

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ
імені В. Є. ЛАШКАРЬОВА**

*Кваліфікаційна наукова
робота на правах рукопису*

САВКІНА РАДА КОСТЯНТИНІВНА

УДК 621.315.592; 621.383; 534.29; 53.09

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ ТА КОМПОЗИТНИХ
НАНОСТРУКТУР ПІД ДІЄЮ УЛЬТРАЗВУКУ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____ Савкіна Р.К.

Науковий консультант

чл.-кор. НАН України
д.ф.-м.н., проф. Сизов Ф.Ф.

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Савкіна Р.К. Формування властивостей кристалів та композитних наноструктур під дією ультразвуку. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, 2021.

Дисертацію присвячено встановленню закономірностей формування властивостей реальних кристалів, мультишарових та нанокомпозитних 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 проведене на модельному ряді матеріалів, як з низьким порогом дефектоутворення - ртутновмісному вузькоцилінному 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), є важливим для поглиблення фундаментальних знань про акустично стимульовані процеси перебудови структури, надання зазначеним матеріалам нових властивостей та розширення діапазону їх застосування.

Актуальність проведених досліджень зумовлена багатофункціональністю цих матеріалів, їх застосуванням в області детектування та перетворення сонячної енергії в електричну, а також при створенні матеріалів наноелектроніки. Актуальність та наукова цінність роботи визначається також тим, що тематика досліджень охоплює як фундаментальні проблеми – дослідження взаємодії акустичних коливань з твердим тілом, енергія яких передається твердому тілу напряму та через взаємодію з такими потужними явищами, які супроводжують імплзійну

руйнацію кавітаційної бульбашки, як кумулятивні струмені та ударні хвилі, так і питання сучасної фізики напівпровідникового приладобудування: утворення нанооб'єктів, формування гомо- і гетерошарів, функціоналізація поверхневого шару напівпровідника з метою створення нових композитних та гібридних структур. 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 дії акустичних хвиль.

Комплексний характер дії факторів, які супроводжують розповсюдження акустичних хвиль в реальному напівпровідниковому кристалі, на його фононну та електронну підсистеми, а також на систему дефектів робить застосування акустичного навантаження зручним способом моделювання фізичних процесів з можливістю дискретного вибору характеристик фононного потоку. Більш того, просторова періодичність деформаційних полів та селективний характер поглинання акустичної енергії в рамках дислокаційної моделі дозволяють спрямовано діяти на окремі групи дефектів та формувати властивості твердих тіл. Саме ці можливості були застосовані в роботі для вирішення задачі створення умов детектування інфрачервоного (ІЧ) випромінювання структурами на основі ртутновмісного вузькощілинного напівпровідника групи A^2B^6 ($Hg_xCd_{1-x}Te$, $x = 0,3$) без додаткового охолодження.

Слід зазначити, що гетероепітаксійні системи на основі $Hg_xCd_{1-x}Te$ посідають особливе місце на ринку ІЧ-оптоелектроніки. Якість фотоелектронних пристроїв на їх основі залежить від стану системи дефектів та може суттєво погіршуватися внаслідок деградації параметрів, викликаній дією деформації різного походження. Тому застосування височастотних

акустичних коливань є ефективним способом введення цього матеріалу у нерівноважний стан та активації процесу перетворення в системі дефектів з метою дослідження зміни його властивостей, стимульованої дією деформації та інших факторів, які супроводжують розповсюдження акустичної хвилі в напівпровіднику.

На основі комплексних, систематичних досліджень впливу ультразвуку на гетероепітаксійні структури на основі ртутновмісного вузькощілинного твердого розчину групи A^2B^6 ($Hg_xCd_{1-x}Te$, $x=0,2-0,3$) n - та p -типу провідності, вирощені 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 були встановлені основні закономірності. Показано, що акустично стимульоване утворення шару з електронною провідністю та низькою порівняно з матрицею рухливістю електронів відбувається на інтерфейсі досліджених гетероструктур, збагаченому дислокаціями; джерелом «повільних» електронів є електронні стани точкових дефектів, вивільнених з атмосфер Котрелла в процесі руху дислокацій в умовах УЗ навантаження в рамках механізму акусто-дислокаційної взаємодії. Запропоновано механізм акустично стимульованого збільшення фото-ЕРС в досліджуваних структурах за рахунок розділення носіїв заряду вбудованим електричним полем ізотипного/анізотипного гомопереходу, утвореного під дією ультразвуку в плівці $Hg_xCd_{1-x}Te$. Показано, що ефект вбудованого електричного поля на інтерфейсі гетероструктури на основі $Hg_xCd_{1-x}Te$, $x=0,3$ може бути застосований для створення фотоперетворювача ІЧ-випромінювання з прийнятними робочими параметрами без охолодження. Виявлювальна здатність зразка фотоперетворювача становить $D_\lambda^* \sim 10^9$ см Гц^{1/2} Вт⁻¹ при температурі 300 К та досягає максимального значення ($D_\lambda^* \sim 10^{10}$ см Гц^{1/2} Вт⁻¹) при температурі 250 К. Визначено механізми деформації гетероінтерфейсу структур на основі $HgCdTe$ та розглянуто

п'єзоелектричні властивості HgCdTe в умовах анізотропного обмеження однорідної деформації в системі плівка-підкладка. Встановлено, що для шарів HgCdTe , орієнтованих вздовж напрямків $[100]$, $[010]$ або $[001]$, п'єзоелектрична поляризація не виникає, на відміну від орієнтації в напрямках $[111]$ та $[310]$, для яких обчислені компоненти матриць п'єзоефіцієнтів e_{ij} .

В дисертаційній роботі розглянуті методологічні основи нового методу незворотної модифікації поверхні напівпровідникових кристалів під дією ультразвуку високої частоти та інтенсивності при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику, що проявляється у явищі ультразвукової кавітації. Кавітація – це утворення заповнених газом (або парою) порожнин в рідині при поширенні акустичної хвилі, коли акустичної потужності стає достатньо для подолання міжмолекулярних сил. Унікальний ефект впливу кавітаційної обробки на тверде тіло, занурене в рідину-посередник, базується на імпульсивному колапсі нано- та мікро-розмірних бульбашок, які можна розглядати як високоенергетичні нано- та мікро-реактори. Локальна густина енергії в кавітуючій рідині в теоретичному наближенні досягає необмеженої величини. Тоді як експериментально зафіксовані значення температури та тиску досягають значень $\sim 5000 \text{ K}$ і $\sim 1000 \text{ бар}$ відповідно. Після колапсу бульбашки її енергія перетворюється в механічну (генерація мікроструменів і ударних хвиль), теплову (випадкові рухи атомів, молекул, частинок) і хімічну енергію утворення вільних радикалів та нових речовин.

Явище акустичної кавітації має пороговий по відношенню до акустичної потужності характер. Крім того, чим більша ультразвукова частота, тим менших розмірів повинні бути зародки кавітації і тим більше порогове значення тиску, яке відповідає початку процесу. На високих частотах $> 2 \text{ МГц}$ час циклу розрідження є занадто коротким, щоб кавітаційна бульбашка виросла до розміру, достатнього для розриву суцільності рідини, тому кавітація не спостерігається. Разом з тим, в контексті розв'язання проблеми

дисертаційного дослідження, яка стосується акустично стимульованого формування властивостей твердого тіла та створення нових композитних структур на основі базових напівпровідників, отримання стійкого кавітаційного ефекту при кумуляції акустичної енергії саме МГц діапазону цікаве можливістю потужного впливу на об'єкт дослідження саме на нанометровому рівні.

В роботі розвинуто новий низькотемпературний спосіб наноструктурування та нітридизації поверхні GaAs та Si методом кавітаційної обробки в середовищі-посереднику. Сконструйовано ультразвуковий реактор, в якому для збудження кавітації при частоті $(1 \div 6)$ МГц застосовується метод фокусування акустичних хвиль, 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. Встановлено, 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.

Методами оптичної, електронної та атомно-силової мікроскопії, а також спектроскопії комбінаційного розсіювання світла та поверхневої фото-ЕРС встановлено, що в результаті обробки в кавітуючій кріогенній рідині (15 Вт/см^2 , 1-6 МГц, 5 – 10 – 15 – 30 – 50 хвилин) 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. Вміст азоту в структурованих таким чином шарах GaAs знаходиться на рівні $(5 \div 7)\%$ і локально - до 14%, відповідно до даних енерго-

дисперсійного аналізу. 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.

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.

Біосумісність нанокompозитних структур $\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$, створених методом кавітаційної обробки, оцінювалася шляхом дослідження процесу

утворення кісткоподібного гідроксиapatиту на поверхні структури у рідині, що моделює плазму крові людини. 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 -CH та -NH.

Наприкінці роботи наведено узагальнення результатів та основні висновки.

Ключові слова: ультразвук, акустичні хвилі, кавітація, деформації, п'єзовластивості, дислокації, композитні структури, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, кремній, арсенід галію, силікати, гідроксиapatит, біосумісність, ІЧ-фотодетектор.

SUMMARY

Savkina R.K. Crystals and composite nanostructures properties engineering under ultrasound processing. –Manuscript.

Doctor of Science Thesis in Physics and Mathematics (speciality 01.04.07 - Physics of Solid State). – V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the investigation of regularities of the formation of properties of real crystals, multilayer, and nanocomposite structures under the action of high frequency and high intensity ultrasound, both in the conditions of direct acoustic influence and in the conditions of acoustic energy accumulation in the liquid medium. The study of the physical mechanisms of these phenomena was carried out on a model range of materials, both with a low threshold of defect formation - mercury-containing narrow-gap semiconductor $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, $x = (0,2 \div 0,3)$, and with stronger interatomic bonds (Si, GaAs). This is important for

deepening the fundamental knowledge about acoustically stimulated processes giving these materials new properties as well as expanding their application area.

Based on complex, systematic studies of the effect of ultrasound on heteroepitaxial structures based on narrow-gap solid solution $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, $x = (0.2-0.3)$ with n - and p -type conductivity, grown by liquid-phase and molecular-beam epitaxy on semi-insulating CdZnTe and GaAs substrates, the irreversible effect of direct acoustic influence on their electrophysical and photoelectric properties was revealed, and the basic regularities were established. It was shown that the acoustically stimulated formation of a layer with electron conductivity and low electron mobility compared to the matrix occurs at the interface of the studied heterostructures enriched with dislocations. The source of "slow" electrons are the electronic states of point defects released from the Cottrell atmospheres during the motion of dislocations under the conditions of ultrasonic loading. The mechanism of acoustically stimulated increase of photo-EMF in the investigated structures due to separation of charge carriers by the built-in electric field of the isotype/anisotype homojunction formed under the action of ultrasound in the $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ film is offered. It is shown that the effect of the built-in electric field on the interface of the heterostructure based on $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, $x = 0.3$ can be used to create a photoconverter of IR radiation with acceptable operating parameters without cooling.

The mechanisms of deformation of the heterointerface of structures based on HgCdTe are determined and the piezoelectric properties of HgCdTe under conditions of anisotropic restriction of homogeneous deformation in the film-substrate system were considered. The components of the piezoelectric matrix e_{ij} for HgCdTe layers grown on substrates oriented in the directions $[111]$ and $[310]$ were calculated. It was proposed a HgCdTe -based infrared imaging device, operating in the middle ($3-5 \mu\text{m}$) and long wavelength ($8-14 \mu\text{m}$) infrared spectral range without cryogenic cooling to achieve useful performance on a level $D^* = 2.6 \times 10^9 \text{ W}^{-1}\text{cmHz}^{1/2}$. The principle of operation of the IR detector, investigated in

this study, is based on the generation of piezoelectric charge produced by mechanical stresses in compound semiconductor heterostructure heated due to absorption of IR light.

A new low-temperature method of nanostructuring and nitriding of the GaAs and Si surface by the method of ultrasonic cavitation treatment in a liquid nitrogen has been developed. It has demonstrated that cavitation impact initiated by focusing a high-frequency acoustic wave into liquid nitrogen at a frequency ranging from 1 to 6 MHz resulted in semiconductor surface modification up to the microscale pattern formation as well as in a change in the chemical composition of the semiconductor. The morphology of the structures is highly dependent on the exposure parameters and can be controlled by the regulation of acoustic frequency. A decrease in the characteristic dimension of structures on the semiconductor surface from micrometer to submicrometer size at a frequency changing from 1 to 6 MHz occurs. Raman spectroscopy data have confirmed the incorporation of nitrogen atoms into GaAs subjected to the acoustic cavitation effect in liquid nitrogen at 3MHz and the formation of Ga–N bonds and local ordering of N atoms in the alloy lattice.

The properties of the silicon samples subjected to cavitation impacts have been studied. It was shown that high-intensity (15 W/cm^2) and high-frequency (1–6 MHz) sonication of silicon samples in the liquid nitrogen induces changes of the physical, chemical, and structural properties of semiconductor surface. The experimental study demonstrates the microstructure formation as well as a change of the chemical composition at the silicon surface. It was found that a significant rise in value and expansion of the spectral range of photosensitivity take place after cavitation treatment. The photoresponse of about 2.0 eV can be related to the formation of Si-rich SiN_x compound inside the ultrasonically structured region of Si. The obtained value of the refractive index confirms this assumption.

The cavitation processing of the Si samples besides a structuring of semiconductor surface and possible phase transformation of bulk material, results

in the formation of functional oxide layers consisted of such materials as SiO_2 , CaSiO_3 and Ca_2SiO_4 . The formation of a new phase on the silicon surface is confirmed by the results of X-ray diffraction and μ -Raman spectroscopy investigations. The obtained composite structure has demonstrated photoluminescence in the spectral range of 500–800 nm. For the first time, nanocomposite structures of the $(\text{CaO-SiO}_2)/\text{SiO}_2/\text{Si}$ type were created by the method of low-temperature cavitation treatment of silicon crystals and their biocompatibility was confirmed by the method of biomimetic growth of hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

Keywords: ultrasound, acoustic waves, cavitation, deformation, piezoelectric properties, dislocations, composite structures, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, silicon, gallium arsenide, silicates, hydroxyapatite, biocompatibility, IR photodetector.

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.1047-1056.
4. Savkina R.K. Silicon surface functionalization based on cavitation processing/ R.K. Savkina, A.B. Smirnov, A.I. Gudymenko, V.A. Morozhenko, A.S. Nikolenko, M.I. Smoliy, T.G. Kryshab // *Surf Coat Technol.* -2018.- Vol.343.- P.17-23.
5. Savkina R.K. Silicon Substrate Strained and Structured via Cavitation Effect for Photovoltaic and Biomedical Application / R.K. Savkina, A.I. Gudymenko, V.P. Kladko, A.A. Korchovyi, A.S. Nikolenko, A.B. Smirnov, T.R. Stara, V.V. Strelchuk // *Nanoscale research letters.* – 2016.- Vol.11.- P.183-7.
6. Kryshab T. Multi-band radiation detector based on HgCdTe / T. Kryshab, R. Savkina, A. Smirnov, M. Kladkevich, V. Samoylov // *Phys. Status Solidi (c).* - 2016.- Vol.13, no.7-9.-P. 639-642.
7. Savkina R.K. Ultrasound-induced nitride formation on the surface of single-crystalline GaAs in cryogenic fluid / R.K. Savkina, A.B. Smirnov // *Technical Physics Letters.* - 2015.- Vol.41, no.2. - P. 164-167.

8. Savkina R.K. Sonosynthesis of microstructures array for semiconductor photovoltaics / R.K. Savkina, A.B. Smirnov, T. Kryshtab, A.Kryvko // *Materials Science in Semiconductor Processing* . – 2015. -Vol. 37. - P. 179-184.
9. Savkina R.K. The photoresponse of crystalline silicon strained via ultrasonic cavitation processing / R.K. Savkina, A.B. Smirnov // *Phys. Status Solidi (c)*.- 2015.- Vol.12, no.8. – P.1090-1093.
10. Савкіна Р.К. Ефект наноструктурування Si та GaAs шляхом кавітаційної обробки в рідкому азоті / Р.К. Савкіна, О.Б. Смірнов // *Доповіді НАН України*. -2015. - № 7.- С.70-78.
11. Savkina R.K. Recent Progress in Semiconductor Properties Engineering by Ultrasonication/ R.K. Savkina // *Recent Patents on Electrical & Electronic Engineering*. – 2013.- Vol.6, no. 3. P. 157-172.
12. Savkina R.K. Properties of the crystalline silicon strained via cavitation impact / R.K. Savkina // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. -2013.-Vol.16, no.1.-P. 43-47.
13. Sizov F.F. Narrow-gap piezoelectric heterostructure as IR detector / F. F. Sizov, R.K. Savkina, V.A. Deriglazov, A.B. Smirnov, M.V. Yakushev // *Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics*. - 2012.-Vol.15, no.1.-P. 65-71.
14. Savkina R.K. Semiconductor surfaces structurization induced by ultrasound / R.K. Savkina // *Functional Materials*. -2012.- Vol.19, no.1.- P.38-43.
15. Kryshtab T. Infrared radiation detection by a piezoelectric heterostructure at room temperature/ T. Kryshtab, R. Savkina, F. Sizov, A. Smirnov, M. Kladkevich, V. Samoylov // *Phys. Status Solidi (c)*. -2012.- Vol.9, no.8-9.- P.1793-1796.
16. Savkina R.K. IR uncooled photovoltaic cell on basis of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Si}$ ($x = 0,3$) / R.K. Savkina, F. F. Sizov, A.B. Smirnov, V.A. Deriglazov, M.V. Yakushev // *Applied Physics*. -2011.- Vol.4. – P.58-64.

17. Savkina R. K. Nitrogen incorporation into GaAs lattice as a result of the surface cavitation effect/ R.K. Savkina, A.B. Smirnov // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 2010.- Vol.43, no.42.- P.425301.
18. Савкіна Р.К. Ультразвукова інфрачервона термографія вузькощілинного напівпровідника CdHgTe ($x \sim 0,2$) / Савкіна Р. К., Смірнов О. Б., Юр'єв С. О., Ющук С. І., Лобойко В. І. // *Фізика і хімія твердого тіла* 11(1), 72 (2010).
19. Сукач А.В. Влияние ультразвуковой обработки на электрические свойства InAs р-п-переходов / Сукач А.В., Тетеркин, В. В., Савкина, Р. К., Ворощенко, А.Т., Лукьяненко, В. И. // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника: сб. науч. тр.* 43, 74 (2008).
20. Savkina R.K. Effect of the high-frequency sonication on the charge carrier transport in LPE and MBE HgCdTe layers / R.K. Savkina, F.F. Sizov, A.B. Smirnov // *Semiconductor Science & Technology*. 2007.- Vol.22.- P.97-102.
21. Savkina R.K. Dislocations as internal sources of infrared radiation in crystals subjected to ultrasonic influence / R.K. Savkina, A.B. Smirnov, F.F. Sizov // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. - 2007.- Vol. 10, no.3.- P.61-64.
22. Savkina R.K. Elastic waves induced by pulsed laser radiation in semiconductor: effect of the long-range action / R.K. Savkina, F.F. Sizov, A.B. Smirnov // *Semiconductor Science & Technology*. -2006.- Vol. 21, no.2.- P.152-156.
23. Savkina R.K. Layer structure formation in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ films after high-frequency sonication / R.K. Savkina, F.F. Sizov, A.B. Smirnov, V.V. Tetyorkin // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. - 2006.- Vol. 9, no.4.- P.31-35.
24. Savkina R.K. Temperature rise in crystals subjected to ultrasonic influence / R.K. Savkina, A.B. Smirnov//*Infrared Physics & Technology*. 2005.- Vol.46, no.5.- P.-388-393.

