отримано методом комбінаційного розсіювання світла та ІЧ-пропускання. Дослідження фазового складу поверхневих шарів кремнію після обробки в кавітуючій рідині та відпалу методом дифракції рентгенівських променів в ковзній геометрії виявило серії дифракційних піків, які відповідають рефлексам таких сполук як SiO_2 , CaSiO_3 і Ca_2SiO_4 . Причому, силікат кальцію CaSiO_3 утворювався як в моноклінній, так і у орторомбічній кристалічній структурі в залежності від температури відпалу, а діоксид кремнію демонстрував поліморфні сполуки такі як кварц, кристобаліт та стішовіт.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ РОЗДІЛУ 6.

- Ashokkumar, M.; Hall, R.; Mulvaney, P.; Grieser, F. Sonoluminescence from Aqueous Alcohol and Surfactant Solutions. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 10845–10850.
- Bournea N K and Field J E 1995 *J. Appl. Phys.* 78 4423.
- Didenko, Y. T.; McNamara, W. B.; Suslick, K. S. Hot Spot Conditions during Cavitation in Water. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 5817–5818.
- Domnich V and Gogotsi Yu 2001 High-pressure surface science *Advances in surface science* ed Hari Singh Nalwa (Academic press) pp 355-455.
- Handke, M. (1986) Vibrational spectra, force constants, and Si-O bond character in calcium silicate crystal structure, *Appl. Spectrosc.* 40 (6), 871–877.
- Horcas, I., Fernández, R., Gomez-Rodriguez, J. M., Colchero, J. W. S. X., Gómez-Herrero, J. W. S. X. M., & Baro, A. M. (2007) WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev.Sci.Instrum.* 78, 013705–013705-8.
- Ikeda, T., Yoshizawa, S., Koizumi, N., Mitsuishi, M., & Matsumoto, Y. (2016). Focused ultrasound and lithotripsy. *Therapeutic Ultrasound*, 113-129.
- Irvine, J. T., Sinclair, D. C., & West, A. R. (1990). Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Advanced Materials*, 2(3), 132-138.
- Kenyon, A. J., Trwoga, P. F., Pitt, C. W., & Rehm, G. (1996). The origin of photoluminescence from thin films of silicon-rich silica. *Journal of Applied Physics*, 79(12), 9291-9300.
- Klug, H.P., L.E. Alexander. X-ray diffraction procedures for polycrystalline amorphous materials. 2nd ed. John Wiley, N.Y. (1974). P. 791.
- Kryshtab, T. G., Savkina, R. K., & Smirnov, A. B. (2013). Nanoscale structuration of semiconductor surface induced by cavitation impact. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1534, A87-A92.
- Kulkarni, S., Nagabhushana, B. M., Shivakumara, C., Chakradhar, R. P. S., & Damle, R. (2013). Synthesis, luminescence and EPR studies on CaSiO₃: Pb, Mn-

- nano phosphors synthesized by the solution combustion method. *Ceramics International*, 39(2), 1917-1922.
- Kumano H, Sasaki T, and Soyama H: Evaluation of the effectiveness of back-side damage gettering in silicon introduced by a cavitating jet. *Appl Phys Lett* 2004, 85(17): 3935-3937
- Lafuente, B. et al., The power of databases: the RRUFF project, in: T. Armbruster, R.M. Danisi (Eds.), *Highlights in Mineralogical Crystallography*, Berlin, Germany, W. De Gruyter, 2015, pp. 1–30.
- McNamara, W. B.; Didenko, Y. T.; Suslick, K. S. Sonoluminescence Temperatures During Multibubble Cavitation. *Nature* 1999, 401, 772–775.
- Nesheva, D. et al., Raman scattering and photoluminescence from Si nanoparticles in annealed SiO_x thin films, *J.Appl.Phys.* 92(8) (2002) 4678–4683.
- Paufler, P., G. Wagner and K. Grosse, *Crystal Research and Technology*, 28, 3 (1993).
- Podolian A, Korotchenkov A, O, Schmid J, Kancsar E, Schlosser V: Water-based sonochemical cleaning in the manufacturing of high-efficiency photovoltaic silicon wafers. *Physica Status Solidi C* 2011, 8(9): 2927–2930.
- Primachenko V & Snitko O (1988) *Physics of the metal doped semiconductor surface*. Kyiv. Naukova dumka. 232 p.
- Savkina, R. K. (2012). Semiconductor surfaces structurization induced by ultrasound. *Functional materials*, 19(1), 39.
- Savkina, R., Smirnov, A., Kirilova, S., Shmid, V., Podolian, A., Nadtochiy, A., ... & Korotchenkov, O. (2019). Charge-carrier relaxation in sonochemically fabricated dendronized CaSiO₃–SiO₂–Si nanoheterostructures. *Applied Nanoscience*, 9(5), 1047-1056.
- Savkina, R., Smirnov, A., T. Kryshchuk, A. Kryvko Sonosynthesis of microstructures array for semiconductor photovoltaics // *Materials Science in Semiconductor Processing*. -2015. - vol.37.-pp. 179–184.

- Savkina, R.K., A.B. Smirnov, A.I. Gudymenko et al. Silicon surface functionalization based on cavitation processing. *Surf Coat Technol.* V. 343, 15 June 2018, Pages 17-23. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.11.065.
- Savkina, R.K., A.I. Gudymenko, V.P. Kladko, A.A Korchovyi, A.S. Nikolenko, Smirnov, A.B., Stara T.R., Strelchuk V.V. Silicon Substrate Strained and Structured via Cavitation Effect for Photovoltaic and Biomedical Application// *Nanoscale research letters.* - 2016.-Vol. 11: 183, doi: 10.1186/s11671-016-1400-2.
- Schubert, E. F., Kim, J. K. and Xi J.-Q. Low-refractive-index materials: A new class of optical thin-film materials. *Phys. Stat. Sol. (b)* 244, No. 8, 3002–3008 (2007) DOI 10.1002/pssb.200675603
- Serghiou, G.C. & W.S. Hammack, Pressure induced amorphization of wollastonite (CaSiO_3) at room temperature, *J. Chem. Phys.* 98 (12) (1993) 9830–9834
- Shimizu-Iwayama, T. et al., Visible photoluminescence in Si^{+} -implanted silica glass, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 7779–7783.
- Shiohara, A., Hanada, S., Prabakar, S., Fujioka, K., Lim, T. H., Yamamoto, K., ... & Tilley, R. D. (2010). Chemical reactions on surface molecules attached to silicon quantum dots. *Journal of the American Chemical Society*, 132(1), 248-253.
- Skorb E, Andreeva DV, Mohwald H: Ultrasonically induced pathways of silicon modification towards a porous luminescent structure. *Angew Chem Int Ed* 2012, 51: 5138–5142
- Stein, S.E. “Infrared Spectra” by NIST mass spec data center, in NIST ChemistryWebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, doi: <http://dx.doi.org/10.18434/T4D303>, (retrieved October 1, 2017).
- Suzuki T, Yasutomi T and Tokuoka T 1999 *Philos. Mag.* A 79 2637.
- Ting-Kuo Kang, Evidence for Silicon Band gap Narrowing in Uniaxially Strained MOSFETs Subjected to Tensile and Compressive Stress, *IEEE Electron Device Letters*, 33, N.6, (2012), pp.770-772, doi 10.1109/LED.2012.2191759.

- Vetter, M. (1999). Surface passivation of silicon by rf magnetron-sputtered silicon nitride films. *Thin Solid Films*, 337(1-2), 118-122.
- Virost, M., Pflieger, R., Skorb, E. V., Ravoux, J., Zemb, T., & Möhwald, H. (2012). Crystalline silicon under acoustic cavitation: from mechanoluminescence to amorphization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(29), 15493-15499.
- Wang, H., Zhang, Q., Yang, H., & Sun, H. (2008). Synthesis and microwave dielectric properties of CaSiO₃ nanopowder by the sol-gel process. *Ceramics International*, 34(6), 1405-1408.
- Weldon, M.K. et al., Initial H₂O-induced oxidation of Si (100), *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 2851–2854.
- Xi, J. Q., Kim, J. K., & Schubert, E. F. (2005). Silica nanorod-array films with very low refractive indices. *Nano letters*, 5(7), 1385-1387.
- Xi, J. Q., Kim, J. K., Schubert, E. F., Ye, D., Lu, T. M., Lin, S. Y., & Juneja, J. S. (2006). Very low-refractive-index optical thin films consisting of an array of SiO₂ nanorods. *Optics letters*, 31(5), 601-603.
- Xiong, K., Shi, H., Liu, J., Shen, Z., Li, H., & Ye, J. (2013). Control of the dissolution of Ca and Si ions from CaSiO₃ bioceramic via tailoring its surface structure and chemical composition. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(3), 691-696.
- Zhao, R.P. et al., (2000) Raman spectral study of silicon nanowires: high-order scattering and phonon confinement effects, *Phys. Rev. B* 61(24) 16827–16832.
- Zhao, X.S. et al., (1994) Carrier-induced strain effect in Si and GaAs nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 65 2033–2035.
- Венгер, Е.Ф., С.И.Кириллова, В.Е.Примаченко, В.А.Чернобай. УФЖ, 42,1333 (1997).
- Графов, Б.М., Е.А. Укше. Электрохимические цепи переменного тока. // Изд-во «Наука», 1973.
- Кривоглаз М.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Наук. думка, Киев (1984). 287 с.

- Лен Ж.М. Супрамолекулярная химия. Наука, Новосибирск (1998). 334 с
- Литовченко, В.Г., А.П. Горбань. Основы физики микроэлектронных систем металл–диэлектрик–полупроводник (Киев,Наук.думка,1978).
- Мала гірнича енциклопедія / [за ред. В. С. Білецького]. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2013. – Т. 3. – с.83.
- Першина, К. Д., К. О. Каздобін. "Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів." К.: Освіта України 223 (2012).
- Федотов А. К., Физическое материаловедение, В 3 частях. Часть 2, Фазовые превращения в металлах и сплавах // Минск.: «Вышэйшая школа». – 2012.- 449 с.

РОЗДІЛ 7.

БІОСУМІСНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ КОМПОЗИТНИХ СТРУКТУР

Напівпровідники займають важливе місце при розв'язанні задач біоелектроніки та біомедицини. Особливості напівпровідникових наноструктурних матеріалів, такі як їх унікальні квантово-механічні властивості, винятково висока площа поверхні та легкість модифікації для поєднання з біологічними лігандами, вже використовуються в біомедицині для візуалізації, аналізу ДНК, лікування раку та доставки ліків (Tiwari et al., 2015). Важливу роль при цьому відіграє якість та властивості гетероінтерфейсів між органічною та неорганічною речовиною. В такій галузі як біоелектроніка поєднання органічної та неорганічної сполуки в так званих гібридних матеріалах дає можливість виконувати деякі специфічні функції навіть краще, ніж чисто органічні або неорганічні системи. Наприклад, в біосенсорах на основі білково-функціоналізованих напівпровідникових приладів напівпровідникова частина відповідає за швидкий і надійний збір даних, забезпечує їх обробку і трансфер. При створенні таких структур напівпровідникові матеріали мають суттєву перевагу над металами та ізоляторами, оскільки такі параметри як робота виходу та електронна спорідненість, а також оптичні властивості, можна змінювати в широких межах методом зонної інженерії, легування та твердого змішування (Stutzmann et al., 2006).

Крім того, забезпечується можливість інтегрувати до гібридної структури (опто)електронні пристрої. Завдяки унікальним оптичним, електричним та структурним властивостям напівпровідникових наноматеріалів стало можливим створення інтерфейсів між нейронами та середовищем для відновлення або доповнення функцій нервової системи, втрачених при травмах або захворюваннях. Це відкриває нові можливості для імплантованих зондів та нейропротезів, які потенційно можуть бути включені в технології

інтерфейсу "мозок-комп'ютер". Про один з перших прикладів гібридного пристрою, де поглинання світла тонкою плівкою квантоворозмірних напівпровідникових наночастинок HgTe стимулює прикріплені нейронні клітини за допомогою послідовності фотохімічних реакцій і переносу заряду, було повідомлено в роботі (Parras et al., 2007).

Подальший розвиток даної області спрямований на молекулярну функціоналізацію поверхні напівпровідників, необхідну для досягнення прогресу у роботі біосенсорів, а також на розробку функціональних інструментів біоелектроніки, таких як імпланти, імплантовані зонди та нейропротези. І тут важливою характеристикою є інертність неорганічної компоненти до впливу органічного оточення та нетоксичність. Крім функціоналізації поверхні, для пристроїв біоелектроніки, зокрема імплантованих зондів та нейропротезів, величезну роль відіграє також їх біосумісність. Актуальною та перспективною є область конструювання нейронних електродів та їх модифікація електроактивними матеріалами, такими як провідні полімери, вуглецеві нанотрубки, графен або кремнієві нанодропи. Створення композитних / гібридних матеріалів на їх основі спрямовано на зменшення механічної невідповідності на кордоні розділу нервової тканини та електронного пристрою, а також підвищення стабільності та біосумісності.

Досягнення біосумісності поверхні напівпровідникових матеріалів з органічною речовиною при створенні функціональних інструментів та пристроїв біоелектроніки є безумовно важливою проблемою, тому розглянемо питання біосумісності і біофункціоналізації напівпровідників більш детально.

7.1 Біосумісність та біофункціоналізація напівпровідників.

Загальний принцип створення прямих гетеропереходів напівпровідник – біоорганічна речовина показано на [Рис.7.1](#). В ідеалі біомолекули ковалентно іммобілізуються на поверхні напівпровідника. Відбувається це за допомогою молекул лінкера. Фактично лінкер – це компоновщик, який приймає на вхід

Перспективним в цьому плані є застосування більш широкозонних напівпровідників таких як SiC, AlGaN, GaN або ZnO.

7.1.1 Сполуки II-VI та III-V

У порівнянні з великим числом експериментальних результатів, що стосуються біофункціоналізації кремнію або карбонових поліморфів, набагато менше відомо про безпосередню біофункціоналізацію III-V напівпровідників. Найпоширеніші матеріали III-V - GaAs та AlGaAs, не є особливо стійкими в фізіологічних умовах, а також несприятливо впливають на складні біологічні системи через біотоксичність складових елементів Ga і As. Створення органічно-неорганічних гібридів на основі сполук III-V є ефективним скоріш для молекулярної електроніки ніж для біофункціональних пристроїв. Дослідженню особливостей застосування напівпровідникових структур III-V (GaAs-AlGaAs) для створення біосенсорів та потреб молекулярної електроніки присвячена робота (Luber, 2007). Конфігурація пристрою молекулярної електроніки на основі InAs/InP гетероструктури, поєднаної з (оліго) фенілен-вініленом, представлена в роботі (Schukfeh et al., 2013). На відміну від GaAs, широкозонні напівпровідники GaN і AlGaN набагато більш перспективні для біоелектронних застосувань.

Нарешті, ні об'ємні кристали, ні тонкі епітаксійні плівки II-VI матеріалів не відіграли практично ніякої ролі для створення біофункціональних гібридів на їх основі. Натомість робота з біофункціоналізації напівпровідників II-VI зосереджена на дослідженні квантових точок II-VI, які представляють значний інтерес як маркери флуоресценції та системи оптичного виявлення в біології та медицині (Lesiak et al., 2019). Наприклад, такий матеріал, як HgCdTe привертає увагу дослідників, які працюють на межі між фізикою і біологією, завдяки можливості випромінювання світла в області ближнього інфрачервоного діапазону. Квантові точки HgCdTe випромінюють в спектральному діапазоні (650 ÷ 1350) нм, загальновідомому як біологічне вікно, в якому поглинання живої тканини є мінімальним, і можуть діяти як

біомаркери для візуалізації *in vivo* (Chen et al., 2008; Han et al., 2012; Kalytchuk et al., 2017). Основною перевагою таких структур є те, що вони можуть бути отримані методом колоїдної хімії без необхідності застосування витратних методів і обладнання з надвисоким вакуумом.

7.1.2. Алмазоподібні напівпровідники

Найбільшу увагу з боку дослідників в області створення біофункціональних гібридів отримали такі напівпровідники, як кремній та карбонові поліморфи та сполуки на їх основі, що обумовлено перш за все їх стабільністю, природньою біосумісністю і «біодружністю» до органічної матерії. Особлива увага приділяється дослідниками застосуванню в біології та медицині карбонових (Liu et al., 2017) та кремнієвих (He et al., 2010) наноструктур.

По-перше, міцність та біосумісність сприяють застосуванню кремнію в ортопедії та тканинній інженерії. На фізіологічному рівні кремній відіграє позитивну роль в кальцифікації кісток та обміні речовин, на чому базується застосування силікатів кальцію (наприклад, волластоніту CaSiO_3) при створенні штучних кісток і коренів зубів. Одночасно, поєднання кремнію з таким важливим для кісткової трансплантації матеріалом як гідроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, також може бути важливим в плані підвищення біоактивності та біосумісності імплантів.

Але основним напрямком все ж таки є створення на основі кремнію пристроїв біоелектроніки - біосенсорів. Серед них, біо-КМОН-транзистори (або Bio-FET), які використовуються для моніторингу потенціалів дії збуджених нейронів (Offenhäusser et al. 1997), транзистори на основі Si нанодротів для зчитування білків та зв'язування ДНК (Ingebrandt 2015). Польові транзистори на основі Si (Si-FET) (Kaisti 2017), (Poghossian & Schöning, 2021) привертають увагу дослідників та інженерів внаслідок існування можливості їх мініатюризації, швидкодії та легкої інтеграції в електронний процес виробництва. Кремнієві польові транзистори можуть бути

використані для виявлення в таких галузях, як медична діагностика, біологічні дослідження, охорона навколишнього середовища та аналіз харчових продуктів. Один із найостанніших оглядів присвячений застосуванню біо-КМОН транзисторів в трьох основних напрямках - виявлення антигену, виявлення біомаркерів та моніторинг дії ліків (Sung & Koo, 2021). Необхідно також відмітити, що біосенсиори створюють не тільки на основі кремнію, але і на основі карбонових матеріалів (Liang et al., 2021).

Безумовно, для аналізу біологічної речовини можна також використовувати такі звичайні методики, як оптичні, спектрометричні та електрохімічні вимірювання. Тим не менше, ці методи є відносно трудомісткими та дорогими, що включають багатоетапні процеси, а також несумісні з моніторингом в режимі реального часу, на відміну від Біо-FET структур, які мають низьку вагу, низьку вартість масового виробництва, невеликі розміри та сумісні з комерційними планарними процесами для великогабаритних схем. Вони можуть бути легко інтегровані в цифрові пристрої для Lab-on-a-chip.

7.2 Біосенсор на основі кремнієвого польового транзистора.

Біосенсор на базі польового транзистора (Біо-FET) працює на принципі зміни поверхневого потенціалу, викликаного зв'язуванням молекул. Коли заряджені молекули (біомолекули) зв'язуються з матеріалом каналу транзистора, вони змінюють розподіл заряду в напівпровідниковому матеріалі, що призводить до зміни провідності каналу FET. Біо-FET складається з двох частин: одна - це елемент біологічного розпізнавання (нуклеїнових кислот або білків), інша - транзистор польового ефекту.

Схематичне зображення польового транзистора та спрощена діаграма потенціалу узагальненого біо(хімічного) сенсора на його основі показані на [Рис. 7.2](#), який передає необхідну інформацію для розуміння основного принципу детектування. Зміну потенціалу на сенсорній поверхні можна представити у наступному вигляді:

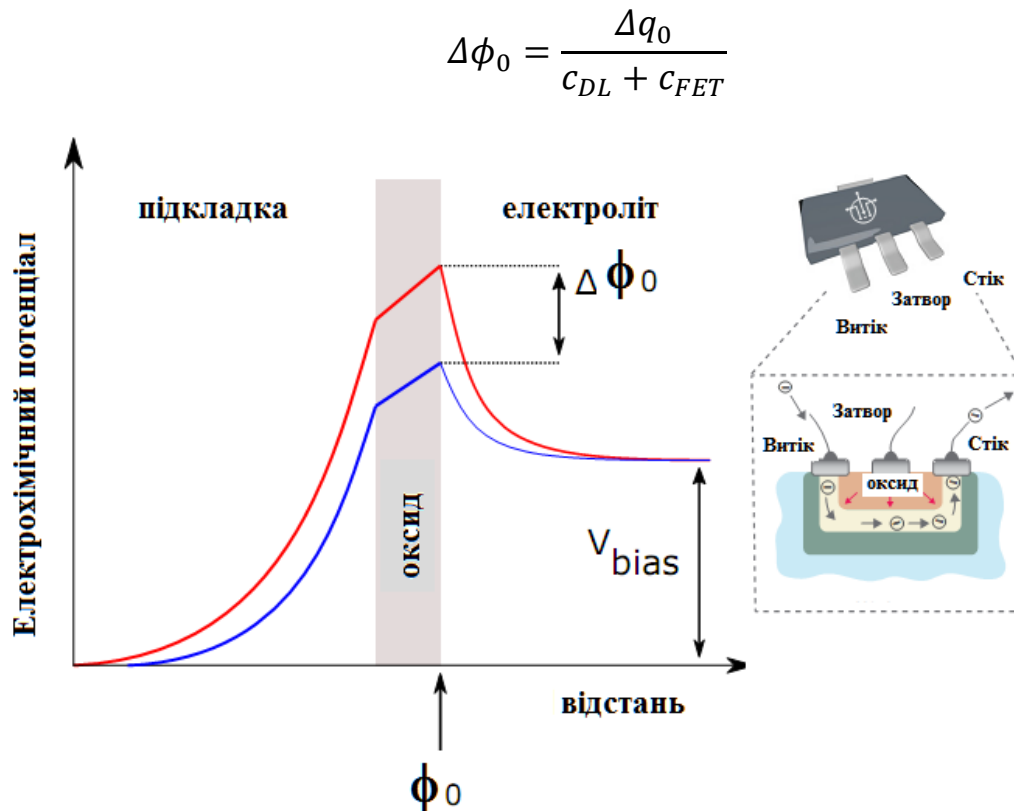


Рисунок 7.2. Діаграма потенціалу біо(хімічного) сенсора.