25. *Savkina R.K.* Structured Silicon Surface via Cavitation Processing for the Photovoltaic and Biomedical Application / R.K. Savkina, A.B. Smirnov // In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics (Springer, Cham.). - 2016.- Vol 183. -P.291-303.
26. *Kryshtab T.* Nanoscale Structuration of Semiconductor Surface Induced by Cavitation Impact / T.G. Kryshtab, R.K. Savkina, A.B. Smirnov // *MRS Online Proceedings Library*. – 2013.- Vol.1534.- P.87–92.
27. *Savkina R.K.* Thermo-optical excitation in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys subjecting to ultrasonic influence / R.K. Savkina, F.F. Sizov, A.B. Smirnov // *Proc. SPIE 5957*, Infrared Photoelectronics, 59571I (2005).
28. *Sizov F.F.* Ultrasonically stimulated modification of electrical characteristics of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers / F.F. Sizov, R.K. Savkina, A.B. Smirnov // *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.* Thermo-optical excitation in MCT crystal subjected to ultrasonic influence / F.F. Sizov, R.K. Savkina, A.B. Smirnov // International Congress on Optics and Optoelectronics, Warsaw, Poland. – Warsaw: 2005. - P. 171.
32. *Savkina R.K.* Electrical characteristics of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers subjected to ultrasonic influence / R.K. Savkina, A.B. Smirnov // 2nd International Workshop on Physics and technology of Thin Films, Praha, Czech Republic – Praha: 2006.
33. *Savkina R.K.* Dislocations as an internal source of the infrared radiation in crystals subjected to ultrasonic influence / R.K. Savkina, A.B. Smirnov // International Conference on Extended Defects in Semiconductors, Halle, Germany. - Halle :2006.
34. *Savkina R.K.* Degradation in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ epilayers subjected to ultrasonic influence / R.K. Savkina, F.F. Sizov, A.B. Smirnov, V.V. Tetyorkin // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції „Сенсорна Електроніка та Мікросенсорні Технології” (СЕМСТ–2), Одеса, Україна. - Одеса:2006.-Т.2. - С. 270.
35. *Kryshtab T.* Nanoscale structurization of semiconductor surface induced by cavitation impact / T. Kryshtab, R.K. Savkina, A.B. Smirnov // XXI International Materials Research Congress (IMRC), Cancun, Mexico. - Cancun: 2012.- S6B-PO13.
36. *Kryshtab T.* A new approach for infrared detection at room temperature / T. Kryshtab, R.K. Savkina, A.B. Smirnov // XXII International Materials Research Congress (IMRC), Cancun, Mexico. - Cancun: 2013.- S7D-P006.
37. *Savkina R.K.* Strained mercury cadmium telluride thin films as room temperature IR detector / Smirnov A.B., Sizov F.F., Kladkevich M.D., Samoylov V.B. // XIV Міжнародна конференція з фізики та технології тонких плівок та наносистем МКФТТІН- XIV, Івано-Франківськ, Україна. - Івано-Франківськ: 2013.- С.473.

38. *Kryshtab T.* Sonosynthesis of microstructures array for semiconductor photovoltaic / T. Kryshtab, R.K. Savkina, A.B. Smirnov // XXIII International Materials Research Congress (IMRC), Cancun, Mexico. - Cancun: 2014.
39. *Savkina R.K.* The photoresponse of the crystalline silicon strained via ultrasonic cavitation processing / Savkina R.K., Smirnov A. B. // International Conference on Extended Defects in Semiconductors, Gottingen, Germany. - Gottingen: 2014.- M-P06.
40. *Savkina R.K.* Nanostructuring and sonochemical synthesis of silicates on semiconductor surface / Savkina R.K., Smirnov A. B. // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні», Київ, Україна. - Київ:2015.- С.178
41. *Kryshtab T.* Multi-Band Radiation Detector Based on HgCdTe Heterostructure / Kryshtab T., Savkina R.K., Smirnov A.B. // 17-th International Conference on II-VI Compound, Paris, France. - Paris:2015.-P.202/
42. *Savkina R.K.* Nano-structured silicon surface via cavitation processing for the photovoltaic and biomedical application / Savkina R.K., A.I. Gudymenko, A.Z. Evmenova, V. P. Kladko, A.S. Nikolenko, F.F. Sizov, A.B. Smirnov, Strelchuk V.V. // Int. research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”, Lviv, Ukraine. - Lviv:2015.- P. 184
43. *Савкіна Р.К.* Сонохімічний синтез на поверхні напівпровідника / Савкіна Р.К., Смірнов А. Б., Кролевець М.М., Тетьоркін В.В. // VI українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Чернівці, Україна. - Чернівці: 2013. - С. 203–204.
44. *Savkina R.K.* Deposition of calcium silicates and hydroxyapatite nanocoating on silicon using ultrasonic cavitation technique / Savkina R.K., Smirnov A. B. // Int. research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”, Chernivtsi, Ukraine. - Chernivtsi:2017.- P. 444.
45. *Kryshtab T.* Carrier relaxation processes in dendronized $\text{CaSiO}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}$ nanoheterostructures / Kryshtab T., Savkina R.K., Smirnov A. B., Odarych V.,

Shmid V., Korotchenkov O. // XXVII International Materials Research Congress (IMRC), Cancun, Mexico. - Cancun: 2018.- Symposium F2.

46. *Savkina R.K.* A novel approach to silicon surface functionalization based on cavitation processing / *Savkina R.K.*, A.B. Smirnov, A.I. Gudymenko, V.A. Morozhenko, A.S. Nikolenko, M.I. Smoliy, and T.G. Kryshab // E-MRS 2017 Spring Meeting, Strasbourg, France. - Strasbourg: 2017.- Symposium Q.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів	24
ВСТУП.....	27
РОЗДІЛ 1. ДОСЯГНЕННЯ В ОБЛАСТІ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ УЛЬТРАЗВУКУ.....	38
1.1 Основні механізми взаємодії акустичних хвиль з твердим тілом.....	39
1.1.1 Взаємодія з коливаннями кристалічної ґратки.....	41
1.1.2 Взаємодія з електронами провідності.....	42
1.1.3 Взаємодія з системою дефектів в твердому тілі.....	44
1.2 Взаємодія ультразвукових хвиль з протяжними дефектами в реальних кристалах.....	49
1.2.1 Зв'язані точкові дефекти, атмосфери Котрела.....	50
1.2.2 Перетворення енергії акустичної хвилі в тепло поблизу протяжних дефектів.....	52
1.2.3 Резонансний характер втрат УЗ енергії при взаємодії з протяжними дефектами.....	59
1.3 Практичне застосування ультразвукових обробок в ростових та технологічних процесах.....	63
1.4 Приклади іноваційних розробок застосування ультразвуку в напівпровідниковій технології.....	68
1.5 Практичне застосування поверхневих акустичних хвиль.....	70
1.6 Застосування ультразвуку в умовах кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику.....	72
1.6.1 Ультразвукова очистка.....	73
1.6.2 Сонохімічний синтез та ультразвукове розпилення.....	75
1.6.3 Структурування поверхні твердого тіла шляхом кавітаційної обробки.	78
1.6.4 Ультразвукові методи створення композитних матеріалів.....	79
1.6 Висновки до розділу 1.....	91

Список використаних джерел до Розділу 1.....	94
РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ЗАСТОСУВАННЯ УЛЬТРАЗВУКУ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ ТА ВИРОЩУВАННЯ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ.....	112
2.1 Кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику. Акустична кавітація.....	112
2.1.1 Що таке кавітація?.....	112
2.1.2. Дія кавітації на тверде тіло.....	118
2.1.3 Системні параметри та ефективність використання енергії ультразвуку для сонохімічних процесів.....	119
2.1.4 Кавітація в кріогенній рідині при високочастотному режимі УЗ навантаження.....	122
2.2 Застосовані в роботі режими ультразвукової обробки.....	125
2.2.1 Дослідження впливу ультразвуку на тверде тіло в умовах кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику.....	125
2.2.2 Ультразвукова обробка в умовах прямого акустичного впливу.....	127
2.3 Висновки до розділу 2.....	130
Список використаних джерел до Розділу 2.....	131
РОЗДІЛ 3. ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ПІД ДІЄЮ УЛЬТРАЗВУКУ.....	134
3.1 Особливості твердих розчинів HgCdTe	135
3.2 Дослідження впливу ультразвуку на електричні властивості гетероепітаксійних шарів $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	137
3.2.1 Підготовка та УЗ обробка досліджуваних зразків.....	137
3.2.2 Магнітопольові залежності коефіцієнту Холла для епітаксійних шарів $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ n- та p-типу провідності.....	138
3.3 Стабільність параметрів гетероструктур на основі $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ до УЗО.....	142

3.4 Акустично стимульовані процеси в епітаксійних плівках $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	147
3.4.1 Вплив УЗО на діркову компоненту провідності КРТ.....	147
3.4.2 Вплив на електронну компоненту провідності. Поява «повільних» електронів.....	148
3.4.3 Обговорення механізмів акустично-стимульованого росту фотопровідності в КРТ. Об'ємна рекомбінація.....	151
3.4.4 Поверхнева рекомбінація та вбудоване електричне поле.....	156
3.5 Висновки до розділу 3.....	159
Список використаних джерел до Розділу 3.....	161
 РОЗДІЛ 4. НЕОХОЛОДЖУВАНИЙ ФОТОВОЛЬТАЇЧНИЙ ПЕРЕТВОРЮВАЧ ІЧ ДІАПАЗОНУ НА ОСНОВІ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{Si}$ ($x = 0,3$)	166
4.1 Деформація інтерфейсу в складних гетероепітаксійних структурах на основі твердих розчинів $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	169
4.2 П'єзоелектричні властивості твердих розчинів $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	173
4.3 Неохолоджуванний перетворювач ІЧ випромінювання на основі напівпровідникової структури з п'єзоелектричними властивостями.....	177
4.4 Мультиспектральний (MWIR, LWIR) неохолоджуванний фотovoltaїчний перетворювач на основі напруженої гетероструктури $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ ($x=0,32$).....	181
4.5 Висновки до розділу 4.....	188
Список використаних джерел до Розділу 4.....	189
 РОЗДІЛ 5. МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІВ GaAs ШЛЯХОМ КАВІТАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ В РІДКОМУ АЗОТІ.....	192
5.1 Досліджені зразки та застосовані методики.	194
5.2 Дослідження морфології та елементного складу поверхні кристалів GaAs після кавітаційної обробки в рідкому азоті.....	196

5.1.1 Морфологія поверхні.	196
5.1.2 Характеристика поверхні за допомогою мікроаналізу з електронним зондом - енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.....	200
5.3 Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла кристалів GaAs після кавітаційної обробки в рідкому азоті.	201
5.4 Дослідження спектрів поверхневої фото-ЕРС.	205
5.5 Висновки до розділу 5.	208
Список використаних джерел до Розділу 5.	209

РОЗДІЛ 6. МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІВ Si ШЛЯХОМ КАВІТАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ В РІДКОМУ АЗОТІ.....	212
6.1 Досліджені зразки та застосовані методики.	213
6.2 Дослідження морфології та елементного складу поверхні кристалів кремнію після кавітаційної обробки в рідкому азоті.	215
6.2.1 Морфологія поверхні кристалів кремнію після обробки в кавітуючій рідині.	215
6.2.2 Визначення хімічного складу приповерхневих шарів кремнію після УЗО.....	220
6.3 Модифікація властивостей приповерхневих шарів кристалів кремнію після кавітаційної обробки у рідкому азоті.....	222
6.3.1 Фотоелектричні властивості.....	222
6.3.2 Оптичні властивості.....	224
6.3.3 Рентгеноструктурний аналіз	226
6.4 Створення нанокompозитних багатофункціональних структур на основі мульткристалічного кремнію, функціоналізованого силікатами кальцію.	230
6.4.1 Виготовлення композиту Si/SiO ₂ /CaSiO ₃	232
6.4.2 Морфологія поверхні композитної структури Si/SiO ₂ /CaSiO ₃	233
6.4.3 Рентгенівська дифракція	233

6.4.4 Спектроскопія комбінаційного розсіювання та ІЧ поглинання композитної структури.....	238
6.4.5 Оптичні властивості композитної структури.....	241
6.4.6 Фотолюмінесценція.....	242
6.5 Дослідження електричних та фотоелектричних властивостей синтезованих нанокompозитних структур на основі мультикристалічного кремнію, функціоналізованого силікатами кальцію.....	243
6.5.1 Дослідження електричних властивостей.....	243
6.5.2 Дослідження фотоелектричних властивостей.....	248
6.6 Порівняння ефектів, стимульованих кавітаційною обробкою, в кремнії та арсеніді галію.....	252
6.7 Висновки до розділу 6.....	257
Список використаних джерел до Розділу 6.....	258

РОЗДІЛ 7. БІОСУМІСНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ КОМПОЗИТНИХ СТРУКТУР	263
7.1 Біосумісність та біофункціоналізація напівпровідників.....	264
7.1.1 Сполуки II-VI та III-V.....	266
7.1.2. Алмазоподібні напівпровідники.....	267
7.2 Біосенсор на основі кремнієвого польового транзистора.....	268
7.3 Функціоналізація поверхні кремнію молекулами-лінкерами.....	270
7.4 Біосумісні властивості синтезованих композитних структур CaSiO ₃ /SiO ₂ /Si	273
7.4.1 Модельна фізіологічна рідина.....	274
7.4.2 Дослідження результатів процесу утворення кісткоподібного гідроксиапатиту в МФР.....	276
7.5 Висновки до Розділу 7.....	281
Список використаних джерел до Розділу 7.....	282
ВИСНОВКИ	286

Додатки.....	290
Д1 СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ АВТОРА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	290
Д2 РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ ВЛАСНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ НОСІЇВ ЗАРЯДУ ДЛЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ КРТ	296
ПОДЯКИ	297

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

Bio-FET –	bio field effect transistor (біосенсор на базі польового транзистора)
BLIP -	background-limited infrared limit (обмеження рівнем фонового шуму)
FET -	field effect transistor (польовий транзистор)
FPA -	focal plane arrays (решітка фокальної площини)
FWHM -	full width at half maximum (повна ширина на половині висоти)
НОМО -	Highest Occupied Molecular Orbital (найвища зайнята молекулярна орбіталь)
LA -	поздовжній акустичний фонон;
LO -	поздовжній оптичний фонон;
LUMO -	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (найнижча незайнята молекулярна орбіталь);
LPE –	liquid phase epitaxy (рідинно-фазна епітаксія);
LWIR -	long-wave IR (далекі інфрачервоний діапазон);
MBE –	molecular beam epitaxy (молекулярно-променева епітаксія);
MOF -	Metal Organic Framework (металево-органічні каркаси);
MWCNT -	multi-walled Carbon nanotube (багатостінні карбонові нанотрубки);
MWIR -	mid-wave IR (середній інфрачервоний діапазон);
TA -	поперечний акустичний фонон;
TO -	поперечний оптичний фонон;
АД -	акустодислокаційний;

АС –	акустично стимульований;
АСМ –	атомна силова мікроскопія;
АХ -	акустична хвиля;
ВНТ -	вуглецеві нанотрубки;
ГА -	гідроксиапатит;
ЕДС -	енерго-дисперсійна рентгенівська спектроскопія;
ЕРС –	електро-рушійна сила;
ЕФ -	електрофізичні;
ІЧ –	інфрачервоний;
КМОН -	комплементарна структура метал-оксид-напівпровідни;
КРС -	комбінаційне розсіювання світла;
МКГ -	малокутові границі;
ННЗ –	нерівноважні носії заряду;
ПАХ -	поверхневі акустичні хвилі;
СХС -	сонохімічний синтез;
УЗ -	ультразвуковий;
УЗО -	ультразвукова обробка;
ФЛ -	фотолюмінесценція;
ФПП -	фотоприймальний пристрій;
ат.% -	атомні відсотки;
β -	квантовий вихід;
λ -	довжина хвилі;
R_H -	коефіцієнт Холла;

$N_{\text{дис}}$	—	густина дислокацій;
n, p	-	концентрація електронів, дірок;
τ_n, τ_p	-	час життя електронів, дірок;
E_g	-	ширина забороненої зони;
σ	-	механічна напруженість
e_{ij}	-	п'єзоелектричний коефіцієнт;
d_{ij}	-	п'єзоелектричний модуль;
$f_{\text{уз}}$	-	ультразвукова частота;
$W_{\text{уз}}$	-	ультразвукова інтенсивність;

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Ультразвук – це потужний інструмент дослідження та модифікації властивостей твердого тіла, який застосовують також для синтезу нових матеріалів та навіть для створення акустичної зброї. Застосування ультразвукових (УЗ) технологій в різних галузях промисловості забезпечило новий рівень розвитку багатьох виробництв, таких як розмірна обробка крихких матеріалів, очистка та зварювання, УЗ-емульгація та диспергування, тощо. Ультразвук є екологічно безпечним засобом підвищення ефективності технологічних процесів в харчовій промисловості та сільському господарстві, а також посідає своє місце в неруйнівній діагностиці твердих тіл та в медицині.

Традиційні методи введення ультразвукових коливань в тверде тіло використовують для акустичного контакту та узгодження шари рідини, що забруднює технологічний процес там, де він вимагає особливого рівня чистоти. Зокрема йдеться про напівпровідникові технології. Незважаючи на велику кількість акустично стимульованих явищ та ефектів в напівпровідникових кристалах, таких як відпал дефектів та прискорення їх дифузії, зсув границі оптичного пропускання, іонізація локальних центрів, акустолюмінесценція, які призводять до покращення характеристик приладних структур (наприклад, зменшення тунельно-рекомбінаційних струмів і шумів в тунельних діодах, відновлення параметрів γ -опромінених сонячних елементів, підвищення ефективності випромінювання в світлодіодах, тощо), практичне застосування ультразвуку обмежується операціями УЗ-очистки, зварювання та УЗ-пайкою контактів. Виключенням є акустoeлектроніка, яка використовує взаємодію акустичних хвиль з електричними полями та електронами в твердих тілах в радіoeлектронних системах обробки та передачі інформації.

Разом з тим, комплексний характер дії факторів, які супроводжують розповсюдження акустичних хвиль в реальному напівпровідниковому кристалі, на його фононну та електронну підсистеми, а також на систему дефектів робить застосування акустичного навантаження зручним способом моделювання фізичних процесів з можливістю дискретного вибору характеристик фононного потоку. Більш того, просторова періодичність деформаційних полів та селективний характер поглинання акустичної енергії в рамках дислокаційної моделі дозволяють спрямовано діяти на окремі групи дефектів та формувати властивості твердих тіл. Саме ці можливості були застосовані в роботі для вирішення задачі створення умов детектування інфрачервоного (ІЧ) випромінювання структурами на основі ртутновмісного вузькощілинного напівпровідника групи A^2B^6 ($Hg_xCd_{1-x}Te$, $x = 0,3$) без додаткового охолодження.

Слід зазначити, що гетероепітаксійні системи на основі $Hg_xCd_{1-x}Te$ (КРТ) посідають особливе місце на ринку ІЧ-оптоелектроніки. Якість фотоелектронних пристроїв на їх основі залежить від стану системи дефектів та може суттєво погіршуватися внаслідок деградації параметрів, викликані дією деформації різного походження. Тому застосування височастотних акустичних коливань є ефективним способом введення цього матеріалу у нерівноважний стан та активації процесу перетворення в системі дефектів з метою дослідження зміни його властивостей, стимульованої дією деформації та інших факторів, які супроводжують розповсюдження акустичної хвилі в напівпровіднику. Дослідження впливу ультразвуку на властивості кристалів КРТ проводилися як в режимі амплітудно-залежних акустичних втрат (Баранский и др., 1990; Мысливец и Олих, 1990), які призводять до незворотних змін в матеріалі, так і в динамічному режимі зворотних ефектів (Власенко и др., 1999). В той же час, робіт, присвячених дослідженню впливу ультразвуку на властивості гетероструктур на основі КРТ в літературі на час проведення

досліджень знайдено не було. Тому таке дослідження мало всі шанси отримати нові результати, які би були актуальним як з точки зору наукової новизни, так і практичного застосування.

Але ресурс застосування ультразвуку не обмежується тільки способом прямої дії на тверде тіло для формування його властивостей. Огляд літературних джерел, а також матеріалів світових матеріалознавчих форумів вказує на актуальність проблеми пошуку методів конструювання нових матеріалів та складних (композитних/гібридних) структур із заданими властивостями для задовільнення зростаючих потреб мікро-, нано- та оптоелектроніки, енергетики, біосенсорики, медичної діагностики, інших областей людської діяльності (Wellmann, 2021). В останні десятиріччя отримала розвиток нова, екологічна та енергоефективна технологія застосування ультразвуку - синтез сучасних функціональних матеріалів, а також композитних і гібридних структур широкого спектру властивостей, яка базується на процесі кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику та збудженні явища акустичної кавітації під дією ультразвуку високої інтенсивності. Основний масив наукових досліджень в цій області стосується переважно сонохімічного синтезу у рідині. Але енергія акустичних коливань, що акумулюється в кавітаційних порожнинах, може бути спрямована не тільки на ініціювання хімічних реакцій в рідкому прекурсорі. Спільна дія факторів, які супроводжують явище акустичної кавітації, такі як температура, тиск, надвисока швидкість перехідних процесів, дозволяє застосовувати її для структурування твердого тіла, аж до утворення нової фази на його поверхні (Skorb et al., 2016). Разом з тим залишається недостатньо вивченим застосування ультразвуку мегагерцової частоти для збудження кавітації та ініціювання в твердому тілі процесів на нанометровому рівні. Також практично відсутні дослідження акустичної кавітації в умовах низьких температур.