де q_0 – заряд на сенсорній поверхні, C_{DL} та C_{FET} – ємність елемента біологічного розпізнавання та польового транзистора відповідно. Система Bio-FET складається з напівпровідникового польового транзистора, який діє як перетворювач, розділений шаром ізолятора (наприклад, SiO_2) з елементом біологічного розпізнавання (наприклад, рецептори або молекули зонду), які є селективними до молекул мішені, яка називається *аналітом*. Коли аналіт зв'язується з елементом розпізнавання, розподіл заряду на поверхні змінюється з відповідною зміною електростатичного потенціалу поверхні напівпровідника. Ця зміна поверхневого потенціалу напівпровідника діє як напруга на затворі в традиційному польовому транзисторі, тобто змінюється струм, який може протікати між витіком і стоком. Цю зміну струму (або провідності) можна виміряти, таким чином можна виявити зв'язування аналіту. Суттєвою перевагою пристроїв Bio-FET над датчиками зі скляним електродом, наприклад, є те, що вони працюють як внутрішній підсилювач,

перетворюючи невеликі зміни поверхневого потенціалу на великі зміни струму (через компонент транзистора) без необхідності додаткової схеми.

7.3 Функціоналізація поверхні кремнію молекулами-лінкерами.

Як уже було сказано вище, для того, щоби біомолекули іммобілізувалися на поверхні напівпровідника (в даному випадку – на поверхні затвору Біо-FET), його необхідно функціоналізувати за допомогою молекул лінкера. Основний підхід до функціоналізації матеріалу затвора Біо-FET полягає в застосуванні принципу компліментарності (наприклад, антитіло-антигенна компліментарність, аденін-тимін, гуанін-цитозін), що дозволяє створювати специфічні селективні біосенсиори мультипараметричних систем розпізнавання/експрес діагностики біологічних рідин. Перевагою кремнію є можливість різноманітної хімічної модифікації з метою отримання на його поверхні реакційноздатних груп для ковалентної іммобілізації біологічних молекул. В основі функціоналізації матеріалу затвора Біо-FET транзистора знаходиться процес силанізації/амінсиланізації, а саме обробка поверхні кремнію діметилдіхлорсиланом, який реагує з гідроксильними групами SiO_2 шляхом заміщення (ОН) метіловими (CH_3) або аміновими (NH , NH_2) групами у випадку силанізації та амінсиланізації відповідно. Функціоналізація поверхні кремнію зосереджена спочатку на функціоналізації оксидом кремнію, з використанням силанізації, що сильно залежить від щільності початкових поверхневих ОН-груп, кількості молекул води та температури. Приклад методики хімічної модифікації кремнію 3-амінопропілтриметоксисіланом (АПТМС) і біфункціональним реагентом 1,4-фенілендіізотіоціанатом (ФДІТЦ), що забезпечує рівномірність розподілу і доступність антигензв'язуючих центрів для утворення імунних комплексів (див. Рис. 7.3.(а) та 7.3.(б)), представлений в роботі (Преснова и др., 2016).

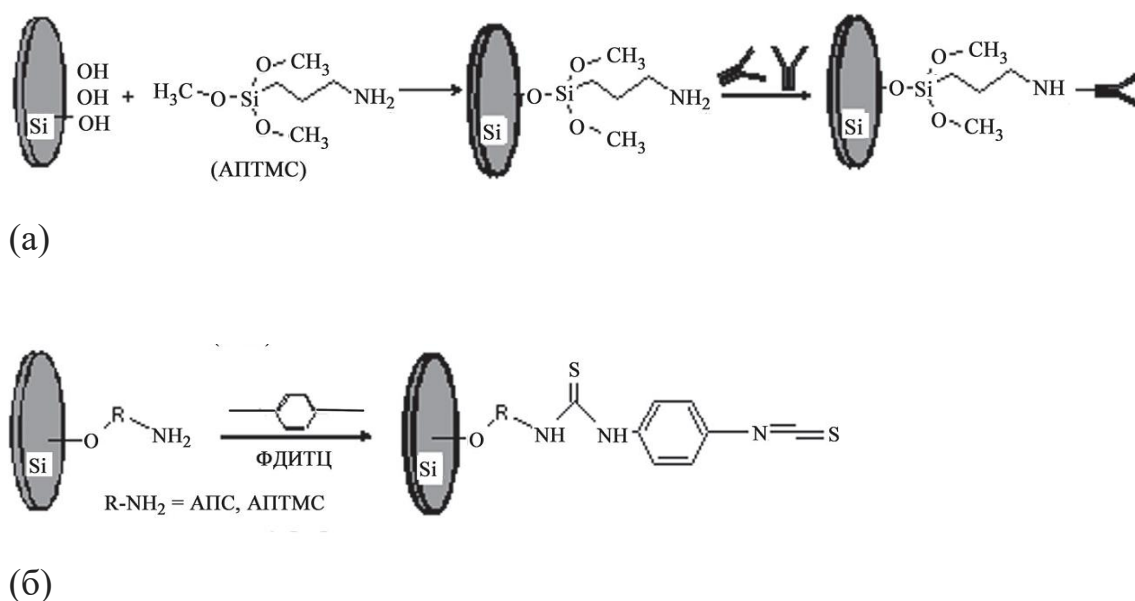


Рисунок 7.3 - Схематичне зображення методів хімічної модифікації кремнію, досліджених в роботі (Преснова и др., 2016).

Метод сонохімічного синтезу, який дозволяє створювати нові матеріали, зокрема актуальні наноструктуровані\нанорозмірні неорганічні сполуки, успішно конкурує з хімічним методом біофункціоналізації поверхні кремнію та уникає використання витратних, довготривалих процесів та контакту зі шкідливими реагентами. Відпрацьована технологія наноструктурування та сонохімічної функціоналізації поверхні кремнію методом низькотемпературної кавітаційної обробки, описана в попередніх розділах, дозволяє створювати на поверхні кремнію в одній технологічній операції шар діелектрика (SiO_x) (100-400-700) нм (товщину регулює час обробки) функціоналізованого метиловими або аміновими групами. Присутність органічних груп на поверхні кремнію підтверджена дослідженням спектрів комбінаційного розсіювання світла, результати якого показані на [Рис.7.4](#). Для порівняння, на тому ж рисунку приведені спектри для арсеніду галію до та після кавітаційної обробки, з яких також випливає поява органічних сполук на поверхні напівпровідника після кавітаційної обробки. Цей результат був отриманий в рамках роботи по оптимізації режимів та робочих параметрів

метода низькотемпературної кавітаційної обробки напівпровідників при додаванні карбонмістких сполук в реактор і потребує подальших експериментів та досліджень.

Застосування таких матеріалів як карбонові нанотрубки або графен в якості каналного матеріалу замість об'ємного кремнію в традиційній структурі польового транзистора, відкриває шляхи вдосконалення

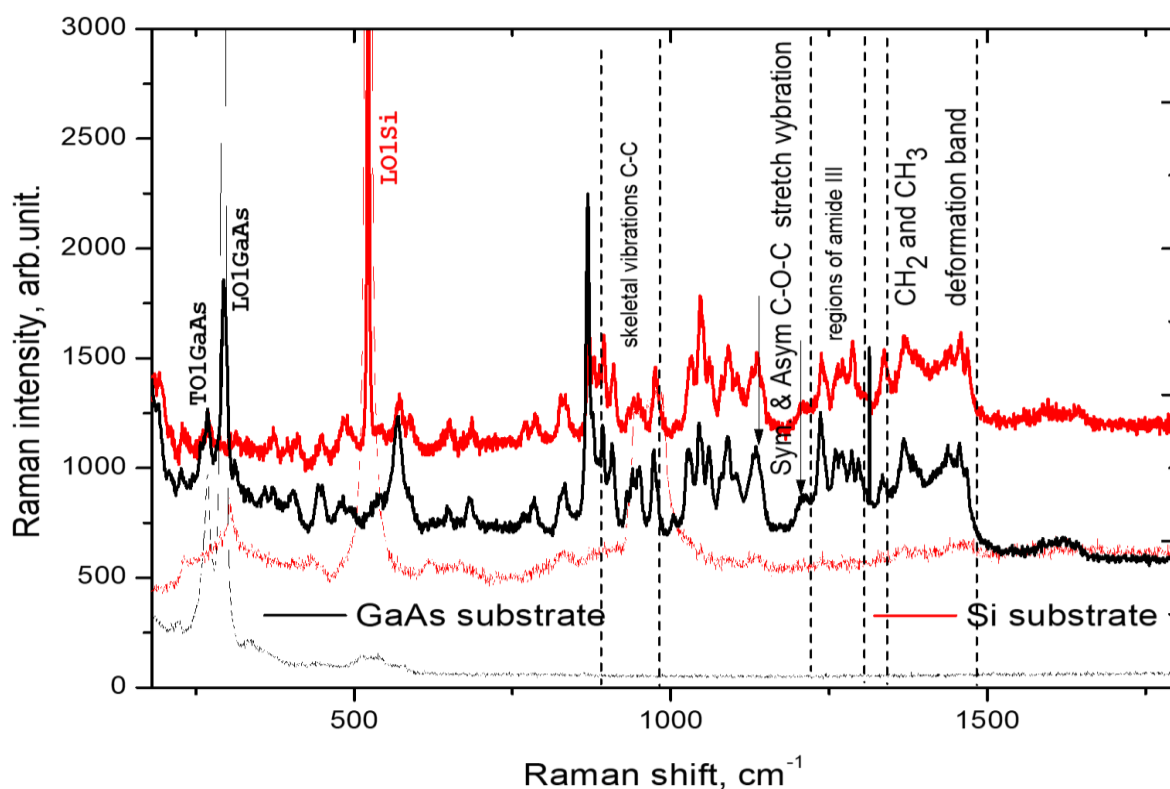


Рисунок 7.4 - Спектри КРС кристалів кремнію та арсеніду галію у вихідному стані та після низькотемпературної обробки в кавітуючій рідині.

біосенсорів на основі електронних пристроїв. Одним із альтернативних методів функціоналізації поверхні такого приладу є також сонохімічний підхід, який застосовують для відновлення оксиду графену, висока цитосумісність, низька токсичність та відмінна біосумісність якого показані в роботі (Maktedar, et al., 2017). Кон'югація карбонових нанотрубок з ДНК, білками або вуглеводами є загальним методом біофункціоналізації, що дозволяє створити новий клас біоактивних пристроїв на їх основі. Проте

карбонові нанотрубки важко використовувати безпосередньо для біологічних систем через їх гідрофобність та нерозчинність. І тут на допомогу також приходить сонохімія – ультразвукову обробку застосовують для рівномірної дисперсії карбонових нанотрубок в полімерних нанокompозитах за допомогою ковалентної функціоналізації.

7.4 Біосумісні властивості синтезованих композитних структур $\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$

Біосумісність нанокompозитних структур $\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$, створених методом кавітаційної обробки, оцінювалася шляхом дослідження процесу утворення кісткоподібного гідроксиапатиту на поверхні структури модельній фізіологічній рідині (МФР), що моделює плазму крові людини. Метою такого дослідження є встановлення можливості застосування синтезованого композиту при створенні пристроїв біоелектроніки, зокрема імплантованих зондів та нейропротезів.

Дослідження велися в першу чергу в напрямку створення біосумісних покриттів для металевих імплантів. В роботі (Miyazaki et al., 2001) вивчали нанесення покриття на тантал, який не є біоактивним по відношенню до утворення зв'язку з кістковою тканиною. Витримка Ta в МФЖ призводить до утворення зв'язків Ta-ОН на його поверхні, ефективних для подальшого ініціювання осадження апатиту. В роботі (Петрановская и др., 2013) розроблено методику модифікування поверхні титану полімерними модифікаторами з подальшим формуванням через самоскладання шару біоміметичного гідроксиапатиту (ГА) з середовища МФР.

Велика кількість досліджень зосереджена на гібридних органічно-неорганічних структурах, які включають полімери та кераміку, для досягнення високого ступеня схожості з природною структурою та характером кісток (PremVictor et al., 2017). Пористі мікросфери желатин-гідроксиапатит можуть підтримувати мінералізацію кісток і підтвердили бажану остеопровідність. (Chao et al., 2015) Природні полімери, такі як колаген та його похідні,

карбоксиметилцелюлоза (Liu et al., 2013), шовк, хітозан (Cheerarat et al., 2015) тощо, знайшли універсальне застосування в біомедичних областях через схожість їх властивостей із складом людського тіла, підтримують клітинну проліферацію та технологічність (Ghorbani et al., 2017). Однак відсутність остеопровідних та механічних особливостей у цих полімерах призвело до створення систем змішування органічних та неорганічних компонентів (Ghorbani et al., 2016). Таким чином, присутність біоактивного неорганічного компонента залишається необхідним фактором, забезпечуючи необхідні механічні властивості (Neshati et al., 2012).

Отже, зв'язок матеріалу, що імплантується з кістковою тканиною відбувається шляхом біоміметичного формування біологічно активного шару апатиту в рідині, що моделює фізіологічну міжклітинну рідину людського тіла.

7.4.1 Модельна фізіологічна рідина.

Модельна фізіологічна рідина (simulated body fluid, SBF) є пересиченим метастабільним розчином, що містить фосфат- та карбонат-іони. В результаті зміни іонних активностей апатиту в рідині і при наявності відповідних центрів на поверхні, відбувається біоміметична кристалізація апатиту на поверхні матеріала підкладки. Ця рідина була вперше запропонована в роботі (Kokubo et al., 1990) для оцінки змін на поверхні біоактивної скляної кераміки. Склад розчину МФР, приведений в [Таблиці 7.1](#), взятий з джерела (<http://www.life.kyutech.ac.jp/~tmiya/SBF-e.html>), де також описаний протокол приготування розчину. Тривалий процес покриття ГА та відмінності в концентрації іонів МФР в організмі людини призвели до впровадження нової рецептури цієї рідини (Tas, 2000). У модифікованому МФР замість $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ використовували $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, тому іони хлору стали більш концентрованими, а концентрація іонів гідрокарбонату досягла значень тіла (див. [Таблицю 7.1](#)). Більше того, зникла необхідність в додаванні агентів для регулювання рН. Дослідження припускають, що концентрована МФР в 10

разів прискорює утворення мінералізованих шарів, забезпечуючи більшу кількість необхідних іонів (Chan et al., 2009), (Wan & Chan., 2011), але не може забезпечити однорідний шар покриття, що призвело до відсутності досягнення оптимальної фізіологічної реакції. Тому ведуться також дослідження в напрямку прискорення процесу росту ГА такими методами, як мікрохвильова обробка (Ghorbani et al., 2018) або імпульсне лазерне напилення (Cao et al., 2020).

Таблиця 7.1

Склад розчину модельної фізіологічної рідини у порівнянні з складом плазми крові.

Іон	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ³⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
МФР (Kokubo et al., 1990)	142,0	5,0	1,5	2,5	148,8	4,2	1,0	0,5
МФР (Tas, 2000)	142,0	5,0	1,5	2,5	125,0	27,0	1,0	0,5
Плазма крові	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5

В цій роботі модельну фізіологічну рідину готували шляхом розчинення солей KCl (0,224г), NaCl (7,996 г), NaHCO₃ (0,350 г), K₂HPO₄·3H₂O (0,228 г), MgCl₂·6H₂O (0,305 г), CaCl₂ (0,278 г) та NaSO₄ (0,071 г) у дистильованій воді. Буферний розчин готувався з використанням трис-(гідроксиметил)амінометану NH₂C(CH₂OH)₃ (6,057 г). Ph модельної рідини підтримували на рівні 7.4, використовуючи 1 М розчин HCl (40 мл). Кожен зразок замочували у розчині протягом 30 днів при постійній температурі 36,7° С, яка підтримувалася в термостаті. Кожні 7 днів розчин оновлювали.

7.4.2 Дослідження результатів процесу утворення кісткоподібного гідроксиапатиту в МФР.

Зразки синтезованих композитних структур $\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$, вимочені в модельній рідині на протязі 1 місяця, досліджувалися методами ІЧ-пропускання та імпедансометрії.

На [Рис.7.4 \(а\)](#) показані спектри ІЧ-пропускання для спектральної області від 400 до 1400 cm^{-1} зразків $\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ у вихідному стані, після УЗО та після вимочування в модельній рідині. На [Рис. 7.4 \(б\)](#) показані ІЧ-спектри для спектрального діапазону від 1400 до 5000 cm^{-1} . ІЧ-спектри пропускання оброблених зразків були нормалізовані на спектр зразка у початковому стані, що дозволило усунути внесок підкладки.

Зразок у початковому стані (на рисунку не показаний) демонструє сильну ІЧ-смугу в околі 611 cm^{-1} , що відповідає багатофоновому поглинанню в Si. Коливальні моди 1107 cm^{-1} та 817 cm^{-1} відповідають зв'язкам Si-O-Si. Після УЗО спектр не змінився, відповідно нормалізований спектр не демонструє яких-небудь особливостей ([Рис. 7.5 \(а\), крива 2](#)). В короткохвильовому діапазоні після УЗО з'являються моди, які відповідають валентним коливанням зв'язків C-H (2846 cm^{-1} - $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$, 2912 cm^{-1} - $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$, 2955 cm^{-1} - νCH_3). Після УЗО+термічний відпал з'являються також слабкі моди в проміжку 790 ÷ 830 cm^{-1} та в проміжку 3250 ÷ 3500 cm^{-1} , які можна віднести до валентних коливань зв'язків N-H. Після відпалу положення моди 1107 cm^{-1} зсувається до 1080 cm^{-1} . Інтенсивна смуга поглинання близько 1080 cm^{-1} з плечем близько 1200 cm^{-1} відповідають оптичним фононом TO і LO SiO_2 та їх поява після відпалу вказує на кристалізацію окисленого кремнію.

Нарешті, зразки $\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$, які були вимочені в модельній рідині, демонструють появу двох оптичних смуг, пов'язаних з утворенням гідроксиапатиту (відмічені позначкою Δ на [Рис. 7.5 \(а\)](#)). Це коливальна мода близько 550 cm^{-1} , що відповідає HPO_4^{2-} і PO_4^{3-} групам та характерні піки при 960 cm^{-1} і 1030 cm^{-1} , що відповідають асиметричним валентним коливанням

PO_4^{3-} . Зауважимо, що на контрольному зразку кремнія, який не піддавався кавітаційній обробці, утворення ГА при описаних умовах не зафіксоване.

Отже, кавітаційна обробка фактично призвела до утворення на поверхні кремнію реакційно-здатних функціональних груп в якості активних центрів зародкоутворення з подальшим формуванням самозбиранням шару біоміметичного ГА з середовища модельної фізіологічної рідини. В нашому випадку це іммобілізовані на поверхні функціональні групи $-\text{CH}$ та $-\text{NH}$.