Відтак, встановлення закономірностей формування властивостей реальних кристалів, мультишарових та нанокompозитних структур під дією ультразвуку високої частоти та інтенсивності, є важливим з точки зору актуальності та наукової цінності, оскільки охоплює як фундаментальні проблеми – дослідження взаємодії пружних коливань з твердим тілом, енергія яких передається твердому тілу напряму, а також при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику через взаємодію з кавітуючими бульбашками, так і стосується прикладних питань сучасної фізики твердого тіла – пошуку нових методів цілеспрямованого формування складу та структури матеріалів у компактному та низьковимірних станах, що мають нові корисні властивості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України і відповідає основним напрямкам наукової діяльності Інституту. Основні результати отримані в рамках виконання програм та конкурсних науково-технічних тем:

1. № III-7-16 «Дослідження, розробка та діагностика напівпровідникових пристроїв мікрохвильової та ІЧ нанофотоелектроніки» (державний реєстраційний номер роботи 0116U003696);
2. №: III-10-18 «Розробка нових методів формування функціональних напівпровідникових матеріалів і приладових структур» (Державний реєстраційний номер роботи 0115U000380);
3. Цільової програми ВФА НАН України робота № III-41-17 «Пошук та створення перспективних напівпровідникових матеріалів і функціональних структур для нано- та оптоелектроніки» (державний реєстраційний номер роботи 0117U000642);

4. НДР за договором 9/20-Н, «Напівпровідникові низьковимірні та нанорозмірні структури для ТГц детектування» (№ держреєстрації 0120U102250).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи було розв'язання наукової проблеми встановлення закономірностей формування властивостей реальних кристалів, мультишарових та нанокомпозитних структур під дією ультразвуку високої частоти та інтенсивності та наукового обґрунтування фізичних принципів отримання вираженого та контрольованого відгуку актуальних напівпровідників на акустичний вплив, як прямої дії, так і через кумуляцію акустичної енергії в середовищі-посереднику.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі конкретні наукові задачі:

1. Вивчити вплив ультразвуку та встановити механізми акустично стимульованих процесів в гетероепітаксійних структурах на основі ртутновмісного вузькощілинного твердого розчину групи A^2B^6 ($Hg_xCd_{1-x}Te$, $x=0,2 \div 0,3$) з низьким порогом дефектоутворення, вирощених в різних умовах (температури, підкладки). Застосувавши ультразвук, як фактор моделювання процесів переносу носіїв заряду та структурних перетворень в твердому тілі, визначити для структур на основі твердих розчинів $HgCdTe$ умови для детектування ІЧ-випромінювання без суттєвого охолодження.
2. Вивчити вплив ультразвуку на властивості напівпровідникових кристалів (на прикладі $GaAs$ та Si) в умовах непрямой дії, при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику, в якому збуджується явище акустичної кавітації. Встановити основні механізми, які відповідають за утворення наноструктурованої, функціоналізованої поверхні актуальних напівпровідників внаслідок дії акустичної кавітації.

3. Розробити новий низькотемпературний спосіб УЗ- кавітаційної нітридізації та структурування поверхні напівпровідникових кристалів для надання їм нових властивостей та керованого синтезу на їх поверхні нових сполук. Встановити механізми твердотільних фазових перетворень на поверхні напівпровідника в умовах низькотемпературного кавітаційного впливу.
4. Застосувавши метод низькотемпературного кавітаційного впливу до кристалів кремнію, отримати та дослідити нові функціональні композитні структури з властивостями біосумісності.

Об'єктом дисертаційного дослідження були реальні кристали з слабкими та сильними міжатомними зв'язками - високоомні кристали арсеніду галію, кремнію, мультишарові гетероепітаксialьні структури на основі телуриду кадмію ртуті та нанокомпозитні структури на основі силікатів кальцію та гідроксиапатиту.

Предмет дисертаційного дослідження – акустично стимульовані явища, які спричиняють зміну електричних, фотоелектричних та оптичних властивостей напівпровідникових кристалів та структур внаслідок дії ультразвуку високої частоти та інтенсивності в умовах прямого акустичного впливу, а також закономірності формування нанокомпозитних структур при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику.

Методи досліджень. Для вирішення поставлених задач використано комплекс експериментальних методик, які дозволили вивчити кінетику рівноважних та нерівноважних носіїв заряду (ефект Холла, імпедансометрія, спектроскопія фотоструму та фото-ЕРС), оптичні характеристики (еліпсометрія) та коливальні моди (комбінаційне розсіювання світла, інфрачервоне поглинання) досліджуваних зразків, а також їх структурні властивості (дифракція рентгенівських променів) та морфологію поверхні (оптична, атомна силова та просвічуюча електронна

мікроскопія). Для математичного експерименту були застосовані програмні пакети Mathcad, FlexPde та Wolfram Mathematica, а також аналізатор спектрів EISA.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у наступному:

1. На основі комплексних, систематичних досліджень впливу ультразвуку на гетероепітаксійні структури на основі ртутновмісного вузькощілинного 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 інтерфейсі досліджених гетероструктур, збагаченому дислокаціями; джерелом «повільних» електронів є електронні стани точкових дефектів, вивільнених з атмосфери Котрелла в процесі руху дислокацій в умовах УЗ- навантаження в рамках механізму акусто-дислокаційної взаємодії.
3. Запропоновано механізм акустично стимульованого збільшення фото-ЕРС в досліджуваних структурах за рахунок розділення носіїв заряду вбудованим електричним полем ізотипного/анізотипного гомопереходу, утвореного під дією ультразвуку в плівці $Hg_xCd_{1-x}Te$. Показано, що ефект вбудованого електричного поля на інтерфейсі гетероструктури на основі $Hg_xCd_{1-x}Te$, $x=0,3$ може бути застосований для створення фотоперетворювача ІЧ-випромінювання з прийнятними робочими параметрами без охолодження.
4. Визначено механізми деформації гетероінтерфейсу структур на основі $HgCdTe$ та розглянуто п'єзоелектричні властивості $HgCdTe$ в

умовах анізотропного обмеження однорідної деформації в системі плівка-підкладка. Обчислені компоненти матриці п'єзоефіцієнтів для шарів HgCdTe, вирощених на підкладках, орієнтованих в напрямках [111] та [310].

5. Розвинуто новий низькотемпературний спосіб наноструктурування та нітридизації поверхні GaAs та Si методом УЗ кавітаційної обробки в середовищі-посереднику (рідкому азоті).

6. Встановлено, що в результаті кавітаційного впливу при низькій температурі на напівпровідникові кристали GaAs та Si відбувається їх структурна перебудова та модифікація властивостей, а також синтез на їх поверхні нових функціональних сполук.

7. Вперше методом низькотемпературної кавітаційної обробки кристалів кремнію створені нанокомпозитні структури типу (CaO-SiO₂)/SiO₂/Si та підтверджена їх біосумісність методом біоміметичного нарощування гідроксиапатиту Ca₅(PO₄)₃OH.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані в результаті дисертаційного дослідження результати вивчення впливу ультразвуку на властивості гетероепітаксійних структур на основі твердих розчинів КРТ поглиблюють розуміння процесів, які відбуваються в приладній структурі під дією зовнішніх знакозмінних деформацій. Узагальненням проведених досліджень стала запатентована розробка фотовольтаїчного перетворювача ІЧ- випромінювання на основі гетероструктури HgCdTe/Si з вбудованим електричним полем на гетерограниці, яке дозволяє розділяти носії заряду, пригнічуючи в такий спосіб процес рекомбінації, та реєструвати сигнал фото-ЕРС навіть при кімнатній температурі на рівні $\sim 10^9$ см Гц^{1/2} Вт⁻¹.

Розроблено новий низькотемпературний спосіб незворотної модифікації поверхні напівпровідникових кристалів під дією ультразвуку високої частоти та інтенсивності при кумуляції акустичної енергії в

середовищі-посереднику з метою надання зазначеним матеріалам нових властивостей та розширення діапазону їх застосування. Сконструйовано ультразвуковий реактор, в якому для збудження кавітації застосовується метод фокусування акустичної енергії звуку частоти $(1 \div 6)$ МГц, а в якості середовища-посередника застосовано рідкий азот. Визначені умови дисоціації молекул робочої рідини - рідкого азоту N_2 , з метою його подальшої імплантації до напівпровідникової мішені. Показано, що запропонований метод дозволяє створювати біосумісні нанокompозитні структури з фотовольтаїчними властивостями в спектральному діапазоні від 500 нм до 1200 нм. Розвинуто спосіб іммобілізації на поверхні кремнію функціональних груп типу -СН та -NH.

Достовірність отриманих результатів, викладених у роботі, забезпечується застосуванням перевірених сучасних експериментальних методів та обладнання, узгодженістю отриманих результатів із сучасними теоретичними моделями фізичних процесів та підтверджуються авторитетом наукових видань, в яких опубліковані результати роботи.

Особистий внесок здобувача. Спільно з науковим консультантом здобувачем здійснено вибір наукового напрямку досліджень. Мета та завдання роботи, основні наукові положення та висновки, що складають суть дисертаційної роботи, належать автору та сформульовані особисто. Провідна роль у плануванні та проведенні більшості експериментальних досліджень належить автору дисертаційної роботи. Автор роботи особисто проводила більшість експериментальних досліджень електрофізичних та фотоелектричних характеристик, їх обробку та аналіз. Ультразвукові обробки досліджуваних матеріалів також проведені автором особисто. Вимірювання методами рентгенівської дифракції, комбінаційного розсіювання світла, інфрачервоного поглинання, електронної та атомно-силової мікроскопії виконувалося співавторами відповідних робіт. Особистий внесок автора виконаних в співавторстві

робіт полягає у висуненні ідей, виборі об'єктів та методів дослідження, а також обробці, аналізі та узагальненні отриманих результатів, розробці фізичних моделей та формулюванні висновків. Автору належить написання текстів більшості публікацій. Роботи [1, 11, 12, 14] виконані автором одноосібно. В роботі [19] автором проведені ультразвукові обробки досліджуваних структур та обговорення з метою інтерпретації результатів. В роботі [2] автором описані хімічні методи створення композитних структур. Основна частина результатів представлена автором особисто на вітчизняних та міжнародних конференціях та наукових семінарах.

Дисертаційні результати пройшли апробацію під час доповідей на науковому семінарі «Фізика низьковимірних систем, мікро- та наноелектроніка» та наукових зборах Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України. Результати також багато разів апробовувалися на високому науковому рівні як в Україні, так і за її межами: на Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-VI, Чернівці, 2013); на Міжнародній науково-технічній конференції „Сенсорна Електроніка та Мікросенсорні Технології” (СЕМСТ–2006); на Міжнародній конференції з фізики та технології тонких плівок МКФТТП- XII, Івано-Франківськ - 2013; International Materials Research Congress (IMRC) 2012, 2013, 2014, 2018 Cancun, Mexico; на E-MRS 2017 Spring Meeting, Strasbourg, France; International research and practice conference NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS (NANO-2015, Львів; NANO-2017, Чернівці), International Conference on II-VI Compounds (Paris-2015); 2nd International Workshop on Physics and technology of Thin Films.- 2006, Praha, Czech Republic, Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні», Київ, Україна, 2015; International Conference on Extended

Defects in Semiconductors (2006-Halle, 2014-Gottingen); International Congress on Optics and Optoelectronics. - 2005, Warsaw, Poland.

Публікації. В дисертаційній роботі представлено та узагальнено результати досліджень, які виконувались впродовж 2004-2019 років. Основні результати дисертації висвітлено в 46 наукових працях, серед яких 23 статті у наукових фахових виданнях України та інших держав, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Web of Science та/або Scopus; 3 статті у наукових виданнях з Переліку наукових фахових видань України; 2 розділи в закордонній монографії видавництва Taylor&Francis (індексується наукометричними базами); 2 Патенти України на корисну модель; 16 публікацій у матеріалах міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій. Серед статей та розділів - 4 роботи одноосібні, 9 статей – в реферованих журналах, віднесених до першого і другого квартилів (Q1 і Q2) відповідно до класифікації SCImago (Semiconductor Science and Technology -2, Appl Nanosci – 1, Nanoscale Research Letters – 1, Surf Coat Technol – 1, Technical Physics Letters - 1, Materials Science in Semiconductor Processing – 1, Journal of Physics D: Applied Physics.– 1, Infrared Physics & Technology – 1), 4 статті у виданнях 3-го квартиля (Q3) відповідно до класифікації SCImago.

Структура і обсяг дисертації.

Дисертація складається зі вступної частини, семи розділів, які містять основні результати досліджень, та загальних висновків. В кінці кожного з розділів також наведено проміжні узагальнюючі висновки та список використаних джерел. Загальний обсяг дисертації складає 297 сторінок, з яких 252 сторінки основного тексту, 74 рисунка та 15 таблиць, які розміщені в тексті. Список використаних джерел містить 432 найменування.

РОЗДІЛ 1

ДОСЯГНЕННЯ В ОБЛАСТІ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ УЛЬТРАЗВУКУ

Ультразвук це механічні пружні коливання, які розповсюджуються з частотою понад 20 кГц і не сприймаються вухом людини. Ультразвукові (УЗ) коливання, як і звукові, поширюються у вигляді змінних стиснень і розріджень, характеризуються довжиною хвилі $\lambda_{уз}$, частотою $f_{уз}$ і швидкістю $v_{уз}$ поширення, що визначає особливості їх розповсюдження в навколишньому середовищі (повітряному, рідинному і твердому). Ультразвук – це унікальне явище, яке є компонентом багатьох природних шумів та звуків тваринного світу. В той же час ультразвук, ультразвукові обробки (УЗО), ультразвукова діагностика знайшли широке застосування в медицині, промисловості, побуті. Тобто, в усіх сферах діяльності людини. Останнім часом розвиток і застосування УЗ-технологій відкриває перспективи створення нових речовин і матеріалів, а також надання відомим матеріалами нових властивостей - стерильності, нанорозмірності, біосумісності, тощо, і тому вимагає розуміння явищ і процесів, що відбуваються під дією ультразвуку, можливостей нових технологій і перспектив їх застосування.

Ультразвук демонструє селективний і одночасно складний характер впливу на тверді тіла, зокрема на напівпровідникові матеріали. Розповсюдження УЗ-коливань в твердому тілі супроводжується поглинанням енергії акустичної хвилі, що розсіюється у вигляді тепла. Крім того, об'єкт обробки зазнає змінних механічних навантажень під час поширення УЗ-вібрацій, а також електричної поляризації через п'єзоелектричний ефект. Всі ці фактори забезпечують комплексний вплив на властивості напівпровідників під час УЗО, метою якого є покращення властивостей твердотільних напівпровідникових структур та приладів на їх основі, а результатом - застосування ультразвуку як допоміжної

операції під час виробництва електронних пристроїв.

Ще однією особливістю прямої взаємодії акустичної хвилі з конденсованою речовиною є селективний характер поглинання ультразвуку. На відміну від теплової або світлової енергії, рівномірно поглиненої об'ємом напівпровідника, енергія акустичної хвилі в основному поглинається дефектами кристалічної решітки. Домінуючі механізми явищ, стимульованих УЗО, тісно пов'язані з трансформацією точкових дефектів у напівпровідниках (Ostapenko et al., 2002). При цьому змінні напруження, викликані УЗ коливаннями, створюють градієнт деформації, який впливає на дифузійність дефектів і викликає коливання енергії активації (Aziz, 2001).

В той же час, ресурс практичного застосування ультразвуку на цьому не обмежується. Нова, енерго- та екологічно ефективна стратегія виготовлення функціональних матеріалів для потреб електроніки, фотоніки, біомедицини спирається на ультразвукові технології, в основі яких знаходиться явище акустичної кавітації.

У цьому розділі будуть представлені останні досягнення в області практичного застосування ультразвуку з метою формування властивостей напівпровідникових матеріалів, а також створення нових матеріалів та структур. Він коротко висвітлює основні концепції, які є важливими для розуміння потенціалу УЗ-технологій, як ефективного інструменту в цих областях.

1.1 Основні механізми взаємодії акустичних хвиль з твердим тілом.

Для того, щоби зрозуміти можливості ультразвуку при розв'язанні проблеми отримання вираженого та контрольованого відгуку твердого тіла (в конкретному випадку - напівпровідника) на акустичний вплив (як прямий так і при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику) та при створенні багатофункціональних композитних структур, необхідно

виділити декілько важливих практичних моментів. По-перше, існує три різні методики генерації ультразвуку в напівпровідниках. Це зовнішній п'єзоелектричний перетворювач та внутрішній п'єзоелектричний ефект, що викликає безпосереднє генерування УЗ-коливань в кристалі (Crocker, 1997). Інший підхід заснований на термооптичному механізмі генерації пружних хвиль (Davies et al., 1993). В цих методиках частоту f_{uz} змінюють від 20 кГц до 20 МГц, що призводить до зміни довжини УЗ-хвилі від 10^{-1} м до 10^{-4} м, таким чином, змінюючи характер впливу ультразвуку на об'єкт обробки.

Наступним важливим параметром, від якого залежать результати впливу ультразвуку на зазначені об'єкти дослідження, є акустична інтенсивність W_{uz} . Акустичностимульовані (АС) ефекти є, як правило, пороговими по відношенню до величини W_{uz} та можуть бути розділені на надпорогові незворотні та допорогові зворотні. Зазвичай, величина W_{uz} навіть для надпорогових незворотніх режимів обробки не перевищує декількох Вт·см⁻². І лише при сонохімічному синтезі акустична інтенсивність може становити десятки Вт·см⁻².

І нарешті, коли ультразвукова хвиля поширюється в твердому тілі, вона взаємодіє з фононною, електронною та дефектною підсистемами реального кристала. Так, в кристалах з п'єзовластивостями, поширення акустичної хвилі (АХ) супроводжується утворенням змінного електричного поля, що рухається разом з хвилею деформації; в напівпровідниках і металах хвиля деформації викликає рух і перерозподіл вільних носіїв (акустoeлектронна взаємодія); в магнітних кристалах АХ супроводжується хвилею змінного магнітного поля, обумовленого магнітострикцією, і т. д. Для всіх типів кристалів характерною є взаємодія АХ з дефектами кристалічної структури, в першу чергу з дислокаціями. Взаємодія механічних деформацій з підсистемами кристалу визначає поглинання ультразвуку, механізми акустичної нелінійності, анізотропію

швидкості звуку і навіть зумовлює виникнення в кристалах нових типів хвиль, як об'ємних (наприклад, пов'язані магнітопружні хвилі в магнітних кристалах), так і поверхневих. Відносно УЗ- хвиль, можливість цієї взаємодії спирається на те, що середні ($10^5 \div 10^7$ Гц) та високі ($10^7 \div 10^9$ Гц) УЗ-частоти близькі до характерних частот процесів на молекулярному та атомному рівнях, а довжини хвиль - до параметрів внутрішньої структури твердого тіла (Sheinkman et al., 1999).

Загалом відомо більше десятка типів взаємодії акустичних хвиль і твердих тіл. Розглянемо основні з них.

1.1.1. Взаємодія з коливаннями кристалічної ґратки.

Коливання кристалічної ґратки, або теплові фонони, розглядають як сукупність повздовжніх та поперечних пружних хвиль, що розповсюджуються по всіх напрямках з будь-якими частотами, величина яких обмежена розмірами кристала з боку найнижчих частот та міжатомними відстанями – з боку найвищих (Бонч-Бруевич & Калашников, 1977). Розглядають коливання двох типів - акустичні, коли елементарна комірка коливається як ціле, та оптичні, коли атоми в елементарній комірці коливаються в протилежних фазах, а центр ваги комірки залишається нерухомим.

Уявлення про гармонічний характер коливань частинок у кристалічній ґратці є коректним лише при дуже малих амплітудах коливань атомів навколо рівноважних положень і дозволяє пояснити такі процеси в твердому тілі, як встановлення теплової рівноваги та теплопровідність. Проте в основі пояснення теплового розширення твердого тіла, а також взаємодії ультразвукових хвиль та пружних коливань кристалічної ґратки є ангармонічний характер міжатомних сил, тобто нелінійний характер зв'язку між деформацією твердого тіла та напруженнями.

Виведена з рівноважного стану знакозмінною деформацією система фононів прагне повернутися до вихідного стану. В роботі (Ахиезер, 1938) вперше показано, що УЗ- хвиля, яка проходить через кристал, змінює частоти фононних мод та спотворює рівноважний розподіл теплових фононів, які внаслідок взаємодії між собою зменшують акустично стимульоване відхилення від термодинамічної рівноваги. При дослідженні поглинання звукових хвиль в твердих тілах розрізняють два випадки - коли частота звукових хвиль ω набагато більша за зворотний час релаксації τ ($\omega\tau \gg 1$), та коли частота звукових хвиль значно менша і $\omega\tau < 1$. У першому випадку поглинання звуку розглядають як результат зіткнень звукових квантів з квазічастинками, які характеризують енергетичний спектр твердого тіла, тобто з фононами в діелектриках і з електронами та фононами в металах. У другому випадку звукові коливання можна розглядати як зовнішнє поле, в якому знаходиться газ квазічастинок, і яке модулює енергію цих частинок. Такий механізм працює для УЗ- частот $f_{us} < 10^9$ Гц та високих температур $T > 50$ К і реалізується для всіх експериментів, представлених в роботі.