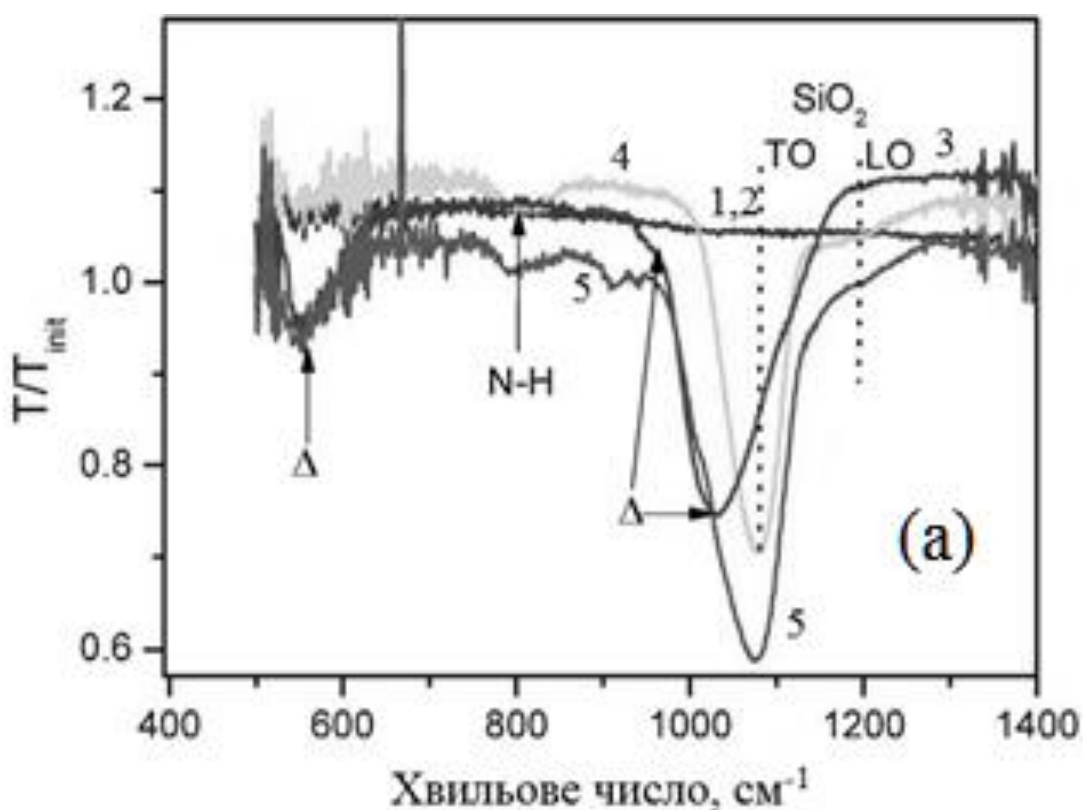


Рисунок 7.5 (a) - Спектри ІЧ-пропускання в діапазоні $400\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ зразків $\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ у вихідному стані, після УЗО та після вимочування в модельній рідині: крива 1 - початковий стан; крива 2 - після кавітаційної обробки; крива 3 – після вимочування в модельній рідині; крива 4 - після кавітаційної обробки та відпалу (при 1100°C протягом 2 год); крива 5 – попередній зразок після вимочування в модельній рідині.

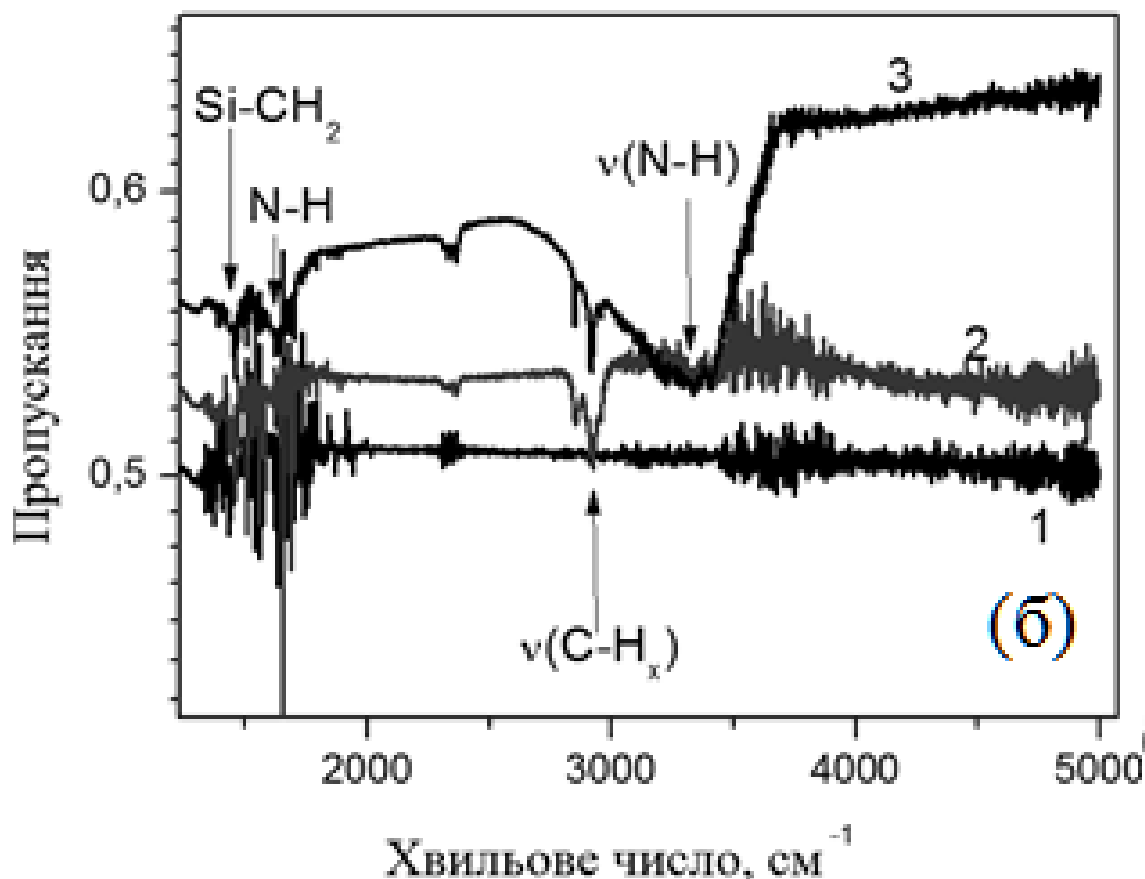


Рисунок 7.5 (6) - Спектри ІЧ-пропускання в діапазоні 1400-5000 cm^{-1} зразків $\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ у вихідному стані (крива 1), після кавітаційної обробки (крива 2) та після вимочування в модельній рідині (крива 3).

Зразки Si як після УЗО, так і після УЗО+термічний відпал після вимочування в модельній рідині демонстрували дві потужні полоси поглинання, які відповідають C-H та N-H коливанням (див. [Рис. 7.5 \(6\)](#)).

Встановлено, що поєднання гідроксиapatиту і волластоніту в одній структурі суттєво покращує її властивості (Lin et al., 2011). А саме, вплив композитного співвідношення на поведінку спікання, мікроструктуру та механічні властивості, біоактивність, поведінку стовбурових клітин на поверхні структури. Коли вагове відношення силікату кальцію до ГА підвищувалося, відбувалося збільшення пористості зразків. Міцність та модуль пружності композитів змінювалися в межах між 98 і 221 МПа. Модуль пружності спечених зразків ставав близьким до величини, характерної

людським кісткам - 14,88–18,95 ГПа. Для композитів з більш ніж 30 мас.% вмісту CaSiO_3 , зразки були повністю покриті щільним шаром апатиту тільки після 1 -денного замочування.

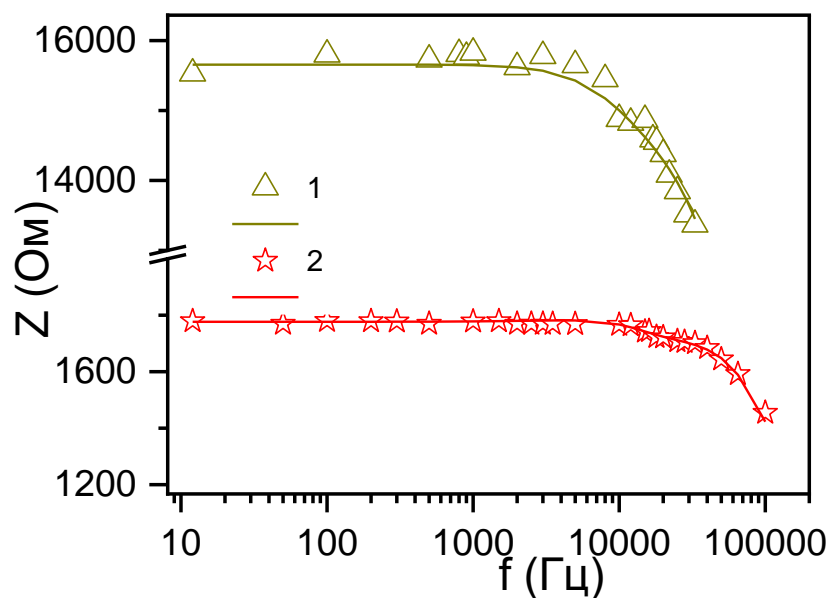
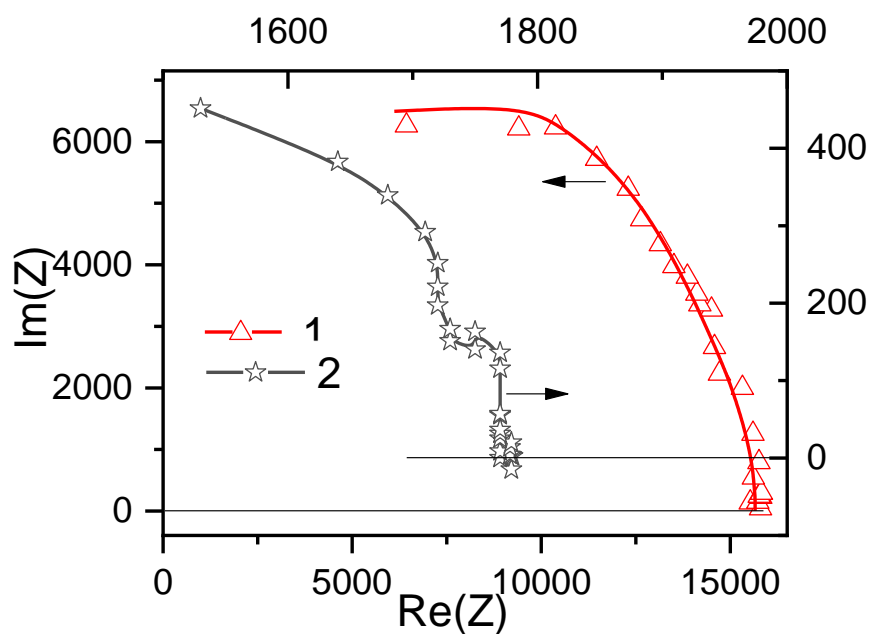


Рисунок 7.6 - Діаграми Найквіста (а) та частотна залежність повного імпедансу (б) синтезованої композитної структури $\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ до (криві 1) та після вимочування в МФР та утворення гідроксиапатиту (криві 2).

В нашому випадку змінюються електричні властивості композитної структури, на поверхні якої утворився шар гідроксиapatиту (Рис.7.6). Це проявилось на діаграмі Найквіста та частотних залежностях імпедансу та зсуву фаз. Як видно з Рис.7.6 (а), ділянка півкола зразка $\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ після вимочування в МФР та утворення гідроксиapatиту на поверхні деформується ще більше. Утворюється практично вертикальна ділянка та з'являються від'ємні значення уявної складової імпедансу в області низьких частот, що вказує на зміну характеру провідності в досліджуваній структурі з резистивно-ємного на індуктивний.