1.1.2. Взаємодія з електронами провідності є наслідком зміни внутрікристалічних електричних полів при проходженні в кристалі акустичної хвилі та зміщенні атомів кристалічної ґратки. В свою чергу, зміна стану електронів провідності впливає на внутрікристалічні поля і супроводжується деформацією кристалічної ґратки, що проявляється в зміні параметрів акустичної хвилі. Така взаємодія називається акустоелектронною, супроводжується обміном енергією та імпульсом між електроном і фононом та зумовлює явища електронного поглинання УЗ, акустоелектричні ефекти, підсилення ультразвуку тощо.

Механізми акустоелектронної взаємодії (Труэлл, Эльбаум & Чик, 1972):

- *потенціал - деформаційний* ($F=k^2Du, \sim\omega^2$). Проявляється в зміні ширини забороненої зони напівпровідника внаслідок деформації кристалічної ґратки, в результаті чого утворюються області меншої та більшої густини заряду, між якими виникає електричне поле, що діє на електрони провідності. Переважає на високих частотах у неполярних напівпровідниках (Ge, Si) та в напівметалах;
- *п'єзоелектричний* ($F=e e_{eff} k u, \sim\omega$). Проявляється в напівпровідниках без центра симетрії - в п'єзонапівпровідникових кристалах групи A_2B_6 (CdS, CdSe, ZnS, ZnO) та A_3B_5 (GaAs, InSb, GaSb). На частотах до декількох ГГц є домінуючим;
- *іонний* ($F=4\pi n_0 u e^2, \sim\omega^0$). Проявляється у твердих тілах, атоми яких іонізовані або в яких існує значна кількість іонізованих домішок. АХ зміщує іони із положення рівноваги, в наслідок чого виникає потік іонів, електричне поле якого діє на електрони провідності;
- *механізм, пов'язаний із неоднорідною деформацією не п'єзоелектричних кристалів*. Порушення симетрія кристалічної ґратки та її поляризація є наслідком проходження звукової хвилі. Цей механізм близький до потенціал - деформаційного ($F=ek^2\beta u, \sim\omega^2$).

В приведених виразах використані наступні позначення:

u - амплітуда зміщення частинок в АХ,

k - хвильовий вектор АХ,

D - константа потенціал-деформаційної взаємодії,

e_{eff} - п'єзоелектрична константа кристалу,

ω - частота УЗ,

β - константа неоднорідної деформації,

n_0 - концентрація іонів.

Для явищ переносу заряду та енергії в твердому тілі з точки зору кінетичної теорії електронного газу є важливими такі характеристики, як час між зіткненнями електронів та їх довжина вільного пробігу l_e .

Врахування співвідношення цих параметрів із параметрами УЗ- хвилі (частотою ω та довжиною акустичної хвилі λ_{US} або хвильовим числом $k=2\pi/\lambda_{US}$) дозволяє виділити характерні області взаємодії:

- $\omega\tau < 1$, $kl_e < 1$ - класичний, довгохвильовий діапазон. УЗ хвиля розглядається як модулюючий зовнішній фактор, який змінює розподіл електронів.

- $\omega\tau > 1$, $kl_e > 1$ - квантовий, високочастотний діапазон. Електрони і фонони розглядаються як квазічастинки.

1.1.3. Взаємодія з системою дефектів в твердому тілі.

Енергія, яку несе із собою акустична хвиля, відносно невелика у порівнянні з енергією лазерного випромінювання, або потоків заряджених частинок, які активно застосовують для модифікації властивостей напівпровідникових матеріалів. Тільки завдяки великій кількості дефектів в реальних кристалах ми можемо спостерігати різноманітні АС ефекти в твердих тілах в умовах прямого акустичного впливу. Фізична основа впливу ультразвуку на властивості напівпровідникових кристалів пов'язана з активною взаємодією електричного та деформаційного поля акустичної хвилі з відповідними полями протяжних та точкових дефектів, включаючи взаємодію рухливих дефектів між собою. Як зазначалося вище, розповсюдження в твердому тілі АХ супроводжується локальною знакозмінною деформацією кристалу, появою електричних полів у п'єзоелектриках, локальним розігрівом. В результаті спостерігаються такі явища, як акустолюмінесценція, акустофотопровідність, УЗ- зсув границі оптичного пропускання, УЗ- іонізація локальних центрів, генерація точкових та протяжних дефектів, АС зміна дифузійної рухливості точкових дефектів, ультразвукові хімічні реакції, нелінійні акустоелектричні ефекти в п'єзонапівпровідниках, УЗ- відпал радіаційних дефектів, акустична емісія, тощо. Всі вони так чи інакше пов'язані із

взаємодією між АХ та дефектною системою твердого тіла.

Не дивлячись на те, що накопичено достатньо експериментальних даних про вплив УЗО на мікрODEфектну структуру напівпровідників, їх електричні та оптичні властивості, повна теорія АС ефектів у напівпровідникових кристалах досі відсутня, а отже, передбачуваність результатів досліджень УЗ- впливу є в багатьох випадках проблематичною. В той же час, існує достатня кількість системних робіт, присвячених вивченню АС ефектів в напівпровідникових кристалах, структурах, пристроях, результати яких дозволяють краще зрозуміти суть процесів, які відбуваються в твердому тілі як в умовах прямого акустичного впливу так і при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику.

Так, оптичні явища, пов'язані з розповсюдженням УЗ- хвиль в напівпровідникових кристалах, розглянуті в монографії (Островский, 1993). Вплив ультразвуку на систему точкових та протяжних дефектів в лужно-галоїдних кристалах (NaCl, LiF, KBr, KCl), особливості генерації дислокацій та еволюції дислокаційної структури під дією ультразвуку розглянуті в монографії (Тяпунина, Наими & Зиненкова, 1999). АС явища в кремнієвих та арсенід-галієвих поверхнево-бар'єрних структурах всебічно досліджені в роботах, узагальнених в докторській дисертації (Оліх, 2018). Розглянемо деякі особливості найбільш вивчених ефектів, які спостерігаються при проходженні УЗ-хвилі в кристалах.

Зупинимось спочатку на явищі акустолюмінесценції. Вперше експериментально ефект акустолюмінесценції зареєстровано в п'єзoeлектричних монокристалічних пластинах CdS (Островский та ін., 1979). Експеримент свідчить, що спектри акустолюмінесценції корелюють зі спектрами точкових дефектів у відповідних сполуках. Виходячи з цього була висунута гіпотеза про власно дефектну природу цього явища (Островский, 1981). Джерелом світіння в системі

виникаючих дефектів згідно (Островский, 1981) є випромінювальні електронні переходи. Можливість же існування оптично та електрично активних дефектів типу близьких пар Френкеля чи комплексів заряджених вакансій з близько розташованим іоном підтверджується як експериментально (Вертхейм та ін., 1981), так і теоретично (Стоунхем, 1978; Ланно & Бургуэн, 1984).

Модель, запропонована в роботі (Локтєв & Халак, 1997), пов'язує виникнення акустолюмінесценції з великоамплітудним рухом дислокацій у рельєфі Пайерлса. Ефект акустолюмінесценції спостерігається тільки при досягненні певної порогової інтенсивності акустичної хвилі W_{thr} , тобто має пороговий характер, який пов'язують з рівністю амплітуди напруження зсуву, створюваного УЗ- навантаженням у площині ковзання дислокації, та напруження Пайерлса. В роботі (Лотєв & Халак, 1997) отримано також вираз для оцінки імовірності збудження акустолюмінесценції :

$$G(t) = 10^{-10} (\omega_{ae} t / 2\pi)^2 \quad (1.1)$$

де ω_{ae} - частота АХ. Як видно з виразу (1.1), імовірність збудження акустолюмінесценції G досягає одиниці, тобто електронні переходи стають можливими, за 10^5 періодів УЗ- навантаження (час $t \cong 10^{-2}$ с). Інакше кажучи, поява акустолюмінесценції після досягнення порогової інтенсивності ультразвуку W_{thr} повинна мати запізнення, або кінетичну стадію зростання, що узгоджується з експериментом (Островский, 1981).

Ще одне явище, на яке впливає ультразвукове навантаження кристалу – фотопровідність. Вперше про зростання провідності кристалів під впливом УЗ- коливань повідомлялось для CdS в роботі (Островский, 1980). Так зване явище акустофотопровідності було досліджено в кристалах ZnS (Ostrovskii & Korotchenkov, 2000), Si і GaAs (Островский

& Коротченков, 1986), KCl (Островский & Коротченков, 1983), $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (Баранский и др., 1986). Узагальнення даних для різних матеріалів дозволяє зробити висновок про пороговий характер ефекту аутофотопровідності. Різке зростання провідності пов'язують з генерацією точкових дефектів дислокаціями, які коливаються в полі УЗ-деформації. Іонізація цих дефектів приводить до збільшення концентрації носіїв заряду в кристалі.

Можливість іонізації локальних центрів УЗ-хвилею, що розповсюджується в кристалі, теоретично була показана в роботі (Попов & Чаплик, 1976), а експериментально в роботах (Островский & Лысенко, 1982; Горелов и др., 1985; Ostrovskii & Korotchenkov, 1992). Напруженість електричного поля вздовж лінії обірваних зв'язків дислокації досягає значень ($10^5 \div 10^6$) В/см². Це поле взаємодіє із зарядженими точковими дефектами, що призводить до акустостимульованої іонізації локальних центрів. Такий ефект, а також можливість АС генерації оптично активних власних дефектів типу вакансія - міжвузловий атом, підтверджується відповідною модифікацією спектрів фотолюмінесценції кристала в полі УЗ-деформації. В рамках тієї ж дислокаційної моделі в роботі (Буянова et al., 1994) пояснюється вплив УЗ-коливань на дефекти в кристалах GaAs. Автори спостерігали перехід із метастабільного стану в основний центр EL2, спричинену УЗ-навантаженням.

Цікавим класом процесів перетворення дефектної структури твердого тіла, які також можуть бути стимульовані УЗ-навантаженням, є хімічні реакції, що відбуваються в кристалах під впливом зовнішніх факторів - температури, тиску, світла, зовнішнього електричного поля тощо. До них відносять процеси міжатомного обміну електричним зарядом, перебудови чи переміщення атомів та іонів, а також руйнування старих та утворення нових комплексів дефектів. Вплив УЗ-коливань на характер взаємодії в дефектних комплексах, утворених внаслідок фотозбудження CdS,

досліджували автори роботи (Громашевский и др., 1984). Вони виявили акустично стимульовані зміни спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції, що інтерпретували як перебудову комплексів фотоелектрично активних центрів - акустохімічні реакції. Суттєвою відмінністю акустохімічних реакцій від фотохімічних, які зумовлені процесами перезарядки компонент комплексів, дифузією та активно реалізуються тільки при кімнатних та вищих температурах, є те, що вони відбуваються і при $T = 77\text{K}$. Ця відмінність свідчить про те, що вплив УЗ не обмежується лише перезарядкою компонент комплексів.

Іонізацію локальних центрів ультразвуком можна також розглядати як спостереження хімічних реакцій в кристалах під впливом “активного” ультразвуку (Лысенко и др., 1981). Явище АС перебудови системи точкових дефектів у кристалах CdS при УЗ інтенсивності, меншій за порогову, описане в роботі (Островский & Рожко, 1984). Причиною таких реакцій автори називають коливання сегментів дислокацій та підкреслюють нестабільність перебудованих та новоутворених комплексів. Деякі із них релаксують із часом чи під дією температури. Такі висновки були зроблені після дослідження впливу АХ на спектри фотопровідності та фотолюмінесценції ексітонно-домішкових комплексів CdS (Здебский и др., 1987).

Нарешті, цікавими ефектами є ультразвукове моделювання та УЗ-відпал радіаційних дефектів. Спостерігаючи аналогії при порівнянні спектрів фотопровідності кристалів Si після ядерного опромінення та при УЗ- навантаженні, автори роботи (Коротченков & Островский, 1986) зробили висновок про можливість моделювання радіаційних дефектів за допомогою УЗ надпорогової амплітуди, який генерує подібні до радіаційних дефекти структури твердого тіла.

Повний термоакустичний відпал радіаційних дефектів в кристалах InP, опроміненних швидкими електронами (Olikh et al., 1991), та

нейтронно-легованих кристалах Ge (Олих & Карась, 1996) відбувається при температурах, значно менших ніж у відсутності УЗ- навантаження. Зсув температури складає 50°C , що пов'язано зі зменшенням енергії термоактивації радіаційних дефектів та прискоренням їх міграції на стоки в присутності УЗ- навантаження. Отже, вплив ультразвуку на кристал, який піддавався іонізуючому опроміненню, повинен збільшувати радіаційну стійкість матеріалу.

Більшість розглянутих ефектів викликані активною взаємодією акустичних хвиль з протяжними структурними дефектами в кристалах. Ця взаємодія обумовлена коливальним рухом дислокацій у високочастотних полях, який суттєво відрізняється від руху дислокацій при пластичній деформації. По-перше, під час такого руху відбувається генерація точкових дефектів. Крім того, швидкість деформації кристала та об'єм, який займає дислокація, що рухається, у випадку УЗ- навантаження на декілька порядків вищі порівняно із статичним навантаженням. Ці дві особливості і є основою описаних в цьому параграфі АС ефектів. Оскільки акустодислокаційний механізм є домінуючим при розгляді взаємодії ультразвука з реальними кристалами, проаналізуємо фактори, які визначають перебіг цієї взаємодії.

1.2 Взаємодія ультразвукових хвиль з протяжними дефектами в реальних кристалах.

Розповсюдження ультразвуку в реальному кристалі супроводжується дисипацією акустичної енергії. Джерелом УЗ- втрат є вимушені коливання дислокацій під дією змінних механічних напруг. Дислокаційний механізм поглинання ультразвуку був запропонований в роботі (Read, 1940) та розвинутий в (Koehler, 1952). Найбільш послідовно механізм взаємодії системи дислокацій з акустичною хвилею розроблений у відомій моделі Гранатто і Люкке, 1969. Згідно цієї моделі дислокацію

розглядають як струну з постійним лінійним натягом, який визначається лінійною енергією, а втрати УЗ- енергії розділяють на динамічні, амплітудно-залежні та релаксаційні. Динамічні втрати реалізуються при малих інтенсивностях УЗ- навантаження. Згасання акустичної хвилі максимальне на резонансній частоті коливання дислокації, яка визначається довжиною дислокаційного сегмента. Амплітудно-залежні - реалізуються при амплітудах, більших за порогову, та пов'язані із повторним закріпленням дислокаційних сегментів на точкових дефектах. Нарешті, релаксаційні втрати безпосередньо не пов'язані із точковими дефектами, а обумовлені взаємодією дислокацій з кристалічною ґраткою в цілому. При розгляді взаємодії акустичної хвилі з протяжними дефектами необхідно враховувати роль бар'єрів Пайерлса, подоланням яких супроводжується рух дислокацій в кристалі, в тому числі і в полі акустичної хвилі. А також існування стопорів та дифузії дефектів.

1.2.1 Зв'язані дефекти. Атмосфери Коттрелла.

Згідно теорії дислокацій (Фрідель, 1967; Хірт і Лоте, 1972), взаємодія лінійних та точкових структурних дефектів є визначальною при розгляді будь-яких процесів в реальних кристалах при кінцевих температурах, в тому числі і при розповсюдженні в кристалі акустичних хвиль. В результаті взаємодії пружних полів дислокацій та домішкових атомів відбувається сегрегація останніх та утворення так званих атмосфер Коттрелла. Цей процес припиняється при встановленні рівноваги концентраційних полів в кристалі. Концентрацію зв'язаних в атмосфери дефектів дає вираз (Хірт і Лоте, 1972):

$$N=N_0 \exp (-U_0/kT) \quad (1.2)$$

де N_0 - концентрація дефектів у кристалі на достатній відстані від

дислокації, $U_0 = F(N) - F(N_0)$ - різниця вільної енергії реального та бездислокаційного кристалів, фактично енергія утворення атмосфери зв'язаних дефектів. Причому, в області розтягу поблизу дислокації утворюється надлишок міжвузлових атомів, а в області стиснення – вакансій (Баллоу та Ньюмен, 1973).

Точкові дефекти можуть взаємодіяти безпосередньо з ядром дислокації і, якщо положення такого дефекта в ядрі більш енергетично вигідне, ніж в кристалі, то воно є рівноважним і дислокація виявляється закріпленою цим дефектом. Закріплення дислокацій точковими дефектами обумовлює опір кристалу УЗ- навантаженню.

Між дислокаціями та точковими дефектами можлива також електрична взаємодія. Існування градієнту пружних напружень та необхідність збереження постійності хімічного потенціалу в околі дислокації приводить до того, що електрони частково переходять із стиснутих областей в розтягнуті. При цьому стиснута область набуває надлишкового додатного заряду, а розтягнута - від'ємного. Отже, дислокація перетворюється на електричний диполь. До інших причин утворення електричного поля дислокації відносять обірвані зв'язки, іонний характер зв'язку, заряджені сходи (Зарецкий и др., 1977).

Раніше було показано, що поглинання акустичної енергії при проходженні ультразвукової хвилі через кристал призводить до звільнення та електричної активації зв'язаних поблизу дислокацій точкових дефектів (Olikh et al., 1999). Цей ефект було продемонстровано при допороговому режимі впливу на прикладі твердих розчинів HgCdTe, які є дуже зручним модельним матеріалом для демонстрації акустодислокаційної взаємодії в твердому тілі. Далі особливості взаємодії УЗ- хвиль з протяжними дефектами в реальних кристалах будуть обговорюватися саме на прикладі та з врахуванням особливостей саме цього матеріалу.

Отже, протікання АС процесів в кристалах HgCdTe при допороговому

УЗ- навантаженні можна пов'язати з існуванням атмосфер зв'язаних поблизу дислокацій власних дефектів та домішок. Ці дефекти не дають вкладу в провідність та можуть знаходитися як в нейтральному, так і в іонізованому стані, утворюючи в останньому випадку області просторового заряду. При УЗ- навантаженні частина зв'язаних в атмосферах дефектів може бути активована в електричноактивний стан внаслідок інтенсивного виділення тепла біля дислокацій при поглинанні УЗ- енергії. При цьому енергія зв'язку дефектів в атмосфері зменшується за лінійним законом (Hirth and J. Lothe, 1967):

$$N_b(\sigma_{us}) = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_b - \gamma_n \sigma_{us}}{kT}\right) \quad (1.3)$$

де W_b – енергія зв'язку, γ_n – коефіцієнт взаємодії УЗ- хвилі з дефектами кристалу, σ_{us} – амплітуда УЗ- напруження. В теорії дислокацій коефіцієнт $\gamma_n = abl$ розглядають як деякий активаційний об'єм, де параметри " a " та " l " є амплітудою зміщення та довжиною сегмента дислокацій, що коливається, відповідно, b – вектор Бюргерса. Певна кількість цих дефектів може ставати електрично активними в полі УЗ- хвилі, а отже і підвищуватиметься концентрація електронів. Цей механізм, як зазначалося вище, обговорювався в роботі (Olikh et al., 1999). Було встановлено, що параметр γ_n збільшується при підвищенні температури, що підтверджує термоактиваційний характер процесу дефектоутворення.

1.2.2 Перетворення енергії акустичної хвилі в тепло поблизу протяжних дефектів

Іншим фактором, який визначає перебіг акустично стимульованих процесів є тепло, яке виділяється внаслідок поглинання енергії акустичної

хвилі. Відомі два способи руху дислокацій - ковзання та переповзання (Хірт і Лоте, 1972). Перше відбувається шляхом утворення та руху перегинів на дислокаційній лінії, друге - шляхом утворення та руху сходинок. Рівноважні властивості перегинів та сходинок фактично ідентичні, але підвищення температури поблизу дислокацій може призводити до генерування додаткової концентрації сходинок на дислокаційній лінії, що супроводжується утворенням чи поглинанням точкових дефектів (Hirth and Ehrenreich, 1983).