Дослідження частотної залежності імпедансу (Рис.7.6 (б)) показало, що для зразка $\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ після вимочування в МФР та утворення гідроксиapatиту на поверхні частота відсічки, яка характеризує межу між смугою пропускання та смугою відгуку матеріалу на зовнішній вплив зсувається далі в високочастотну область, яка на жаль знаходиться за межами можливостей експериментальної установки, що не дозволило визначити конкретні характеристики для цього матеріалу.

Функціоналізована структура демонструє також просвітлюючі властивості в спектральному діапазоні MWIR. Коефіцієнт пропускання збільшується від 50 % у вихідному стані до 55 % (в околі 5 мкм) до 64 % (в околі 2 мкм) (див. Рис. 7.5 (б)).

7.5 Висновки до Розділу 7.

В цьому розділі розглянуто поняття біосумісності органічних і неорганічних речовин та найбільш широкоживані матеріали, які застосовують для реалізації цього поняття на практиці при розв'язанні задач сучасної біомедицини, стоматології, протезування, тощо. Показані переваги польових транзисторів на основі кремнію, як найбільш придатних для створення сенсорів для систем біорозпізнавання та обґрунтовано вибір сонохімічного методу біофункціоналізації поверхні напівпровідника.

Біосумісність нанокompозитної структури $\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$, створеної методом низькотемпературної кавітаційної обробки, оцінювалася шляхом дослідження процесу утворення кісткоподібного гідроксиapatиту на поверхні структури у рідині, що моделює плазму крові людини. Дослідження, проведені методом спектроскопії ІЧ-пропускання та імпедансної спектроскопії показали, що кавітаційна обробка фактично призвела до утворення на поверхні кремнію реакційно-здатних функціональних груп в якості активних центрів зародкоутворення з подальшим формуванням самозбиранням шару біоміметичного гідроксиapatиту з середовища модельної фізіологічної рідини. В нашому випадку це іммобілізовані на поверхні функціональні групи $-\text{CH}$ та $-\text{NH}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ РОЗДІЛУ 7

- He, Y., Fan, C., & Lee, S. T. 2010. Silicon nanostructures for bioapplications. *Nano Today* 5(4): 282-295.
- Ingebrandt S. 2015. Bioelectronics: Sensing Beyond the Limit. *Nat Nanotechnol* 10: 734–735.
- Kaisti, M. 2017. Detection principles of biological and chemical FET sensors. *Biosensors and Bioelectronics* 98: 437–4.
- Liang, X., Li, N., Zhang, R. *et al.* 2021. Carbon-based SERS biosensor: from substrate design to sensing and bioapplication. *NPG Asia Mater* 13: 8.
- Liu, H., Zhang, L., Yan, M., & Yu, J. 2017. Carbon nanostructures in biology and medicine. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(32): 6437-6450.
- Offenhäusser, A., Maelicke C., Matsuzawa M., Knoll W. 1997. Field-Effect Transistor Array for Monitoring Electrical Activity from Mammalian Neurons in Culture. *Biosens Bioelectron* 12: 819–26.
- Pappas, T. C., W. M. S. Wickramanyake, E. Jan, M. Motamedi, M. Brodwick, and N. A. Kotov. 2007. Nanoscale Engineering of a Cellular Interface with Semiconductor Nanoparticle Films for Photoelectric Stimulation of Neurons. *Nano Letters* 7: 513-19.
- Poghossian, A., & Schöning, M. J. 2021. Recent progress in silicon-based biologically sensitive field-effect devices. *Current Opinion in Electrochemistry*, 100811.
- Stutzmann, M., Garrido, J. A., Eickhoff, M., & Brandt, M. S. 2006. Direct biofunctionalization of semiconductors: A survey. *Physica Status Solidi (a)*, 203(14): 3424–3437.
- Sung, D., & Koo, J. 2021. A review of BioFET's basic principles and materials for biomedical applications. *Biomedical Engineering Letters* 1-12.
- Tiwari, A., H. K. Patra, A. P. F. Turner. 2015. Advanced Bioelectronic Materials. John Wiley & Sons. - 544 p.

- Lesiak, A., Drzozga, K., Cabaj, J., Bański, M., Malecha, K., & Podhorodecki, A. (2019). Optical sensors based on II-VI quantum dots. *Nanomaterials*, 9(2), 192.
- Преснова, Г.В., Д.Е. Преснов, В.Г. Григоренко, А.М. Егоров, М.Ю. Рубцова 2016. Ориентированная иммобилизация антител и их фрагментов на модифицированном кремнии для создания наносенсоров. *Вестн. Моск. Ун-та. сер. 2. ХИМИЯ*. 57(2):82-88.
- Chen, H., Y. Wang, J. Xu, J. Ji, J. Zhang, Y. Hu, Y. Gu, *Journal of fluorescence* 18, 801 (2008).
- Han, S., Y. Mu, Q. Zhu, Y. Gao, Z. Li, Q. Jin, W. Jin, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 403, 1343 (2012).
- Kalytchuk, S., M. Adam, O. Tomanec, R. Zboril, N. Gaponik, and A. Rogach, *ACS Photonics* 4 (6), 1459.
- Luber, S. M., Zhang, F., Lingitz, S., Hansen, A. G., Scheliga, F., Thorn-Csányi, E., ... & Tornow, M. (2007). High-aspect-ratio nanogap electrodes for averaging molecular conductance measurements. *Small*, 3(2), 285-289.
- Schukfeh, M. I., Storm, K., Mahmoud, A., Søndergaard, R. R., Szwajca, A., Hansen, A., ... Tornow, M. (2013). Conductance Enhancement of InAs/InP Heterostructure Nanowires by Surface Functionalization with Oligo(phenylene vinylene)s. *ACS Nano*, 7(5), 4111–4118.
- Maktedar, S. S., S. S. Mehetre, G. Avashthi, M. Singh. 2017. In situ sonochemical reduction and direct functionalization of graphene oxide: A robust approach with thermal and biomedical applications. *Ultrason Sonochem* 34:67-77.
- Savkina, R.K., A.B. Smirnov, A.I. Gudymenko et al. 2018. Silicon surface functionalization based on cavitation processing. *Surf Coat Technol.* 343: 17-23.
- Kokubo, T.; Kushitani, H.; Sakka, S.; Kitsugi, T.; Yamamuro, T. (1990). "Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass–ceramic A–W". *Journal of Biomedical Materials Research*. 24, 721–734.
- Петрановская, А. Л., Турелик, М. П., Пилипчук, Е. В., Горбик, П. П., Кордубан, А. М., & Ивасишин, О. М. (2013). Формирование биомиметического

гидроксиапатита на поверхности титана. *Металлофизика и новейшие технологии*. 35(11), 1567—1584.

- Miyazaki, T., Kim, H. M., Kokubo, T., Miyaji, F., Kato, H., & Nakamura, T. (2001). Effect of thermal treatment on apatite-forming ability of NaOH-treated tantalum metal. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 12(8), 683-687.
- Tas AC. Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37 degrees C in synthetic body fluids. *Biomaterials* 2000;21:1429–38.
- Chen X, Li Y, Hodgson PD, Wen C. Microstructures and bond strengths of the calcium phosphate coatings formed on titanium from different simulated body fluids. *Mater Sci Eng C*. 2009;29:165–71.
- Wan C, Chen B. Poly(ϵ -caprolactone)/graphene oxide biocomposites: mechanical properties and bioactivity. *Biomed Mater*. 2011;6:55010–19.
- PremVictor S, Kunnumpurathu J, Gayathri Devi MG, Remya K, Vijayan VM, Muthu J. Design and characterization of biodegradable macroporous hybrid inorganic-organic polymer for orthopedic applications. *Mater Sci Eng C*. 2017;77:513–20.
- Chao SC, Wang M-J, Pai N-S, Yen S-K. Preparation and characterization of gelatin-hydroxyapatite composite microspheres for hard tissue repair. *Mater Sci Eng C*. 2015;57:113–22.
- Liu B, Ma X, Zhu C, Mi Y, Fan D, Li X, Chen L. Study of a novel injectable hydrogel of human-like collagen and carboxymethylcellulose for soft tissue augmentation. *e-Polymers* 2013;13:035.
- Cheerarot O, Baimark Y. Biodegradable silk fibroin/chitosan blend microparticles prepared by emulsification-diffusion method. *e-Polymers* 2015;15:67–74.
- Ghorbani F, Zamanian A, Nojehdehian H. Effects of pore orientation on in-vitro properties of retinoic acid-loaded PLGA/gelatin scaffolds for artificial peripheral nerve application. *Mater Sci Eng C*. 2017;77:159–72.
- Ghorbani F, Nojehdehian H, Zamanian A. Physicochemical and mechanical properties of freeze cast hydroxyapatite-gelatin scaffolds with dexamethasone

- loaded PLGA microspheres for hard tissue engineering applications. *Mater Sci Eng C*. 2016;69:208–20.
- Neshati Z, Bahrami AR, Eshtiagh-Hosseini H, Matin MM, Housaindokht MR, Tabari T, Edalatmanesh MA. Evaluating the biodegradability of gelatin/siloxane/hydroxyapatite (GS-Hyd) complex in vivo and its ability for adhesion and proliferation of rat bone marrow mesenchymal stem cells. *Cytotechnology* 2012;64:485–95.
- Ghorbani, F., Zamanian, A., Behnamghader, A., & Joupari, M. D. (2018). Microwave-induced rapid formation of biomimetic hydroxyapatite coating on gelatin-siloxane hybrid microspheres in 10X-SBF solution. *e-Polymers*, 18(3), 247-255.
- Cao, J., Lian, R., Jiang, X., & Liu, X. (2020). Formation of porous apatite layer after immersion in SBF of fluorine-hydroxyapatite coatings by pulsed laser deposition improved in vitro cell proliferation. *ACS Applied Bio Materials*, 3(6), 3698-3706.
- Lin K., Zhang M., Zhai W., Qu H., Chang J. Fabrication and characterization of hydroxyapatite/wollastonite composite bioceramics with controllable properties for hard tissue repair. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011;94:99–105.

ВИСНОВКИ

Дисертацію була присвячена встановленню закономірностей формування властивостей реальних кристалів, мультишарових та нанокмпозитних структур під дією ультразвуку високої частоти та інтенсивності, як в умовах прямого акустичного впливу так і при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику. З'ясування фізичних механізмів зазначених явищ було проведено на модельному ряді матеріалів, як з низьким порогом дефектоутворення - ртутновмісному вузькощилинному напівпровіднику групи A^2B^6 ($Hg_xCd_{1-x}Te$, $x=0,2-0,3$), так і з більш сильними міжатомними зв'язками (Si, GaAs), що є важливим для поглиблення фундаментальних знань про акустично стимульовані процеси перебудови структури, надання зазначеним матеріалам нових властивостей та розширення діапазону їх застосування.

В результаті проведеного дисертаційного дослідження розв'язана проблема отримання вираженого та контрольованого відгуку напівпровідника на акустичний вплив (як прямий так і при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику) та встановлено основні механізми, які відповідають за утворення наноструктурованої, оптичноактивної, біосумісної поверхні актуальних напівпровідників внаслідок комплексної дії акустичних хвиль. Виходячи з аналізу проведених досліджень, можна сформулювати такі основні результати та висновки:

1. На основі комплексних, систематичних досліджень впливу ультразвуку на гетероепітаксійні структури на основі ртутновмісного вузькощилинного твердого розчину групи A^2B^6 ($Hg_xCd_{1-x}Te$, $x = 0,2 \div 0,3$) *n*- та *p*- типу провідності, вирощених методами рідинно-фазної та молекулярно-променевої епітаксії на напівізолюючих підкладках CdZnTe та GaAs, виявлено необоротний ефект прямого акустичного впливу на їх електрофізичні та фотоелектричні властивості та встановлені основні закономірності.

2. Показано, що акустично стимульоване утворення шару з електронною провідністю та низькою порівняно з матрицею рухливістю електронів відбувається на збагаченому дислокаціями інтерфейсі досліджених гетероструктур. В умовах УЗ навантаження в рамках механізму акусто-дислокаційної взаємодії джерелом «повільних» електронів є електронні стани точкових дефектів, вивільнених в процесі руху дислокацій з атмосфери Котрелла.
3. Отримано акустично-стимульоване збільшення фото-ЕРС в досліджуваних структурах та запропоновано механізм розділення носіїв заряду вбудованим електричним полем ізотипного/анізотипного гомопереходу утвореного під дією ультразвуку в плівці $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$. Показано, що ефект вбудованого електричного поля на інтерфейсі гетероструктури на основі $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, $x = 0,3$ може бути застосований для створення фотоперетворювача ІЧ-випромінювання з прийнятними робочими параметрами без застосування охолодження.
4. Визначено механізми деформації гетероінтерфейсу структур на основі HgCdTe та розглянуто п'єзоелектричні властивості HgCdTe в умовах анізотропного обмеження однорідної деформації системи плівка-підкладка. Обчислені компоненти матриці п'єзоефіцієнтів шарів HgCdTe на підкладках, орієнтованих у напрямках $[111]$ та $[310]$. Ненульові поздовжні та поперечні компоненти тензора п'єзоефіцієнтів e_{ij} засвідчують порушення компенсації електричної полярності в шарах HgCdTe за рахунок анізотропного обмеження деформацій.
5. Узагальненням проведених досліджень стала запатентована розробка фотовольтаїчного перетворювача ІЧ-випромінювання на основі напруженої гетероструктури $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}/\text{Si}$ ($x = 0,3$) з вбудованим на гетерограниці електричним полем, яке дозволяє розділяти носії заряду і в такий спосіб пригнічує процес рекомбінації, елемент прототипу якого демонструє фотовольтаїчну спектральну чутливість $D^* = 10^9$ ($\text{Вт}^{-1}\text{смГц}^{1/2}$) при 300 К.

6. Розроблено новий низькотемпературний спосіб незворотної акустично стимульованої модифікації напівпровідникових кристалів методом УЗ-кавітаційної обробки в середовищі-посереднику з метою надання зазначеним матеріалам нових властивостей та розширення діапазону їх застосування. Сконструйовано УЗ-реактор, в якому для збудження кавітації застосовується метод фокусування акустичних хвиль частоти $(1 \div 6)$ МГц, а в якості середовища-посередника, в якому здійснюється кумуляція акустичної енергії, застосовано рідкий азот. Визначені умови для дисоціації молекул робочої рідини - рідкого азоту N_2 , з метою його подальшої імплантації до напівпровідникової мішені.

7. Показано, що в результаті низькотемпературного кавітаційного впливу на напівпровідникові кристали GaAs та Si відбувається синтез на їх поверхні нових функціональних сполук, що супроводжується структурною перебудовою та модифікацію їх властивостей.

8. Встановлено, що в результаті обробки в кавітуючій кріогенній рідині на поверхні арсеніду галію утворюються масиви структур, характерні розміри яких зменшуються від мікрон до десятків нанометрів при підвищенні частоти ультразвуку від 1 МГц до 6 МГц, що корелює із зменшенням середнього розміру кавітуючих бульбашок. Підтверджено утворення сплаву $GaAs_{1-x}N_x$ зі складною мікроструктурою, яка залежить від концентрації характеру включення азоту в решітку GaAs. Виявлено, що просторове варіювання розподілу азоту призводить до виникнення бар'єрної фото-ЕРС в структурованих шарах арсеніду галію та відбувається розширення спектрального діапазону його фоточутливості в довгохвильову область спектра до 2 мкм.

9. Встановлено, що кавітаційний вплив на напівпровідникову підкладку кремнію призводить до структурування її поверхні та модифікації властивостей приповерхневих шарів. Причому акумульованої в середовищі-посереднику акустичної енергії достатньо для утворення нової фази – як

прихованих шарів нестехіометричного нітриду кремнію, так і силікатів лужно-галоїдних елементів.

10. Вперше способом низькотемпературної кавітаційної обробки кристалів кремнію створені нанокомпозитні структури типу $(\text{CaO-SiO}_2)/\text{SiO}_2/\text{Si}$ та підтверджена їх біосумісність методом біоміметичного нарощування гідроксиапатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ АВТОРА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

• в яких опубліковані основні наукові результати

1. Savkina R., Development of Multifunctional Nanocomposites by Cavitation, chapter 4 in «Solid State Composites and Hybrid Systems: Fundamentals and Applications», (eds. R.Savkina, L.Khomenkova), CRC Press, Boca Raton, South Florida, USA, 2018, 196 p. (ISBN 978815386032).
2. Khomenkova L., Savkina R., Solid State Nanocomposites and hybrid systems: General remarks, chapter 1 in «Solid State Composites and Hybrid Systems: Fundamentals and Applications», (eds. R. Savkina, L. Khomenkova), CRC Press, Boca Raton, South Florida, USA, 2018, 196 p. (ISBN 978815386032).
3. Savkina R. Charge-carrier relaxation in sonochemically fabricated dendronized $\text{CaSiO}_3\text{--SiO}_2\text{--Si}$ nanoheterostructures / R.Savkina, A.Smirnov, S. Kirilova, V.Shmid, A.Podolian, A.Nadtochiy, V.Odarych, O.Korotchenkov // *Appl Nanosci* .- 2019.- Vol. 9.- P.1047-.
4. Savkina R.K. Silicon surface functionalization based on cavitation processing/ R.K. Savkina Smirnov, A.B., Gudymenko, A.I., Morozhenko, V.A., Nikolenko, A.S., Smoliy, M.I, Kryshstab T.G. // *Surf Coat Technol.* 343, 17 (2018).
5. Savkina, R.K., Gudymenko, A.I., Kladko, V.P., Korchovy, 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 research letters*. 11, 183 (2016).
6. Kryshstab, T., Savkina, R., Smirnov, A., Kladkevich, M., Samoylov V. Multi-band radiation detector based on HgCdTe. *Phys. Status Solidi (c)* 13(7-9), 639 (2016).
7. Savkina, R.K., Smirnov, A.B. Ultrasound-induced nitride formation on the surface of single-crystalline GaAs in cryogenic fluid. *Technical Physics Letters* 41, 23 (2015).

8. Savkina, R., Smirnov, A., Kryshtab, T., Kryvko A. Sonosynthesis of microstructures array for semiconductor photovoltaics. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 37, 179 (2015).
9. Savkina, R.K., Smirnov, A.B. The photoresponse of crystalline silicon strained via ultrasonic cavitation processing. *Phys. Status Solidi (c)* 12 (8), 1090 (2015).
10. Савкіна, Р.К., Смірнов, О.Б. Ефект наноструктурування Si та GaAs шляхом кавітаційної обробки в рідкому азоті. *Доповіді НАН України* 7, 70 (2015).
11. Savkina, R.K. Recent Progress in Semiconductor Properties Engineering by Ultrasonication. *Recent Patents on Electrical & Electronic Engineering* 6(3), 157 (2013).
12. Savkina, R.K. Properties of the crystalline silicon strained via cavitation impact. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics* 16(1), 43 (2013).
13. Sizov, F. F., Savkina, R. K., Deriglazov, V. A., Smirnov, A. B., Yakushev, M. V. Narrow-gap piezoelectric heterostructure as IR detector. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics* 15(1), 65 (2012).
14. Savkina, R.K., Semiconductor surfaces structurization induced by ultrasound. *Functional Materials* 19(1), 38 (2012).
15. Kryshtab, T., Savkina, R., Sizov, F., Smirnov, A., Kladkevich, M., Samoylov, V. Infrared radiation detection by a piezoelectric heterostructure at room temperature. *Phys. Status Solidi (c)* 9(8-9), 1793 (2012).
16. Savkina, R.K., Sizov, F.F., Smirnov, A.V., Deriglazov, V.A., Yakushev, M.V. IR uncooled photovoltaic cell on basis of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Si}$ ($x = 0,3$). *Applied Physics* 4, 58 (2011).
17. Savkina, R. K., Smirnov, A. B. Nitrogen incorporation into GaAs lattice as a result of the surface cavitation effect. *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (42), 425301 (2010).

18. Савкіна, Р. К., Смірнов, О. Б., Юр'єв, С. О., Ющук, С. І., Лобойко, В. І. Ультразвукова інфрачервона термографія вузькощілинного напівпровідника CdHgTe ($x \sim 0,2$). Фізика і хімія твердого тіла 11(1), 72 (2010).
19. Сукач, А.В., Тетеркин, В. В., Савкина, Р. К., Ворощенко, А.Т., Лукьяненко, В. И. Влияние ультразвуковой обработки на электрические свойства InAs p-n-переходов. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника: сб. науч. тр. 43, 74 (2008).
20. Savkina, R.K., Smirnov, A. B., Sizov, F.F. Effect of the high-frequency sonication on the charge carrier transport in LPE and MBE HgCdTe layers. Semiconductor Science & Technology 22, 97 (2007).
21. Savkina, R.K., Smirnov, A. B., Sizov, F.F. Dislocations as internal sources of infrared radiation in crystals subjected to ultrasonic influence. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 10(3), 61 (2007).
22. Savkina R.K., Sizov, F.F. A.B. Smirnov. Elastic waves induced by pulsed laser radiation in semiconductor: effect of the long-range action. Semiconductor Science & Technology, 21, 152 (2006).
23. Savkina, R.K., Sizov, F.F., Smirnov, A. B., Tetyorkin, V.V. Layer structure formation in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ films after high-frequency sonication. Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics 9(4), 31 (2006).
24. Savkina, R. K., Smirnov, A. B. «Temperature rise in crystals subjected to ultrasonic influence» Infrared Physics & Technology. 46, 388 (2005).
25. Savkina R.K., Smirnov A.B. (2016) Structured Silicon Surface via Cavitation Processing for the Photovoltaic and Biomedical Application. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics, vol 183. Springer, Cham.
26. Kryshab, T.G., Savkina, R.K. & Smirnov, A.B. Nanoscale Structuration of Semiconductor Surface Induced by Cavitation Impact. MRS Online Proceedings Library 1534, 87–92 (2013).