Рівноважну концентрацію сходинок обох знаків можна подати у вигляді (Hirth and Ehrenreich, 1983):

$$N_j^+ N_j^- = N_0^2 \exp\left(\frac{-2G_f}{kT}\right) \quad (1.4)$$

де N_0 – кількість сходинок на одиницю довжини дислокації, $2G_f$ - вільна енергія утворення пари сходинок різних знаків. Генерація додаткової концентрації сходинок при русі дислокацій відбувається внаслідок порушення стану рівноваги під час УЗ- навантаження. Температурна залежність концентрації сходинок, розрахована згідно виразу (1.4) та представлена на [Рис.1.1](#). Як видно з результатів розрахунків, для такого матеріалу як HgCdTe при типовій густині дислокацій $N_{\text{дис}}=10^{10} \text{ м}^{-2}$ внесок в концентрацію носіїв від цього механізму може бути помітним, особливо при низьких температурах $< 100 \text{ К}$.

На основі явища перетворення енергії акустичної хвилі в тепло поблизу протяжних дефектів запропоновано неруйнівний метод термічної візуалізації протяжних дефектів вузькозонних напівпровідників $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0,2$) за рахунок розігріву макроскопічних областей структурної недосконалості кристала ультразвуком (Патент на корисну модель № 31098). Диссіпація енергії АХ та різниця температур між матрицею і областями структурної

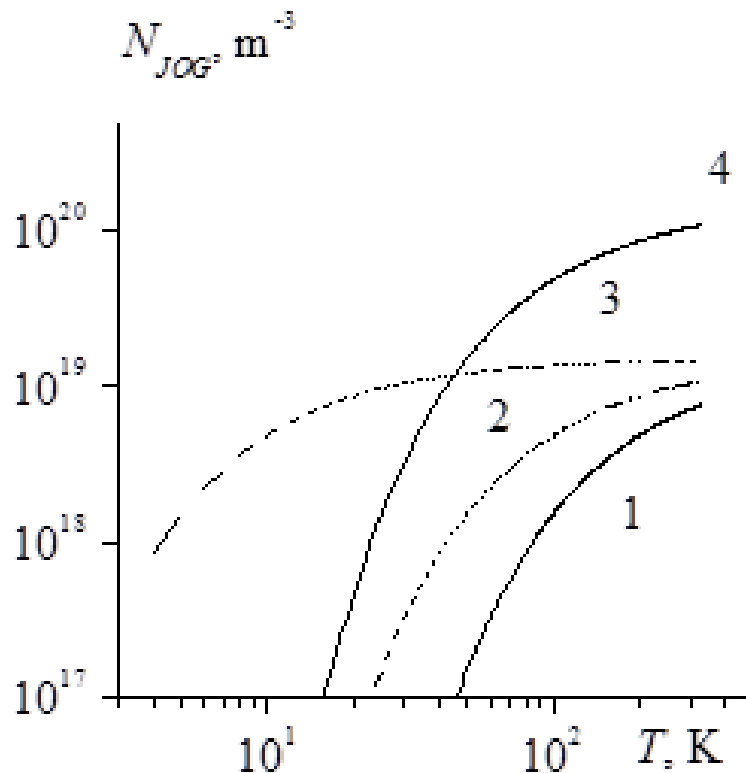


Рисунок 1.1 Температурна залежність концентрації сходинок, розрахована згідно виразу (1.4). Криві 1, 2, 3 - $N_{\text{дис}}=10^{10} \text{ м}^{-2}$, $2G_f = 0,01 \text{ еВ}$, $0,005 \text{ еВ}$, $0,001 \text{ еВ}$; крива 4 - $N_{\text{дис}}=10^{11} \text{ м}^{-2}$, $2G_f = 0,01 \text{ еВ}$. $N_{\text{дис}}$ – густина дислокацій.

недосконалості достатня для реєстрації випромінюючої здатності E_s матеріалу (Савкіна та ін., 2010). Необхідно відмітити, що перетворення енергії акустичної хвилі в тепло поблизу протяжних дефектів може призводити до генерації нерівноважних носіїв заряду (ННЗ) саме у вузькозонних кристалах, до яких відносять $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,2 \div 0,3$) за рахунок активації внутрішніх джерел ІЧ випромінювання (Savkina & Smirnov, 2005).

Розглянемо типовий зразок HgCdTe ($x = 0,2$) з густиною дислокацій $N_{\text{дис}} \leq 5 \times 10^{10} \text{ м}^{-2}$ та концентрацією електронів $n_0 = 3,1 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$. Для нього ширина забороненої зони при 78°К складає $0,113 \text{ еВ}$ ($\lambda \approx 11 \text{ мкм}$). При середній по

кристалу температурі близько 78°K область біля дислокаційної лінії розігрівається приблизно до ~100°K при $W_{уз} \sim 0,5 \times 10^4$ Вт/м². Інтенсивність випромінювання гарячого регіону можна оцінити, проінтегрувавши рівняння Планка в інтервалі $\Delta\lambda = 7 \div 11,2$ мкм. Ця величина орієнтовно складає $\sim 10^{23}$ квантів·м⁻²·с⁻¹. При цьому відбиття та пропускання матриці нехтується, а коефіцієнт випромінювання прямує до одиниці, оскільки розглядається спектральний регіон фундаментального поглинання для HgCdTe.

Концентрація ННЗ, згенерованих внутрішнім джерелом ІЧ-випромінювання згідно (Ryvkin, 1963) може бути записана:

$$\Delta n(t, \tau_r) = \alpha \beta \tau_r I \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right) \quad (1.5)$$

де α - коефіцієнт поглинання, β - квантовий вихід, τ_r - час життя ННЗ, I - інтенсивність теплового випромінювання ІЧ джерела, t - час. [Рисунок 1.2](#) показує, як концентрація ННЗ збільшується із часом $n(t) = n_0 + \Delta n(t)$, де $n_0 = 3 \times 10^{20}$ м⁻³ - концентрація рівноважних носіїв для HgCdTe ($x=0,2$) при 78K, $\Delta n(t)$ - концентрація ННЗ з виразу (1.6). Як видно з рівняння (1.5) та [Рис.1.2](#), генерація ННЗ обмежується їх рекомбінацією та при $t \rightarrow \infty$ концентрація ННЗ досягає стаціонарної величини $\Delta n_{st} = \alpha \beta \tau_r I$. З іншого боку, дифузійний процес контролює проникнення акустофотозбуджених носіїв заряду в матрицю. Беручи до уваги дифузію та неоднорідне поглинання, концентрація ННЗ як функція відстані від ІЧ-джерела $\Delta n(d)$ може бути розрахована згідно виразу (Ryvkin, 1963):

$$\Delta n(d) = \frac{\Delta n_{st}}{\alpha^2 L^2 - 1} \left(\alpha L e^{-\frac{d}{L}} - e^{-\alpha d} \right) \quad (1.6)$$

де $L = (D \tau_r)^{1/2}$ - довжина дифузії, D - коефіцієнт біполярної дифузії. При

виконанні умов $L \sim R_0$ та $(N_{\text{дис}})^{-0.5} > 2R_0$, ННЗ локалізовані в межах гарячого регіону, а отже макроскопічне підвищення концентрації носіїв в кристалі не спостерігається. Але якщо $L > R_0$, дифузія ННЗ за межі області розігріву можлива. Проте акустофотозбуджені носії заряду дадуть внесок в провідність кристалу лише якщо $\Delta n(d=d_{\text{дис}}) \geq n_0$ та $d_{\text{дис}} = 0,5(N_{\text{DIS}})^{-0.5}$.

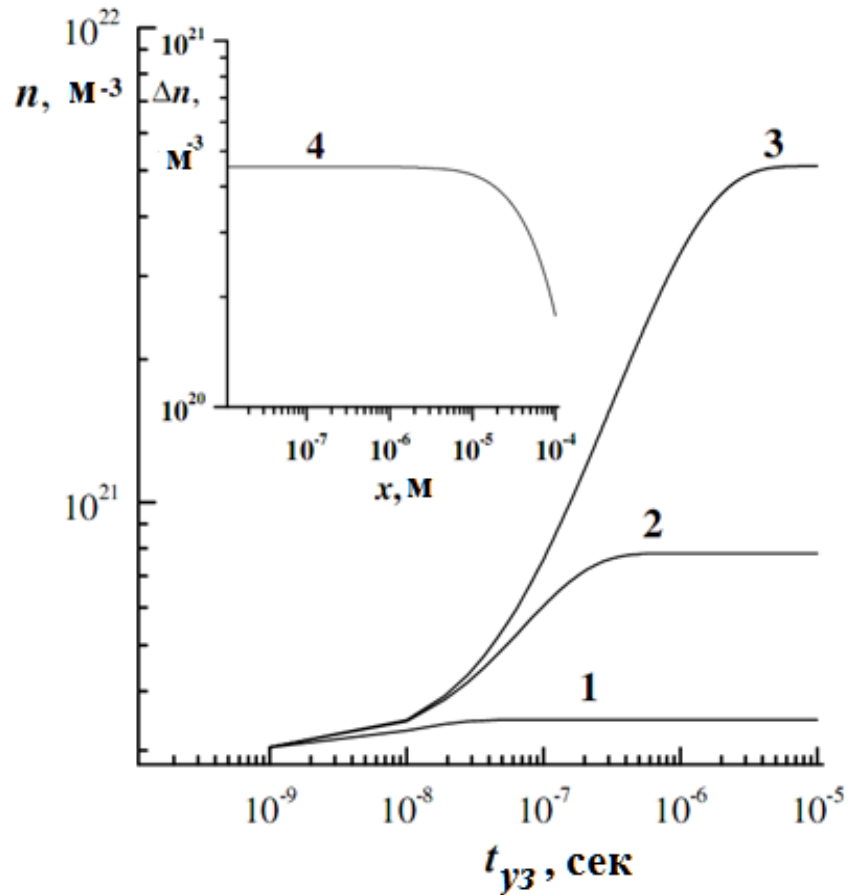


Рисунок 1.2 Акустично стимульована концентрація ННЗ як функція часу дії внутрішнього джерела ГЧ- випромінювання (згідно виразу 1.6): крива 1 - $\tau_r = 10^{-8}$ сек, $\Delta n_{st} = 4,8 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$, $L = 2$ мкм; крива 2 - $\tau_r = 10^{-7}$ сек, $\Delta n_{st} = 4,8 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$, $L = 6$ мкм; крива 3 - $\tau_r = 10^{-6}$ сек, $\Delta n_{st} = 4,8 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$, $L = 20$ мкм. Крива 4 представляє концентрацію ННЗ $\Delta n(x)$ як функцію відстані від джерела ГЧ випромінювання для HgCdTe ($\tau_r \sim 10^{-7}$ сек). (Savkina & Smirnov, 2005)

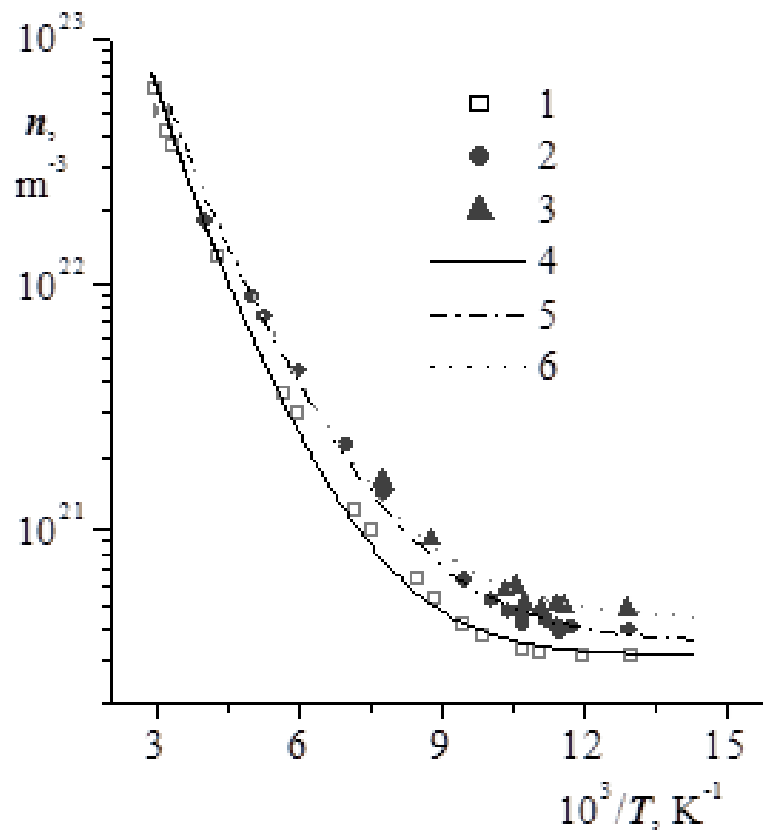


Рисунок 1.3 - Температурні залежності концентрації носіїв заряду типового монокристалу n -HgCdTe. Крива 1 – вихідна залежність, криві 2, 3 – при УЗ навантаженні з потужністю $0,4 \times 10^4$ Вт/м² і $0,5 \times 10^4$ Вт/м²; криві 4, 5, 6 – розрахункові (Savkina et al., 2007)

На основі проведеного аналізу були розглянуті експериментально отримані температурні залежності концентрації електронів для монокристалів n -HgCdTe (Рис.1.3). Вихідна залежність (крива 1, Рис.1.3) задовільно описана виразом $n(T, x) = n_0 + n_i(T, x)$, де $x=0,22$, $n_0=3,1 \cdot 10^{20}$ м⁻³ - концентрація електронів в області домішкової провідності ($T=80^\circ\text{K}$).

Температурні залежності власної концентрації носіїв та ширини забороненої зони були розраховані на основі виразів, взятих з (Lubchenko et al., 1984):

$$n_i(T, x) = (1,093 - 0,296x + 4,42 \cdot 10^{-4}T + 1,25924 \cdot 10^{-2}xT) \cdot 5 \cdot 10^{20} Eg(T, x)^{\frac{3}{4}} T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Eg(T, x)}{2kT}\right)$$

$$Eg(T, x) = -0,25 + 1,59x + (1 - 2,08x) \cdot 5,233 \cdot 10^{-4}T + 0,327x^3 \quad (1.7)$$

Враховуючи фактори, які впливають на перебіг акустично стимульованих процесів в кристалі, розглянуті вище, температурна залежність концентрації електронів в присутності УЗ- навантаження була записана таким чином:

$$n_{US}(T, x) = n_0 + n_i(T, x) + \Delta n(T, \tau_r) + \Delta n_j(T, N_{DIS}, 2G_f) \quad (1.8)$$

де $\Delta n(T, \tau_r)$ - приріст концентрації за рахунок генерації ННЗ внутрішніми джерелами ІЧ- випромінювання, оцінений за рівнянням (1.4); $\Delta n_j(T, N_{DIS}, 2G_f)$ - приріст концентрації носіїв внаслідок генерації додаткової кількості сходинок, оцінений за рівнянням (1.4). Найкращого узгодження експериментальної та розрахованої залежності $n_{US}(T, x)$ було досягнуто за умови припущення про зменшення величини складу твердого розчину до $x \sim 0,21$ (криві 5, 6, [Рис.1.3](#)). Також при розрахунках були використані наступні параметри: $\tau_r \sim 2 \cdot 10^{-7}$ с, $N_{дис} \sim 5 \times 10^{10} \text{ м}^{-2}$ та $2G_f \sim 0,01 \text{ еВ}$.

Було встановлено, що експериментальна залежність $n_{US}(T, x)$ може бути задовільно описана теоретично лише при умові комплексного врахування факторів, які супроводжують розповсюдження акустичної хвилі в кристалі та поглинання її енергії. Причому, припущення про зменшення величини складу твердого розчину, яке може бути пов'язано з вивільненням зв'язаних дефектів та генерацією сходинок, дозволяє описати зміну концентрації при високих температурах. В той же час, генерація ННЗ внутрішніми джерелами

ІЧ випромінювання дає помітний внесок в області домішкової провідності ($T \leq 100^\circ\text{K}$). Це означає, що необхідно враховувати можливість термооптичного збудження HgCdTe в області робочих температур приладних структур у випадку дії деформацій різної природи.

Необхідно також зауважити, що розглянуті особливості акустодислокаційної взаємодії дозволяють пояснити вплив ультразвуку на властивості напівпровідникових кристалів при динамічному (тобто допороговому) режимі УЗ- навантаження, який приводить до зворотніх змін властивостей напівпровідника. При перевищенні деякого порогового значення УЗ-інтенсивності $W_{\text{УЗ}} > W_n$ режим УЗ-впливу і, відповідно, УЗ-втрат змінюється з динамічного на амплітудно-залежний. При цьому відбувається значне підвищення коефіцієнту УЗ-поглинання та незворотні зміни властивостей твердого тіла, що пов'язують із зростанням концентрації дефектів структури, тобто генерацією точкових дефектів дислокацією, що рухається, та перезакріплення дислокації цими дефектами.

1.2.3 Резонансний характер втрат УЗ енергії при взаємодії з протяжними дефектами.

Згідно моделі Гранатто і Люкке, при малих амплітудах звуку акустичні втрати залежать від частоти і мають резонансний характер. Резонансна частота пов'язана з геометричними розмірами протяжних дефектів в кристалі. Згідно моделі, кристал містить дислокаційну мережу, яка закріплена в узлах кристалічної ґратки та поблизу точкових дефектів внаслідок пружної та електричної взаємодії. Відстань між точками закріплення $L_{\text{дис}}$ визначає довжину відрізка дислокації, який коливається під дією ультразвука. Коефіцієнт поглинання ультразвука в рамках цієї моделі може бути поданий у вигляді (Труэлл и др. 1972):

$$\alpha = c^{-1} \left(\frac{4Gb^2 N_{\text{дис}}}{\pi^2 A} \frac{\omega^2 d}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 d^2} \right) \quad (1.9)$$

де G - модуль зсуву, c – швидкість звуку в кристалі, b - вектор Бюргерса, ρ - густина кристалу, $\omega = 2\pi f_{\text{уз}}$ - циклічна частота акустичної хвилі, $\omega_0 = 2\pi f_0$ - власна циклічна частота дислокаційного сегмента $L_{\text{дис}}$, d – стала демпфірування, яка дорівнює відношенню коефіцієнта динамічної в'язкості до ефективної маси одиниці довжини дислокації $d = B/A$, де $A = \pi \rho b^2$. Коефіцієнт динамічної в'язкості ϵ , фактично, силою, що діє з боку фононної та електронної підсистем кристалу на одиницю довжини дислокації, що рухається з одиничною швидкістю, $B = B_{ph} + B_e$. В області високих температур домінує фононна компонента B_{ph} , а при зниженні температури на фоні виморожування фононного газу стає суттєвим внесок електронної компоненти B_e . Нажаль, експериментально визначених величин коефіцієнту динамічної в'язкості для кристалів n -HgCdTe в літературі немає. Типові значення для інших матеріалів лежать в межах $10^{-6} \div 10^{-5}$ Н с/м² (Труэлл и др. 1972; Альшиц и Инденбом, 1975). В роботі (Lysyuk et al., 2014) для розрахунків температурних залежностей коефіцієнту поглинання звуку в p -Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te були використані значення коефіцієнту динамічної в'язкості в межах $(1 \div 3) \times 10^{-5}$ Н с/м²

На Рис.1.4 наведена розрахована за виразом (1.9) частотна залежність коефіцієнта поглинання ультразвуку для кристалів CdHgTe. Враховане поглинання на дислокаціях та малокутових границях - $\alpha_{\text{уз}} = \alpha_{\text{дис}} + \alpha_{\text{МКГ}}$. Величини параметрів, використаних при розрахунку, наведені в підписі до рисунку.