27. Savkina, Rada K., Sizov, Feodor F., Smirnov Alexsej B. Thermo-optical excitation in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys subjected to ultrasonic influence. Proc. SPIE 5957, Infrared Photoelectronics, 59571I (2005).
28. Sizov, F.F., Savkina, R.K., Smirnov, A.B, Ultrasonically stimulated modification of electrical characteristics of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers. IEEE Conference Digest of the IRMMW 2004 / THz 2004, IEEE Catalog No: 04EX857, ISBN: 0-7803-8490-3. – P. 389- 391.
29. Пат. У 200713212 Україна, МПК G01N 29/04 (2006.01). Спосіб виявлення дефектних частин напівпровідникових кристалів / Савкіна Р.К., Смірнов О.Б., Юр'єв С.О., Ющук С.І. – винахідники та власники.- Пат. на корисну модель № 31098; Дата подання заявки 27.11.2007; Публ. Відом. 25.03.2008, Бюл. №6.
30. Пат. У 200811043 Україна, МПК H01L 31/00, G01J 5/00 (2009). Неохолоджуваний фотовольтаїчний фотоприймальний пристрій ІЧ випромінювання / Сизов Ф.Ф., Савкіна Р.К., Смірнов О.Б. – винахідники та власники.- Пат. на корисну модель № 40000; Дата подання заявки 10.09.2008; Публ. Відом. 25.03.2009, Бюл. №6.

• **які засвідчують апробацію матеріалів дисертації**

31. Sizov, F.F., Savkina, R.K., Smirnov, A.B, Thermo-optical excitation in MCT crystal subjected to ultrasonic influence. International Congress on Optics and Optoelectronics. - 2005, Warsaw, Poland (5957-54). - pp. 171.
32. Savkina, R.K., Smirnov, A.B, Electrical characteristics of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers subjected to ultrasonic influence. 2nd International Workshop on Physics and technology of Thin Films. - 2006, Praha, Czech Republic.
33. Savkina, R.K., Smirnov, A.B, Dislocations as an internal source of the infrared radiation in crystals subjected to ultrasonic influence. International Conference on Extended Defects in Semiconductors. - 2006, Halle, Germany.
34. Savkina, R.K., Smirnov A. B., Sizov F.F., Tetyorkin V.V. Degradation in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers subjected to ultrasonic influence. Матеріали міжнародної

науково-технічної конференції „Сенсорна Електроніка та Мікросенсорні Технології” (СЕМСТ–2).-2006.-Т.2. С. 270.

35. Kryshab T., Savkina R.K., Smirnov A. B. Nanoscale structurization of semiconductor surface induced by cavitation impact. XXI International Materials Research Congress (IMRC) 2012, August 12 - 17 2012 Cancun, Mexico, S6B-PO13.
36. Kryshab T., Savkina R.K., Smirnov A. B. A new approach for infrared detection at room temperature. XXII International Materials Research Congress (IMRC) 2013, August 11 - 15 2013 Cancun, Mexico, S7D-P006.
37. Smirnov A.B., Sizov F.F., Kladkevich M.D., Samoylov V.B. Strained mercury cadmium telluride thin films as room temperature IR detector. XIV Міжнародна конференція з фізики та технології тонких плівок та наносистем МКФТТПН- XIV, 20-25 травня, Івано-Франківськ, Україна, 2013, С.473.
38. Kryshab T., Savkina R.K., Smirnov A. B. Sonosynthesis of microstructures array for semiconductor photovoltaic. XXIII International Materials Research Congress (IMRC) 2014, August 17 - 21 2014 Cancun, Mexico, Symposium 7A.
39. Savkina R.K., Smirnov A. B. The photoresponse of the crystalline silicon strained via ultrasonic cavitation processing. International Conference on Extended Defects in Semiconductors, 14-19 September 2014, Gottingen, Germany. - M-P06
40. Savkina R.K., Smirnov A. B. Nanostructuring and sonochemical synthesis of silicates on semiconductor surface. Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні», 13-15 травня, Київ, Україна, 2015, С.178.
41. Kryshab T., Savkina R.K., Smirnov A. B. Multi-Band Radiation Detector Based on HgCdTe Heterostructure. 17-th International Conference on II-VI Compound, 13-18 september, Paris, 2015, Mo-P48, P.202.
42. Savkina R.K., A.I. Gudymenko, A.Z. Evmenova, V. P. Kladko, A.S. Nikolenko, F.F. Sizov, A.B. Smirnov, Strelchuk V.V. Nano-structured silicon surface via cavitation processing for the photovoltaic and biomedical application. Int. research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”, 26-29 August 2015, Lviv, Ukraine, p. 184.

43. Савкіна Р.К., Смірнов А. Б., Кролевець М.М., Тетьюркін В.В. Сонохімічний синтез на поверхні напівпровідника. VI українська наукова конференція з фізики напівпровідників: тези доп. Чернівці, 30 вересня – 4 жовтня, 2013. С. 203–204.
44. Savkina R.K., Smirnov A.B. Deposition of calcium silicates and hydroxyapatite nanocoating on silicon using ultrasonic cavitation technique. Int. research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”, 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine, p. 444.
45. Kryshchak T., Savkina R.K., Smirnov A. B., Odarych V., Shmid V., Korotchenkov O. Carrier relaxation processes in dendronized $\text{CaSiO}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}$ nanoheterostructures. XXVII International Materials Research Congress (IMRC) 2018, August 19 - 24 2018 Cancun, Mexico, Symposium F2.
46. Savkina R.K., A.B. Smirnov, A. I. Gudymenko, V.A. Morozhenko, A. S. Nikolenko, M.I. Smoliiy, and T.G.Kryshchak, A novel approach to silicon surface functionalization based on cavitation processing. E-MRS 2017 Spring Meeting, Symposium Q, 22-26 May Strasbourg, France.
- .

ДОДАТОК 2

Д2. Розрахунок температурної залежності власної концентрації носіїв заряду для твердих розчинів КРТ (Mathcad15)

k_1 (eV K⁻¹) – постійна Больцмана; x – склад; t (K) – температура; $E_2(t, x)$ (eV) – ширина забороненої зони; $n_i(t, x)$ (м⁻³) – власна концентрація носіїв заряду.

$$k_1 := 8.617 \cdot 10^{-5}$$

$$x := 0..0.3$$

$$t := 70..350$$

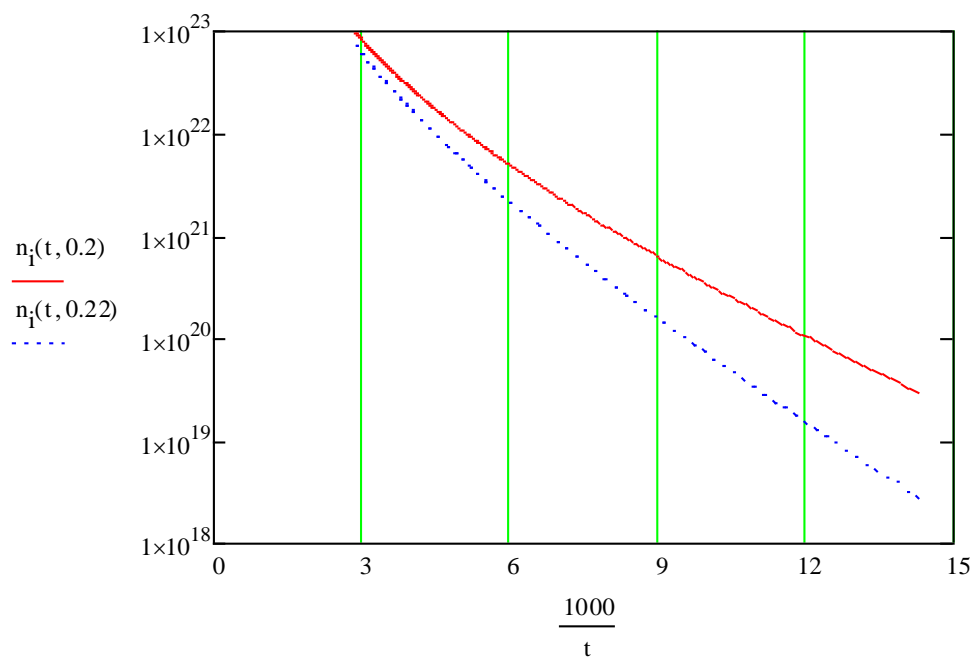
$$E_2(t, x) := -0.25 + 1.59x + (1 - 2.08x) \cdot 5.233 \cdot t \cdot 10^{-4} + 0.327 \cdot x^3$$

$$n_i(t, x) := \left(1.093 - 0.296x + 4.42 \cdot 10^{-4} \cdot t + 1.25924 \cdot 10^{-2} \cdot x \cdot t \right) \cdot \frac{5 \cdot (E_2(t, x))^{\frac{3}{4}} \cdot t^{\frac{3}{2}} \cdot 10^{20}}{\exp\left(\frac{E_2(t, x)}{2 \cdot k_1 \cdot t}\right)}$$

$$n_i(80, 0.2) = 7.901 \times 10^{19}$$

$$n_i(80, 0.21) = 2.903 \times 10^{19}$$

$$n_i(80, 0.22) = 1.048 \times 10^{19}$$



Подяка

Автор вважає приємним обов'язком висловити щиру вдячність своєму науковому консультанту, доктор фізико-математичних наук, професор, чл.-кор. НАН України Сизову Федору Федоровичу за підтримку, мотивуючі наукові дискусії та конструктивну критику протягом всіх років роботи над дисертацією. Щиро вдячна за сприятливу атмосферу і всіляку підтримку в роботі всім колегам відділу фізики і технології низьковимірних систем та інших відділів ІФН НАНУ ім. В.Є. Лашкарьова, а також інших наукових інститутів та вищих навчальних закладів України та зарубіжжя, які у різні роки підтримували цю роботу.

Автор висловлює подяку за багаторічну плідну співпрацю всім співавторам робіт.

Окрема щира і велика подяка родині за розуміння та моральну підтримку.