З виразу (1.9) добре видно, що поглинання ультразвуку залежить від густини дислокацій $N_{\text{дис}}$ та має резонансний характер. Коефіцієнт

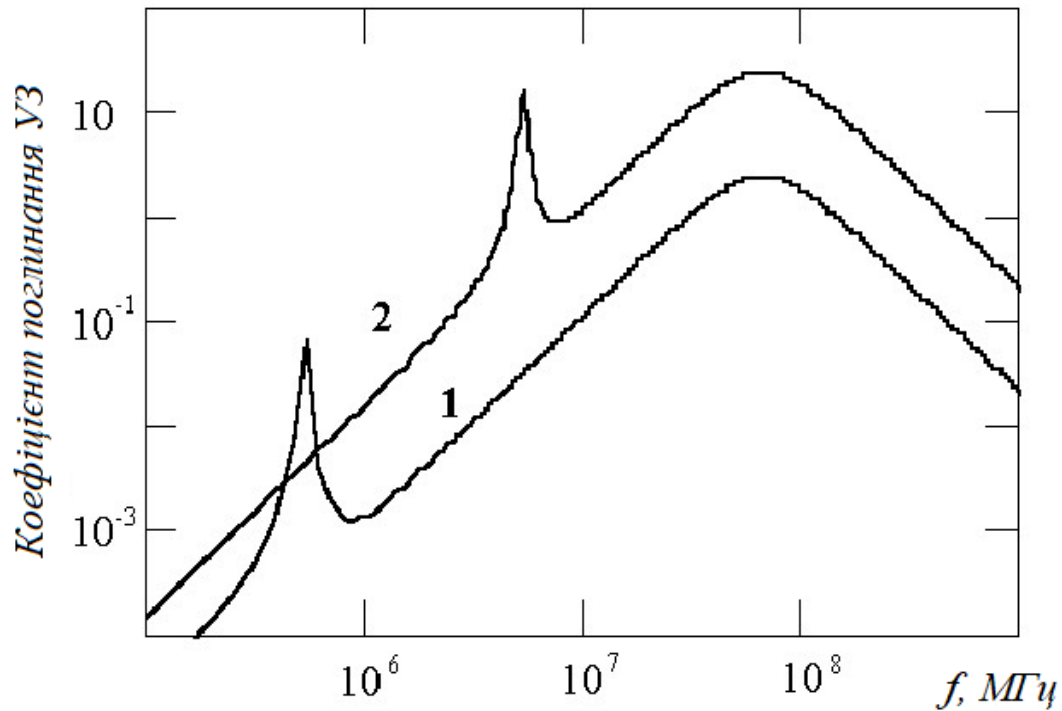


Рисунок 1.4 - Частотні залежності α_{US} , розраховані за виразом (8) з урахуванням поглинання ультразвуку на дислокаціях та малокутових границях: $L_{\text{дис}}=8 \cdot 10^{-6}$ м, $B=3 \cdot 10^{-6}$ Н с/м². Крива 1 - $N_{\text{дис}}=10^9$ м⁻², $L_{\text{МКГ}}=10^{-3}$ м, $N_{\text{МКГ}}=10$ м⁻¹; крива 2 - $N_{\text{дис}}=10^{10}$ м⁻², $L_{\text{МКГ}}=10^{-4}$ м, $N_{\text{МКГ}}=50$ м⁻¹.

поглинання максимальний, коли УЗ частота близька до власної частоти дислокації, що визначається довжиною дислокаційного сегмента $L_{\text{дис}}$, типові значення якої лежать в межах $10^{-5} \div 10^{-7}$ м (Труэлл и др. 1972). Вираз для власної частоти дислокації f_0 має вигляд:

$$f_0 = \sqrt{\frac{G}{2\pi^2 \rho(1-\nu)L_{\text{дис}}}} \quad (1.10)$$

де ν - коефіцієнт Пуассона. Простий розрахунок показав, що використана в експерименті частота 7 МГц далека від резонансної навіть для $L_{\text{дис}}=10^{-5}$ м.

Отже, кореляція між величиною акустично стимульованого відгуку кристалів CdHgTe та густиною дислокацій цілком зрозуміла та спричинена

прямою залежністю поглинання ультразвука від $N_{\text{дис}}$.

Звертає на себе увагу, що в кристалах з однаковою густиною дислокацій та розгалуженою мережею мало кутових границь також спостерігається залежність величини акустично стимульованої зміни концентрації носіїв $\Delta I = n_{\text{US}}/n_0$ від $N_{\text{МКГ}}$ (Баранский и др., 1989). Згідно моделі вимушених, в полі УЗ навантаження, коливань границь субблоків структури в кристалах HgCdTe (Калитенко и др., 1985; Баранский и др. 1989) максимальна зміна електрофізичних параметрів відбувається при співпаданні довжини акустичної хвилі з середнім геометричним розміром субблока, тобто коли частота ультразвука близька до власної частоти субблочної структури $F_R = v_{\text{УЗ}} / 2L_{\text{МКГ}}$, де $L_{\text{МКГ}} = (N_{\text{МКГ}})^{-1}$ - середній розмір субблока, $v_{\text{УЗ}} = 3,4 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ - швидкість акустичної хвилі в CdHgTe. МКГ – малокутові границі.

Можна оцінити поглинання ультразвука на МКГ по аналогії з поглинанням на дислокаціях. Прийнемо, що в полі акустичної хвилі рухається МКГ довжиною $L_{\text{МКГ}}$. Замінемо деякі параметри у виразі (1.9). Нехай ω_0 - власна частота МКГ, яка залежить від довжини МКГ $L_{\text{МКГ}}$. Середня по кристалу величина $L_{\text{МКГ}}$ визначалася візуально за допомогою оптичного мікроскопа після селективного травлення досліджених зразків. Ефективну масу МКГ прийнемо рівною ефективній масі одиниці довжини дислокації, помноженій на число дислокацій в МКГ: $A_{\text{МКГ}} = A_{\text{дис}} n$. Відомо, що середню відстань між дислокаціями в МКГ можна оцінити як відношення параметра решітки до кута разорієнтації субблоків в кристалі (Смит, 1962): $l = a/\theta$. Тоді, знаючи середню довжину МКГ, можна визначити число дислокацій в МКГ як $n = L_{\text{МКГ}}/l$.

Необхідно уточнити також величину коефіцієнта динамічної в'язкості B . На дислокацію та на МКГ з боку поля акустичної хвилі діє однакова зовнішня сила $F_{\text{дис}} = F_{\text{МКГ}}$, яка дорівнює добутку B на швидкість руху дислокації $v_{\text{дис}}$ (або МКГ, $v_{\text{МКГ}}$). В такому випадку коефіцієнт динамічної в'язкості для поглинання на МКГ можна оцінити як $B_{\text{МКГ}} = B_{\text{дис}} \cdot (v_{\text{дис}}/v_{\text{МКГ}})$.

1.3 Практичне застосування ультразвукових обробок в ростових та технологічних процесах.

Подальший прогрес в області дослідження взаємодії ультразвуку з твердим тілом з метою модифікації властивостей напівпровідникових кристалів пов'язаний із застосуванням УЗО в технологічних процесах, поєднанням з радіаційно-пучковими обробками та вивченням впливу УЗО на характеристики готових приладних структур, що і буде розглянуто в цьому пункті.

Ультразвук може не тільки модифікувати структуру дефектів кристала, але й впливати на її формування. Застосування поля УЗ-деформації при вирощуванні твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ із розплаву дозволило отримати кристали з монотонним розподілом компонентів по злитку (Зданович и др., 1977). При вирощуванні твердого розчину $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ за методом Чохральського в присутності УЗ-навантаження був отриманий монокристал, товщина якого збільшувалася із збільшенням потужності УЗ-коливань, тоді як при вирощуванні без УЗ навантаження отриманий кристал мав домени та коміркову структуру (Tsuruta et al., 1992). Концентрація носіїв заряду та термо-ЕРС були більшими в кристалах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, вирощених в УЗ полі (Kozhemyakin et al., 2007). Був встановлений також вплив ультразвуку на якість монокристалів InSb , GaAs та Bi-Sb , вирощених модифікованим методом Чохральського (Kozhemyakin, 2007).

Заслуговують на увагу дослідження впливу УЗ- обробок на транспортні властивості поліклісталічного кремнія (полі-Si) сонячного класу (Ostapenko & Bell, 1995). Довжина дифузії неосновних носіїв L є критичним параметром, який визначає якість полі-Si та залежить від концентрації домішок (Fe, Cu, Cr), розчинених у кристалі. Обробка ультразвуком протягом 30 хв на частоті $f_{\text{УЗ}} = 80$ кГц (УЗ- деформації $\varepsilon_{\text{УЗ}} = 10^{-6}$) приводила до збільшення дифузійної довжини в 2,7 рази. Подібні результати були отримані в результаті УЗО Cz-Si ($f_{\text{УЗ}} = 0,8-5,5$ МГц) (Olikh and Ostrovskii, 2002), див.

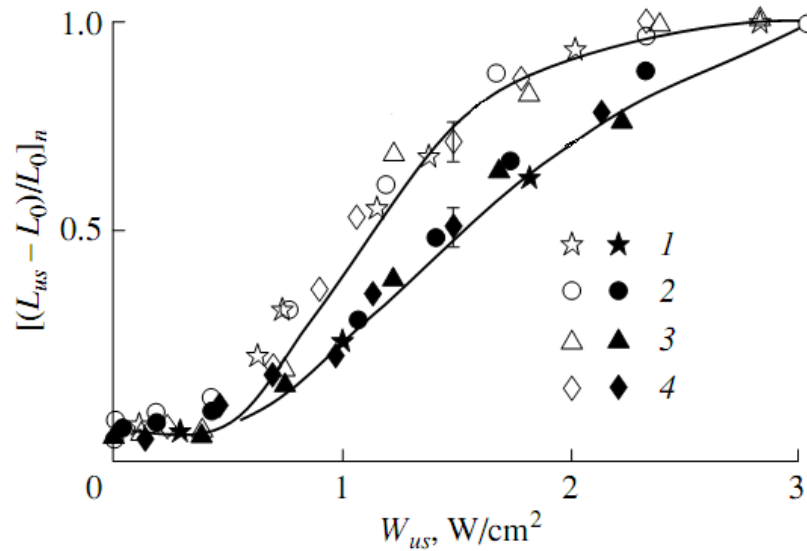


Рисунок 1.5 Залежність довжини дифузії неосновних носіїв від інтенсивності ультразвуку в пластинах Cz-Si : (1–3) – $f_{uz} = 0,78$ МГц, (4) – $f_{uz} = 1,8$ МГц. (Olikh & Ostrovskii, 2002)

Рис. 1.5. На додаток до попередніх досліджень було встановлено, що ефект стимульованого ультразвуком збільшення довжини дифузії L характеризується порогом при $W_{uz} \approx 0,5$ Вт/см² та насиченням при більш високих інтенсивностях (> 2 Вт/см²). Більш того, спостерігається виражений гістерезис цієї величини. Отримані експериментальні дані були пояснені на основі моделі бістабільних акустоактивних центрів рекомбінації, таких як пари Cr – В, Fe – В або Fe – Al . Детально ця модель обговорювалася в огляді (Ostapenko et al., 2002). Ультразвукова обробка (режим КГц частот) впливає не тільки на транспортні властивості кремнію, але й на світловипромінюючі (El-Bahar et al., 2003; Stolyarova et al., 2002) та механічні (Островский та ін., 2000). Так довготривала УЗО пористого Si уповільнює процес старіння та підвищує інтенсивність фотолюмінесценції у 2–3 рази (див. [Рис. 1.6](#)). Утворення вакансійних кластерів або комплексів точкових дефектів у приповерхневому шарі бездислокаційного кремнію під дією УЗ- коливань мегагерцового діапазону приводить до зміцнення поверхні цього матеріалу.

Чутливими до впливу ультразвуку виявилися структури на основі напівпровідників A_3B_5 . Деградаційні та релаксаційні процеси при УЗ навантаженні в GaP світлодіодах представлені в роботах (Гонтарук и др., 1998; Tartachnyk et al., 1999; Gontaruk et al., 2003). Було показано, що за допомогою ультразвуку можна відновлювати яскравість випромінювання й форму спектра деградованих p - n структур та частково компенсувати деструктивний вплив радіації на світлодіоди. Світловипромінюючі властивості опромінених світлодіодів на основі $GaAs_{1-x}P_x$ вивчалися в роботах (Konoreva et al., 2016; Konoreva et al., 2017). Ультразвукова обробка діодних структур з бар'єром Шотткі на основі GaAs (Ермолович и др., 1997)

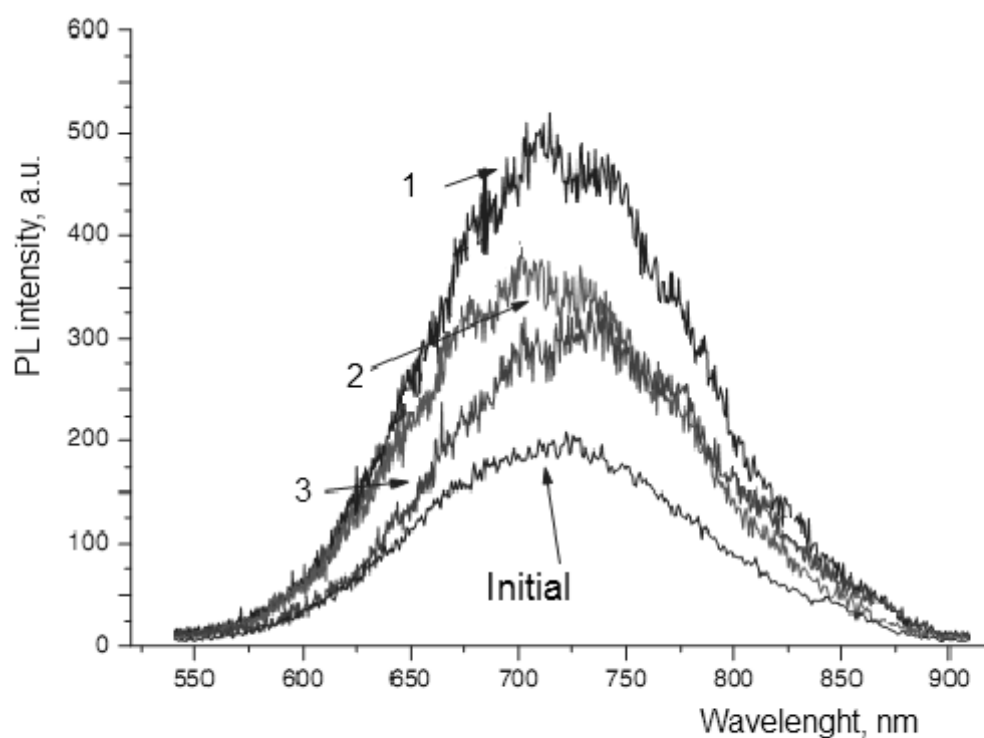


Рисунок 1.6 Фотолюмінесценція пористого кремнію після УЗО різної тривалості. Оптимальний час обробки відповідає кривій 1 ($t = 10$ хвилин). Більш тривалі обробки: крива 2 ($t = 40$ хвилин) та крива 3 ($t = 160$ хвилин) приводять до гасіння люмінесценції. (El-Bahar et al., 2003)

приводить до просторового та хімічного упорядкування приконтактних ділянок. Тобто, УЗ вплив є достатньо ефективним способом покращення робочих характеристик функціональних матеріалів напівпровідникової електроніки.

На підтвердження приведемо результати дослідження АС відновлення характеристик діодів Шотткі на основі γ -опроміненого Si (Gorb et al., 2010; Podolian et al., 2012). УЗО γ -опроміненних (доза варіюється від 5×10^6 рад до 5×10^7 рад) структур зменшує кількість локалізованих станів у робочій зоні електронного пристрою шляхом АС активації дифузії точкових дефектів. До 30% величини струму діодів Шотткі та час життя вільних носіїв, що погіршуються опроміненням, можуть бути відновлені в полі напружень ультразвуку. Акустично стимульоване відновлення фотоелектричних параметрів кремнієвих сонячних елементів, деградованих під дією γ -випромінювання ^{60}Co , описано в роботі (Guseynov et al., 2007). Дослідження динамічного впливу УЗ навантаження на параметри кремнієвих діодів Шотткі Al-n-p⁺-Si (при кімнатній температурі) та Mo/ n-p⁺-Si (в діапазоні частот 8-28 МГц, при 130-330K) виявило оборотні зміни висоти бар'єру та зворотнього струму (Olikh & Voytenko, 2016).

В той же час, дослідження впливу УЗ- навантаження на параметри монокристалічних кремнієвих сонячних елементів в діапазоні температур (290÷340)K виявило оборотну акусто-індуковану деградацію фотоелектричних властивостей, зумовлену зменшенням часу життя носіїв заряду в акустичному полі (Olikh, 2018).

Необхідно зауважити, що УЗ- обробки ефективно поєднуються не тільки з радіаційним опроміненням, але й з такою технологічною операцією, як іонна імплантація. Так, УЗО під час імплантації кремнію в оксид SiO₂ стимулює утворення нанокластерів Si з виразно більш різкою межею розділу в системі nc-Si/SiO₂ (Romanyuk et al., 2010). В результаті *In-situ* УЗ навантаження ($f_{\text{УЗ}} = (5 \div 9)$ МГц та $W_{\text{US}} = 1$ Вт см⁻²) при імплантації термічно

вирощеного SiO_2 іонами металів (Ag^+ та Cu) відбувається зниження порогу преципітації домішок та збільшення розміру преципітатів при пост-імплантаційному відпалі. Зразки SiO_2 імплантували іонами Ag^+ 40 кеВ, доза $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (Romanyuk et al., 2006) та іони Cu 50 кеВ, доза $(1-5) \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (Romanyuk et al., 2007). Фізичний механізм цього ефекту пояснюється просторовим перерозподілом точкових дефектів та накопиченням вакансій в області преципітації.

Чутливими до дії ультразвуку виявилися кремнієві $p+-n$ структури ($f_{\text{уз}} = (6 \div 14) \text{ МГц}$ and $W_{\text{уз}} = (0,2 \div 0,5) \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$), отримані методом іонної імплантації (див. Рис.1.7) та $\text{Si } p-n$ переходи ($f_{\text{уз}} = 2,4 \text{ МГц}$ та $W_{\text{уз}} = 1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$), які випромінювали світло при кімнатній температурі (Davletova & Zh. Karazhanov, 2008, 2009).

Отже, при умові добре підібраних режимів, застосування ультразвуку може стати складовою частиною технології обробки напівпровідникових.

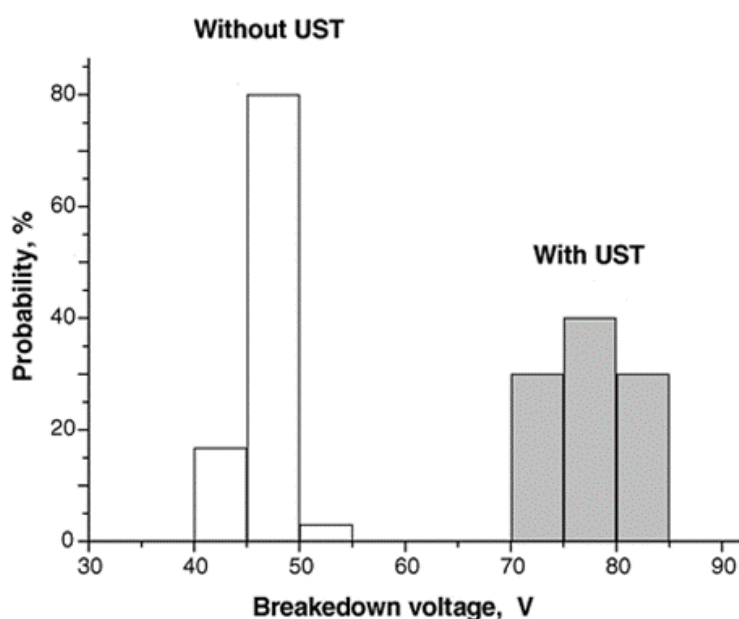


Рисунок 1.7 – Розподіл напруги пробою (U_{bd}) легованих бором $\text{Si } p+-n$ переходів, створених іонною імплантацією, доповненою УЗ навантаженням (Melnik et al., 2005).

кристалів та структур (на їх основі одночасно з температурою, лазерним випроміненням, електричними полями та іншими факторами зовнішньої дії. Далі будуть описані декілько запатентованих підходів до застосування ультразвуку в напівпровідниковій технології

1.4 Приклади іноваційних розробок застосування ультразвуку в напівпровідниковій технології.

Перший винахід стосується розробки УЗ методу підсилення процесу гідрування та покращення електричних властивостей тонких плівок полікристалічного кремнію, вирощених на скляних підкладках (Ostapenko, 1999). Досягнуто АС зниження поверхневого опору (див. Рис. 1.8 (а)) та покращення електричної однорідності експериментальних зразків (див. Рис. 1.8 (б)).

Маяпінг просторово розділеної фотолюмінесценції та контактної різниці потенціалів підтвердили, що УЗ ефект пов'язаний із впливом на границі зерен. Дослідження гідрогенізованих полікремнієвих тонкопліткових транзисторів продемонстрували зменшення струму витоку на порядок величини і зсув порогової напруги після ультразвукових обробок. Наступний винахід відноситься до використання УЗ методик для виготовлення легованих іонною імплантацією напівпровідникових шарів (Krueger et al., 2002). Відповідно до Національної технологічної дорожньої карти для напівпровідників, для створення якісних інтегральних схем (ICs) глибина *p-n* переходів повинна знаходитися в межах між 10 і 30 нм. Для таких неглибоких переходів необхідне зниження енергій імплантації під час іонного легування та зменшення температурних режимів при відпалі. Крім того, бажана глибина проникнення сильно залежить від так званої посиленої перехідної дифузії (transient enhanced diffusion, TED) під впливом незбалансованих точкових дефектів, які можуть утворюватися в процесі імплантації.

Винахід (Krueger et al., 2002) забезпечує придушення процесу TED

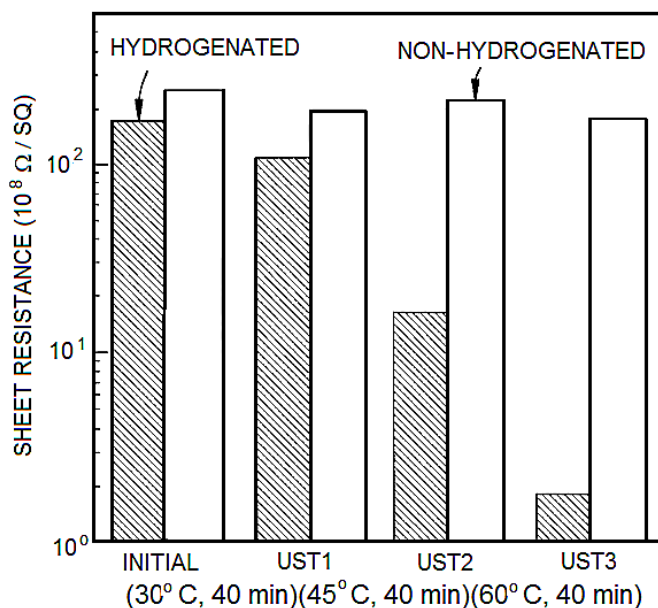


Рисунок 1.8 (а) - Вплив ультразвуку на поверхневий опір гідрогенізованого та не гідрогенізованого зразка полікристалічного кремнію. Гідрогенізований зразок демонструє зниження поверхневого опору на два порядки величини після УЗО (Ostapenko, 1999).

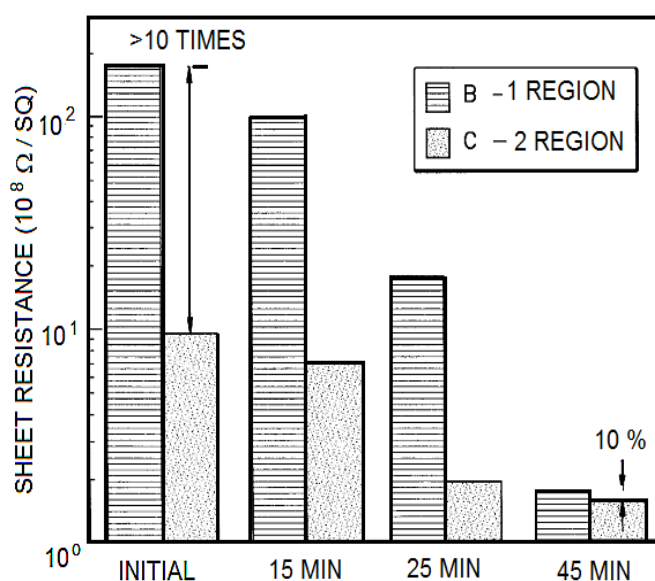


Рисунок 1.8 (б) - Покращення однорідності опору гідрогенізованих шарів полікристалічного Si при збільшенні часу УЗО. (Ostapenko, 1999)

шляхом піддавання напівпровідникового кристала в процесі імплантації впливу УЗ коливань при потужності від 50 Вт/м^2 до 10^4 Вт/м^2 в діапазоні частот від $0,01 \text{ МГц}$ і 100 МГц . В результаті відбувається зміна глибини та поперечного розподілу легуючих домішок. Вплив УЗ обробки проявлявся у збільшенні напруги пробою та зменшенні струмів витоку p^-n та $n^+ - p$ переходів. Це вказує на те, що використання таких процесів може бути

корисним для виготовлення високопродуктивних напівпровідникових приладів та ІС.

Винахід (Ramarra, 2011) пропонує застосовувати енергію ультразвуку під час імплантації іонів (або під час подальшого відпалу) для розщеплення підкладок. Шар мікробульбашок створюється в напівпровідниковій підкладці шляхом імплантації іонів (He або H_2). В результаті УЗО маленькі бульбашки об'єднуються, в підкладці утворюються порожнечі, які дозволяють розшарувати підкладку на більш тонкі шари.

Необхідно вказати на деякі патенти, пов'язані з застосуванням ультразвуку в процесі росту (Breitenstein & Franke, 2003; Han-Chung Lai, 2000). Було запропоновано вводити УЗ енергію (кГц) в процесі затвердіння розплаву для гомогенізації та зменшення густини дислокацій. УЗ вплив (~ 70 кГц) на пластину під час ростового процесу CVD (або PVD) дозволяє осідати більш однорідним шарам без порожнин (Han-Chung Lai, 2000). Усунення стратів в монокристалах $Ga_xIn_{1-x}Sb$ було досягнуто за допомогою високочастотної (1 МГц) обробки ультразвуком *in situ* (Kozhemyakin et al., 2007). В той же час було встановлено, що УЗО (кГц) розплаву призводить до утворення пустот у кристалі, пов'язаних з ефектом кавітації (Kumagawa et al., 1994).

1.5 Практичне застосування поверхневих акустичних хвиль.

Традиційні методи введення акустичних коливань у напівпровідникові пластини використовують шари рідини, які, по-перше, забруднюють технологію, а по-друге, нетехнологічні для використання в промисловому виробництві. Але існує ще одна можливість впливати та управляти властивостями напівпровідникового пристрою - за допомогою п'єзоелектричних полів, що індукують поверхневі акустичні хвилі (ПАХ) при розповсюдженні в гетероструктурах на основі полярних напівпровідників. Використання п'єзоелектричного гармонічного потенціалу для управління

транспорт і рекомбінацією носіїв заряду в низькорозмірних гетероструктурах, дозволяє підвищити ефективність наявних оптоелектронних та наноелектронних приладів, а також створювати нові.

Зокрема, поверхневі акустичні хвилі (з частотою вище 100 МГц і довжиною хвилі нижче 30 мкм) забезпечують створення динамічної одно- або двовимірної поперечної модуляції зонної структури квантоворозмірних систем III-V, що дозволяє динамічно керувати такими властивостями матеріалів, як поляризаційна анізотропія спектрів фотолюмінесценції внаслідок індукованого деформацією смугового змішування (Santos et al., 2004), іонізація фотогенерованих екситонів (Rocke et al., 1998), транспорт носіїв (Kurylyuk and Korotchenkov, 2009), створює можливість спінової маніпуляції (Couto et al., 2007). Останні досягнення та перспективи в галузі АС випромінювання світла в шаруватих напівпровідниках розглянуто в (Korotchenkov et al., 2002).

Група фізики напівпровідників з лабораторії Кавендіш (Великобританія) показала, що імпульс ПАХ може використовуватися для перенесення окремого електрона з однієї ізольованої квантової точки в іншу (McNeil et al., 2011). Основна ідея експерименту показана і описана на [Рис. 1.9](#). Одиничний електрон можна захопити в мінімумі поверхневої акустичної хвилі і перенести з однієї квантової точки в іншу, незайняту точку вздовж довгого порожнього каналу. Напрямок переносу можна змінити, і той самий електрон рухатиметься вперед-назад більше шістдесяти разів - сукупна відстань 0,25 мм. Така передача на мікросхемі розширює зв'язок між квантовими точками до діапазону, який може дозволити інтеграцію дискретних компонентів та пристроїв для обробки квантової інформації. Як вважають дослідники, це може бути корисно для передачі інформації між квантовим процесором та його пам'яттю або між частинами того самого процесора, використовуючи spin електрона як кубіт.

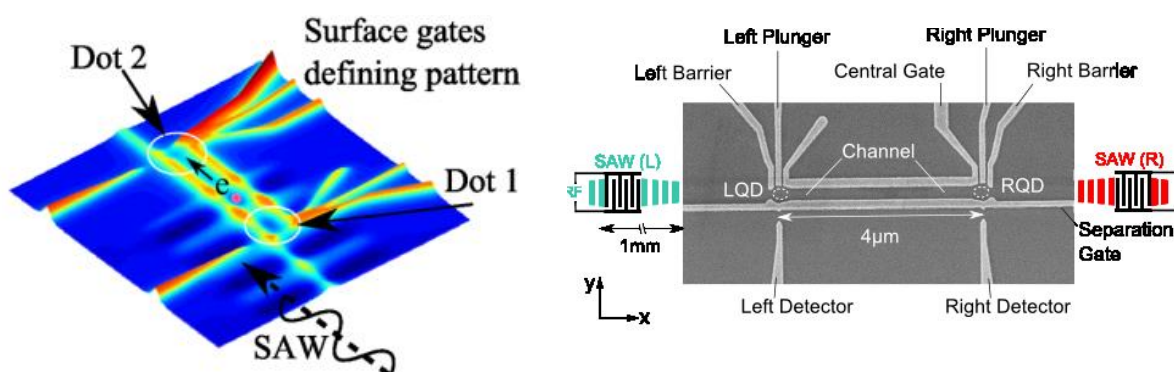


Рисунок 1.9 – ПАХ-керований перенос електрона між віддаленими квантовими точками: (а) – «пінг-понг» електроном між квантовими точками за допомогою ПАХ; (б) - Скануюча електронна мікрофотографія пристрою. (<https://www.sp.phy.cam.ac.uk/research/surface-acoustic-waves-saws>)

Пристрої на основі ПАХ використовуються в електронних компонентах для забезпечення ряду функцій, включаючи лінії затримки, фільтри, корелятори, перетворювачі постійного струму тощо. Пристрої ПАХ можна успішно використовувати як біосенсиори в системах розпізнавання біомолекул (див., наприклад, (Fua, et al., 2010)). Дуже цікавий винахід представлений в (Jefferson et al., 2012), пов'язаний з утворенням та маніпулюванням повністю спін-заплутаними електронами за допомогою апарату, що містить статичну квантову точку, розташовану частиною вздовж квантового дроту, пристрій для генерації електростатичної хвилі, що поширюється вздовж квантового дроту, та пристрій для регулювання електростатичного потенціалу квантової точки. Засобом для створення електростатичної хвилі може бути перетворювач ПАХ, виконаний з можливістю генерування ПАХ, що поширюється вздовж квантового дроту.

1.6 Застосування ультразвуку в умовах кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику.

Характер взаємодії між акустичними хвилями та напівпровідниками дозволяє маніпулювати кристалічними полями для стабільного вдосконалення електронних пристроїв, а також для розробки нових. В той же час, ресурс застосування ультразвуку цим контекстом не обмежений. Далі ми зосередимо нашу дискусію на таких технологічних процесах, як очищення та сонохімічний синтез, які базуються на основі явища кавітації, за допомогою якого також можливо формувати властивості напівпровідників та створювати нові композитні структури.

1.6.1 Ультразвукова очистка

Явище кавітації має пороговий характер і полягає в утворенні, зростанні та руйнуванні бульбашок у рідині. Для активації кавітації акустичні хвилі повинні мати достатню амплітуду, щоб подолати сили молекулярного зв'язку в рідині. Відбувається кумуляція акустичної енергії в рідкому середовищі-посереднику. Фаза завершення кавітації - імплізія, дуже локалізована і супроводжується екстремальними проявами (температурою до 5000 К і тиском до 1000 бар (Bang and Suslick, 2010), які призводять до хімічного ефекту ультразвуку, але можуть бути використані і для очистки поверхні твердого тіла.

Явище кавітації має суттєві особливості поблизу твердої поверхні. Чисельні теоретичні та експериментальні дослідження стверджують, що загальним фізичним механізмом, відповідальним за ефект кавітації поблизу твердої поверхні, є утворення і дія мікроструменів. Імплізія кавітаційної бульбашки відбувається асиметрично з викидом в бік поверхні мікроструменя, швидкість якого сягає декількох сотень м/с. Мікрострумені, а також ударні хвилі, які також збуджуються при схлопуванні бульбашок, здатні видаляти частинки з поверхні, таким чином локально очищаючи її. Саме на цих явищах базується ультразвукова очистка.

Перш за все, оскільки кількість кавітаційних бульбашок прямо, а

середній розмір порожнин обернено пропорційні частоті ультразвуку, саме регулювання частоти дозволяє регулювати інтенсивність очищення. Більш низька частота ($20\div 40$ кГц) підходить для важких та грубих забруднень, тоді як частоти від 60 до 80 кГц рекомендуються для делікатних поверхонь, а УЗО від $190\div 500$ кГц - для надтонкого очищення напівпровідникових пластин (Kanegsberg and Kanegsberg, 2001). Для запобігання руйнівних наслідків кавітації застосовується очищення при частотах в МГц діапазоні - від 500 до 2000 кГц (див. Рис. 1.10). Таке очищення істотно мінімізує ерозію та пошкодження поверхні, що очищається.

Підсумовуючи, слід зазначити величезну кількість патентів, що стосуються обладнання та процесу ультразвукового очищення. Іноваційні розробки в області УЗ-очистки пропонують уникати утворення стоячих хвиль, застосовувати багаточастотні режими, імпульсні режими, тощо. Деякі з цих розробок обговорюються в огляді (Savkina, 2013). Тобто, явище УЗ-кавітації сьогодні позитивно сприймається промисловістю як екологічний, економічно ефективний та безпечний метод очищення.

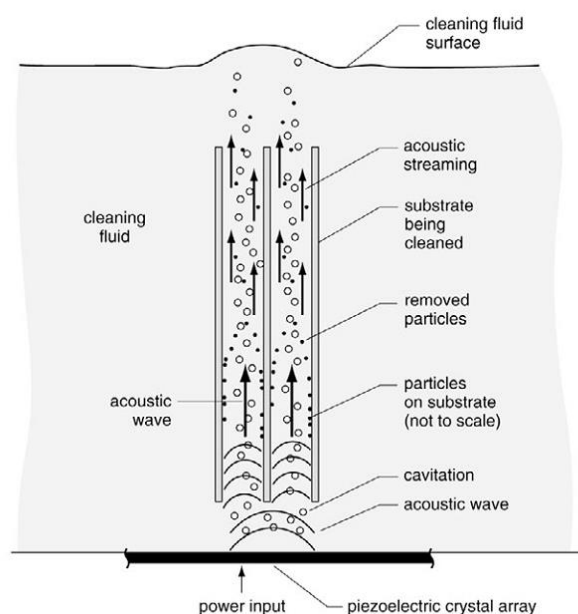


Рисунок 1.10 – Ілюстрація схеми УЗ-очистки при мегагерцовому діапазоні застосованого ультразвуку. Поверхню пластин очищає потік кавітуючих бульбашок. (Beck, 2001).

1.6.2 Сонохімічний синтез та ультразвукове розпилення

З перших дослідів В. Річардса і А. Луміса (1927 рік) по виділенню молекулярного йоду з розчину йодиду калію, ультразвук застосовують для ініціювання хімічних реакцій з високим енергетичним порогом в рідкому прекурсорі – переважно водному розчині. При цьому хімічна дія ультразвуку є непрямою і базується на утворенні вільних радикалів під час сонолізу води: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot$, які можуть рекомбінувати за схемами $\text{H}^\cdot + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}_2$, $\text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot$. При схлопуванні кавітаційної бульбашки у робочому розчині з'являються окисники та відновники, які активно реагують з його компонентами, і таким чином реалізують хімічну дію ультразвуку.

Досягнення в області *сонохімічного синтезу* (СХС) наночасток, поруватих та наноструктурованих матеріалів обумовлені можливістю прискорення або ініціювання альтернативного ходу хімічних реакцій в присутності ультразвуку, застосування менш агресивних умов та зменшення кількості стадій синтезу в порівнянні зі звичайними методами. Практичне вирішення цих задач дозволило успішно синтезувати напівпровідникові халькогеніди групи II-VI (CdS, ZnS, PbS, CdSe, ZnSe, PbSe) та оксиди металів з напівпровідниковими властивостями (TiO_2 , NiO, CuO, Mn_3O_4) (Xu et al., 2013). Причиною їх популярності є важливість для нелінійної оптики, оптоелектроніки, для таких технологічних застосувань, як фотоелектричні перетворювачі, біологічні мітки та електрохімічні комірки. Типовий сонохімічний синтез напівпровідників II-VI включає в себе опромінення водного розчину солі металу та джерела халькогенідів (Bang & Suslick 2010).

На [Рис.1.11 \(а\)](#) приведений типовий вигляд сонохімічного реактора та електронні фотографії напівпровідникових наноструктур різної форми [\(б-е\)](#) (взято з огляду (Savkina, 2013)). Встановлено, що форма наноструктур залежить від тривалості УЗ навантаження та відновлювального агенту.

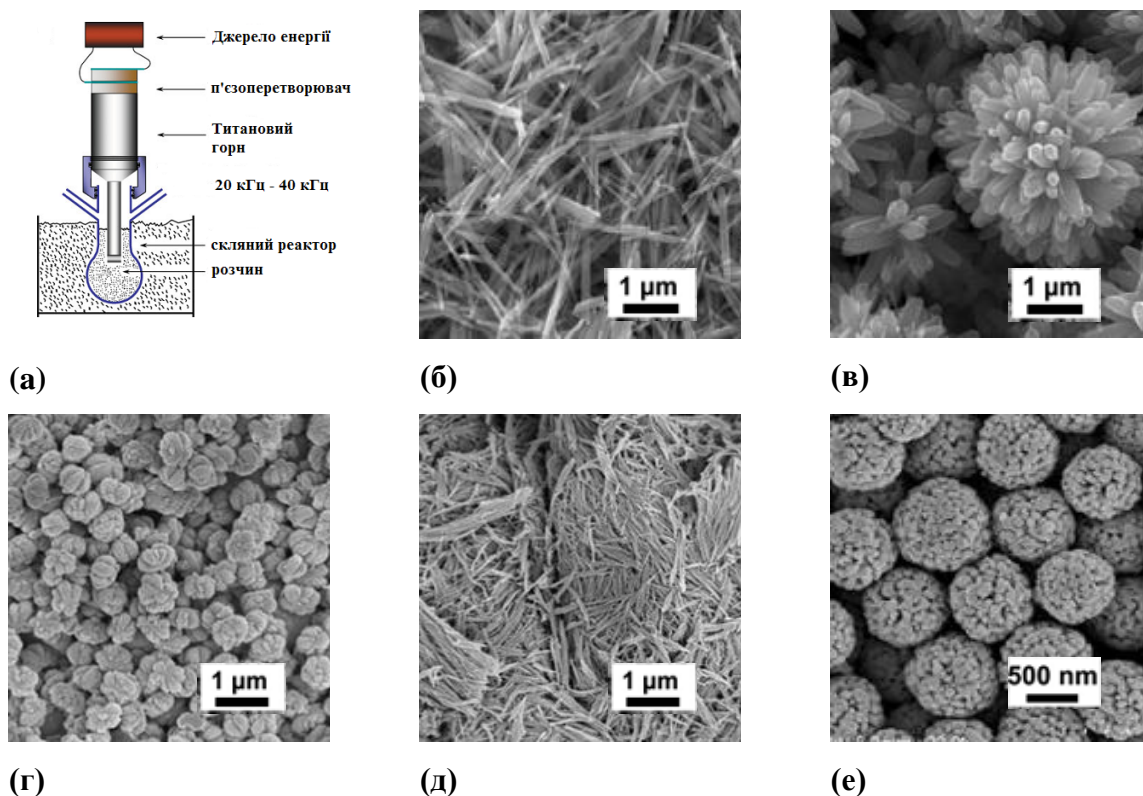


Рисунок 1.11 (а) - типовий вигляд сонохімічного реактору; (б) - ZnO наностовбчики та (в) – квіткоподібні ZnO наноструктури (Zak et al., 2013); (г) – CuO наноструктури, відновлювальний агент – мочеви́на та (д) – CuO наноструктури, відновлювальний агент – NaOH (Anandan et al., 2012); (е) – поруваті сфери Cu_2O , відновлювальний агент - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. (Lang Xu et al., 2009)

Наприклад, нано-стовбчики ZnO діаметром 50 нм утворюються після 15-хвилинної обробки, тоді як підвищення часу до 30 хвилин приводить до утворення квіткоподібних наноструктур (див. Рис. 1.11(б), (в)). З іншого боку, заміна відновлювального агента впливає на морфологію продуктів сонохімічної реакції, що добре видно при порівнянні наноструктур CuO з Рис.1.11 (г), (д) та (е).

Слід зробити зауваження щодо безперечних переваг СХС, як методу створення наноструктурованих матеріалів. Десятикратне пришвидшення росту (500 нм/годину) нано-стовбчиків ZnO зафіксовано в умовах СХС у

порівнянні з гідротермальним способом. Застосування методу СХС дозволяє збільшити площу поверхні та однорідність розподілу наночастинок за розмірами, а також покращити чистоту фази. Наприклад, наночастки двоокису титану TiO_2 , що отримані за методом СХС, характеризуються підвищеною фотокаталітичною активністю у порівнянні з комерційним матеріалом, що пов'язано з гіршим ступенем кристалічності останнього. Переваги методу СХС дозволяють отримати квантоворозмірні напівпровідникові структури типу ядро-оболонка (наприклад, CdSe/ZnS (Xu et al., 2013)) з квантовою ефективністю випромінювання на рівні 50-60 % та низькою дисперсністю $\sim 10\%$. Ультразвукова обробка дозволяє підвищити дезагрегацію квантових точок в системі ядро-оболонка, що, в свою чергу, спричинює більш однорідний ріст оболонки (Novichkov et al., 2011). Необхідно також зауважити, що світловипромінюючі квантові точки на основі халькогенідів кадмію (CdS , CdSe , CdTe) з квантовою ефективністю на рівні 40 % успішно отримують методом ультразвукового аерозольного піролізу (Xu et al., 2013), який на відміну від прямого сонохімічного синтезу працює в умовах високочастотного (МГц) УЗ збудження низької інтенсивності (~ 1 бар).

Переваги методу СХС над звичайними методами синтезу наночастинок металів та сплавів, наприклад, Au , Co , Fe , Ni , Ag , Pd , Au/Pd , Fe/Co (див. Gedanken 2004, Shchukin 2010), а також оксидів металів таких як TiO_2 , ZnO , CeO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , In_2O_3 , ZnFe_2O_4 , PbWO_4 , BiPO_4 та ZnAl_2O_4 , визнані багатьма дослідницькими групами (див. Bang & Suslic 2010).

Сонохімічний синтез - це прямий метод, заснований на первинних сонохімічних реакціях всередині кавітаційних порожнин та вторинному хімічному ефекті УЗ, коли сонохімічні продукти утворюються всередині кавітаційних порожнин, але потім дифундують в рідину, де і відбувається СХС наноструктурованих матеріалів (Bang та Suslick 2010; Xu et al. 2013).

Якщо метод СХС використовує високоінтенсивний ультразвук з

низькою частотою (кГц), то такий метод, як *ультразвукове розпилення* (наприклад, Hinman і Suslick 2017) використовує частотний діапазон біля 2 МГц і полягає в небулізації прекурсорної речовини для отримання крапель мікронних розмірів, які діють як окремі мікро-розмірні хімічні реактори. Метод УЗ розпилення широко використовується в промисловості для осадження плівок, а також синтезу мікророзмірних порошків металів, металевих сплавів та керамічних матеріалів, оксидів та халькогенідів металів. Необхідно також пригадати такі перспективні особливо для фармацевтичної промисловості методи, як *сонокристалізація* та *сонофрагментація* (Sander et al., 2014).

1.6.3 Структурування поверхні твердого тіла шляхом кавітаційної обробки.

Енергія акустичних коливань, що акумулюється в кавітаційних порожнинах, може бути спрямована не тільки на ініціювання хімічних реакцій в рідкому прекурсорі. Спільна дія факторів, які супроводжують явище акустичної кавітації, дозволяє застосовувати її для структурування поверхні твердого тіла, аж до утворення нової фази. Наприклад, було виявлено ефективне гідратування/дейтерування, а також імплантація іонами N^+ і Ar^+ металевих порошків (Pd, Ag, Ta, Pt, Au), розчинених у звичайній H_2O або важкій D_2O воді, в якій порушувалося явище кавітації (Arata et al., 2002). Комбінація УЗ кавітації з НВЧ опроміненням (2,45 ГГц) ініціює процес осадження алмазоподібної плівки вуглецю на кремнієву підкладку, занурену в n-додекан ($C_{12}H_{26}$) (Nomura et al., 2003). Повідомляють також про успішний сонохімічний синтез мікрокристалів алмазу з суспензії порошкового графіту у $C_nH_mO_x$ (Khachatryan et al., 2008).

1.5.4 Ультразвукові методи створення композитних матеріалів.

Ультразвукова кавітація стала проривним технологічним підходом до хімічного синтезу матеріалів на початку 1980-х. Огляд успіхів останніх двадцяти років в цій галузі представлений в роботах (Gedanken 2004; Suslick and Bang 2010; Xu et al. 2013; Skorb and Möhwald 2016; Hinman and Suslick 2017) і книгах (Manickam and Ashokkumar 2014; Chatel 2017). Ультразвукові методи, основані на явищі кавітації, не обмежуються синтезом лише простих наноструктур, але й придатні для створення сучасних композитних та гібридних систем, останні досягнення досліджень яких представлені в книзі (Khomenkova & Savkina, 2018).

Можна виділити кілька основних напрямків, в яких успіхи СХС безперечні. Це осадження наночастинок на поверхні, включаючи мезопоруватий матеріал, виготовлення структур ядро/оболонка (core/shell), формування гібридних нанокомпозитів на основі полімерів, тощо.

Розглянемо приклад СХС структури типу ядро-оболонка для біомедичного застосування - $\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$ та $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (Suh et al. 2006). Після травлення, внутрішнє силікатне ядро зникає і залишається лише поруватий сферичний корпус TiO_2 . Такі TiO_2 мікросфери, завантажені лікарським засобом проти хвороби Альцгеймера, показали видатну здатність селективно доставляти препарат до цитозолі (рідкого вмісту клітини), а не до клітинного ядра. Поруватий MoS_2 є надзвичайно активним каталізатором реакції гідродесульфуризації у порівнянні з непоруватим.

На [Рис.1.12](#) показані електронні зображення нанокомпозиту $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}_3$ з фотокаталітичними властивостями (Zinatloo-Ajabshir et al., 2017). Продемонстрована роль тривалості УЗ навантаження та її вплив на розміри зерна та форму структури $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}_3$. Ідеальний час синтезу дуже однорідних сферичних $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}_3$ нанокомпозитів малого розміру - 10 хв.

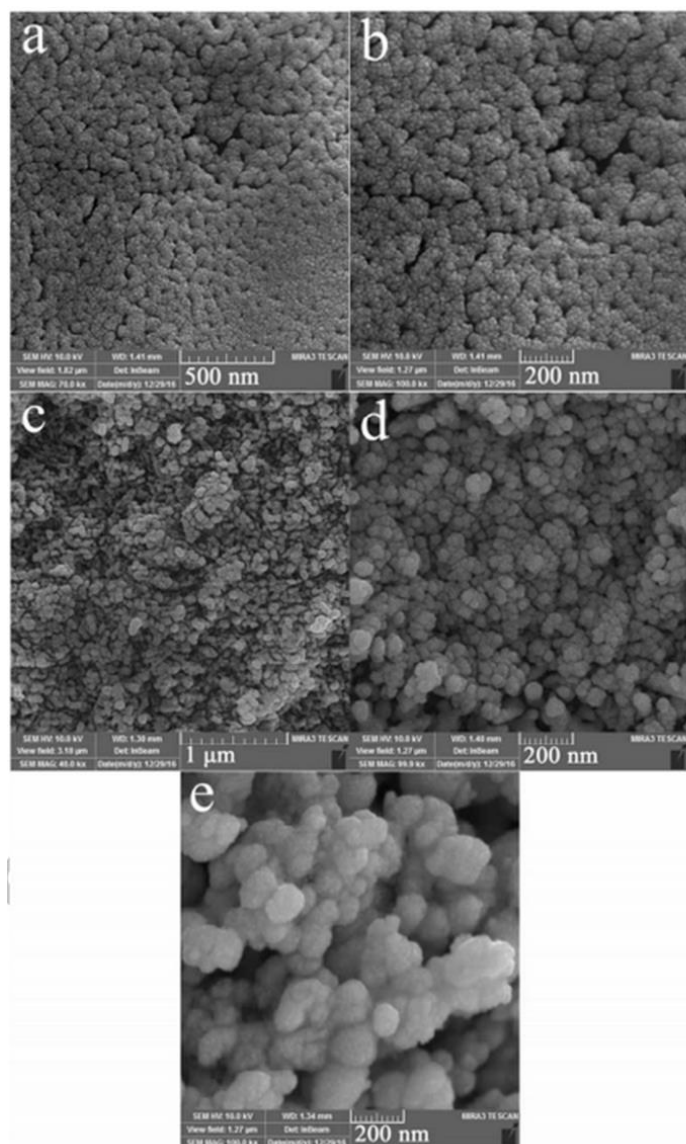


Рисунок 1.12 - FESEM зображення нанокompозиту $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2\text{O}_3$, отриманого методом СХС при (а і b) 10 і (с і d) 15 хв обробці та (е) без ультразвукової обробки. (Zinatloo-Ajabshir et al., 2017).

Змінюючи час УЗ впливу від 10 до 15 хвилин, завдяки процесу визрівання Оствальда утворюються менш однорідні наноскупчення з більшим розміром зерен. Крім того, зразки $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2\text{O}_3$, отримані шляхом перемішування без ультразвуку, демонструють сильно агломеровані мікроструктури (Рис.1.12 (е)).

Важливим напрямком інженерії комплексних структур за допомогою ультразвуку є синтез гібридних полімерних матричних композитів, головною перевагою якого є стимульований ультразвуком процес полімеризації. У порівнянні з традиційною полімеризацією, сонохімічна активація цього

процесу пропонує такі переваги, як низька температура реакції, швидкість полімеризації і більш висока молекулярна маса полімерів. З іншого боку, тривала дія ультразвуку призводить до деградації полімерних ланцюгів та зменшення їх молекулярної маси (Poinot et al., 2013), що ефективно застосовують для розриву полімерних ланцюгів з високою молекулярною масою, особливо таких полісахаридів, як ксантанова та гуарова камедь.

Останнім часом значна увага приділяється полімерно-матричним композитам, що містять неорганічні наповнювачі. Контроль нанорозмірної дисперсії наповнювача є одним з важливих моментів, який може бути досягнутий методами УЗ модифікації. Ефективним є застосування в якості наповнювача металевих наночасток для потреб біомедицини як компонентів саморегуляції та в біоміметричних системах, а також у автомобільній та авіаційній промисловості в системах демпфірування шуму або вібрації (Skorb і Möhwald 2016).

Окремо необхідно сказати про вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Вмонтовані в полімерну матрицю, ВНТ можуть використовуватися як деформаційні сенсори та газочутливі детектори (Zhang et al., 2009). Ультразвукове виготовлення структури ядро/оболонка з нанесенням ВНТ-покриття дозволяє одержати складні провідні нанокомпозити гібридного типу (carboxylic acid functionalized multi-walled CNT adsorbed onto PMMA microspheres (Zhang et al., 2009)) або магнітні нанокомпозитні структури (Карбоніл заліза/CNT (Fang and Choi 2008)).

Особливості та результати СХС композитних та гібридних матеріалів, систематизовані на основі огляду літературних джерел за період 2017-2018 років, представлені в [Таблиці 1.1](#) з огляду (Savkina, 2018). [Таблиця 1.1](#) демонструє, що існує чотири основні напрямки розвитку сонохімічного підходу до виготовлення нових композитних/гібридних матеріалів:

- ✓ СХС нанокомпозитних структур на основі простих та змішаних оксидів металів;

- ✓ СХС нанокompозитів на основі вуглецю (наприклад, графен, оксид графена та вуглецеві нанотрубки);
- ✓ формування гібридних наноструктур на основі полімерів;
- ✓ складні структури на основі металоорганічних каркасів.

Вдосконалення процесу синтезу наноструктурованих простих та змішаних оксидів металів торкнулося високоактивних мезопоруватих TiO_2 , CeO_2 , термостійкого ZrO_2 , мезопоруватого MnO_2 , які застосовують як каталізатори або матеріали для зберігання енергії, змішаних оксидів металів з загальною формулою ABX_3 (перовскит LaNiO_3 з високою каталітичною активністю і нанопоруваті прутки NiTiO_3 , нанокристалічні структури $\text{BaZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$, CoTiO_3 для літій-іонних батарей, магнітних рекодерів та каталізаторів). Метод СХС дозволяє синтез нанокompозитів на основі оксидів з морфологією ядро/оболонка, які перевершують структури отримані традиційними методами за формою та розміром, рівнем фотокаталітичної активності (Valange et al., 2018).

Швидкий розвиток графенової технології, а також способів приготування графенових (G) матеріалів, таких як високоочищений оксид графена (hrGO), значно розширили спектр можливостей для отримання неорганічних нанокompозитів на основі карбону. Архітектура композитних матеріалів на основі графена може бути класифікована таким чином (Khan et al. 2015):

- графеновий шар утворює безперервну фазу і виступає підкладкою для підтримки іншого компонента, який, як правило, складається з неорганічних наночастинок (наприклад, металів, оксидів металів або ВНТ), а також полімерних наноструктур;
- графенові шари виступають в ролі нанопаповнювачів, вбудованих у суцільну матрицю іншого компонента.

Приклади таких нанокompозитів, отриманих методом СХС, наведені в

Таблиця 1.1 Основні тенденції в галузі створення багатфункціональних композиційних та гібридних структур за допомогою сонохімічного синтезу та суміжних УЗ методів

Тип матеріалу	Композитна/гібрид на структура	Метод	Область застосування	Посилання
Прості оксиди металів (TiO ₂ , CeO ₂ , ZrO ₂ , MnO ₂ , Mn ₃ O ₄ , Cu ₂ O, та ін.)	CeO ₂ /NiO, CeO ₂ /ZnO	CXC	Фотокаталітична активність	Farghali et al., 2017; Shah et al., 2017
	Nd ₂ O ₃ /SiO ₂	CXC	Розкладання забруднювача метилового фіолетового при УФ - освітленні	Zinatloo-Ajabshir et al., 2018
	Ho ₂ O ₃ -SiO ₂	CXC	Фотокаталітична активність, руйнування забруднювача Метиленовий синій під ультрафіолетовим освітленням	Zinatloo-Ajabshir et al., 2017
	TiO ₂ /NiO	Метод вологого просочення в присутності ультразвука	Фотокаталітична активність	Vinoth et al., 2017
	CuO/Cu ₂ O/Cu	Теросонохімічний синтез	Фотокаталітична активність	Mosleh et al., 2018

	ZnO/ZrO ₂	Золь-гель в присутності ультразвука	Псевдоємнісний матеріал для зберігання енергії	Aghabeygi et al., 2018
	Ba/ α -Bi ₂ O ₃ / γ -Fe ₂ O ₃	УЗ преципітація	Фотокаталітична активність при сонячному освітленні	Ramandi et al., 2017
	Cu/Ni оксидна композитна піна	метал СХС	Псевдоємнісний матеріал для зберігання енергії	Karthik et al., 2017
	Ni-Co/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	УЗ-імпрегнація	Каталітична активність при сухому риформінгу CH ₄	Mahboob et al., 2017
	NiO-Al ₂ O ₃	УЗ преципітація	Сухий реформінг CH ₄	Shamskar et al., 2017
	g-C ₃ N ₄ /Ag/black TiO ₂	СХС	Фотокаталітична деградація забруднювачів та виробництво водню	Jo and Yoo 2018
	Au-Fe ₃ O ₄ наночастинки	СХС	Обробка води	Bagheri et al., 2018
Складні оксиди	Cd ₂ SiO ₄ /Графен	СХС	Накопичення водню	Masjedi-Arani and Salavati-Niasari, 2018

(LaNiO ₃ , NiTiO ₃ , BaZr _y Ti _{1-y} O ₃ , CoTiO ₃ , etc.)	LiFePO ₄ /C	УЗ підсилені струмені з мікроударом	Катодний матеріал	Dong et al., 2017
	Ag ₃ PO ₄ /ректоріт	УЗ преципітація	Фотокаталізатор, видиме світло	Guo et al., 2017
	YbVO ₄ /CuWO ₄	CXC	Фотокаталізатор, видиме світло	Eghbali-Arani et al., 2018
	FeVO ₄ /V ₂ O ₅	CXC	Фотокаталізатор, видиме світло+УФ	Ghiyasiyan-Arani et al., 2017
	Bi ₂ Sn ₂ O ₇ -C ₃ N ₄	УЗ-підсилений дисперсійний метод	Нанопотокаталізатор	Heidari, et al., 2018
Графен, GO- та rGO- композити	Графенові листи, декоровані Ag наночастинками	CXC	Каталітичні властивості та антибактеріальне застосування	Ganguly et al., 2017
	PVAC/GO	УЗ-Мірохвильовий сінергетичний ефект	Визначення іонів ртуті з проб харчових продуктів та вод навколишнього середовища	Song et al., 2018
	Fe ₃ O ₄ @GO/2-PTSC	УЗ-підсилена твердофазна	Відмінні каталітичні показники для виробництва рідкого палива	Keramat and Zare-Dorabei, 2017

екстракція				
	rGO/Fe ₃ O ₄	CXC	Виробництво рідкого палива	Abbas et al., 2018
	Yb ₂ O ₃ /rGO	УЗ ванна	Високоєфективні енергетичні додатки	Naderi et al., 2016
	ZnO порожнисті мікросфери /rGO	CXC	Посилена фотокаталітична деградація органічних забруднювачів	Hanan H. Mohamed. 2017
	Sm ₂ O ₃ /rGO	CXC	Високопродуктивний суперконденсатор	Dezfuli et al., 2017
	Графен-Ce-TiO ₂ та Графен-Fe-TiO ₂	CXC	Застосування при деградації фіолетового барвника	Shende et al., 2018
Композити	PAA-PVI/MWCNTs	CXC	Біосенсори глюкози	Jeon et al. 2017
та гібриди	(P(AAm-co-IA)/MWCNTs	CXC	Суперабсорбуючий гідрогель: набряклість та адсорбційна здатність Pb (II)	Mohammadi Nezhad et al. 2018
на основі карбонови				
х	TiO ₂ /MWCNT	CXC	Виявляє чудові антикорозійні та механічні характеристики	Kumar et al., 2018
нанотрубо				

к (MWCNT)	ероху-CNT	УЗ перемішування	структурно -функціональні матеріали у вологих середовищах	Goyat et al. 2017
	Au, Ag та Pd NPs на функціоналізовани х MWCNT	CXC	видалення органічних барвників	Moghaddari et al. 2018
	rec-PET/MWCNT- BSA		Видалення Pb ²⁺ з води	Mallakpour and Behranvand, 2017
Гібридні структури на основі полімерів	PMMA/Fe ₃ O ₄	Сонохімічне окислення та полімеризація емульсії	Покращені теплові, механічні, електричні та магнітні властивості нанокомпозитів	Poddar et al., 2018
	PVA-PVP/CuO- VB ₁	CXC	Протибактеріальна активність	Mallakpour and Mansourzadeh, 2018
	Fe ₃ O ₄ -гуарова камедь	CXC	Каталітичне відновлення р- нітроаніліну	Balachandramohan et al., 2017
	PET/Fe ₃ O ₄ NPs	CXC	Очищення стічних вод, каталізатори, біомедицина та система доставки ліків та електромагнітні пристрої.	Mallakpour and Javadpour. 2018

	PAI/val-MWCNT	УЗ гомогенізація	Біорозкладні та біоактивні властивості	Mallakpour et al., 2017
	PVA/PVP/ α -MnO ₂ -стеаринова кислота	УЗ перемішування	Поглинання іонів Cd ^{II}	Mallakpour and Motirasoul, 2018
	PVC/Tm-MWCNT	УЗ перемішування	Сенсори та накопичувачі газу	Mallakpour et al., 2017
	Гліцерин пластифікований крохмаль (GPS)/аскорбінова кислота (AA)-MWCNTs	УЗ перемішування	Видалення забруднювача Метиленовий синій з води	Mallakpour and Rashidimoghadam, 2018
MOF Металево-органічні каркаси	Функціоналізовані амідами MOF	СХС	Виявлення нітрофенолу, нітроаніліну та нітробензолу в розчині ацетонітрилу	Gharib et al. 2017
	Ni-MOF/GO	УЗ кульковий млин	Адсорбція Congo red	Zhao et al. 2017
	Функціоналізовані амідами GO-MOF	СХС	Поглинання забруднювача Метиленовий синій в розчинах	Tanhaei et al. 2018

Таблиці 1.1. Графенові композити застосовують для виготовлення біосенсорів, для очищення стічних вод або сорбції газу. Найбільш поширеними застосуваннями нанокompозитів на основі графену та hrGO є зберігання енергії, зондування та каталіз. З огляду на його високу рухливість електронів ($250\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ при кімнатній температурі) та високу питому поверхню, можна очікувати, що графен поліпшить фотокаталітичну продуктивність напівпровідникових фотокаталізаторів, де він виступає в ролі ефективного електронного акцептора для посилення фотоіндукованого переносу заряду та пригнічення рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. В сфері уваги дослідників, які створюють нові матеріали, в тому числі і методом СХС, залишаються вуглецеві нанотрубки та композити та гібриди на основі полімерів. Так, завдяки високій реакційній здатності та великому об'єму мікропор, багат шарові вуглецеві нанотрубки (MWCNTs) є адсорбентом для видалення органічних барвників та важких металів з води. Приклади таких матеріалів, створених методом СХС, наведені на [Рис. 1.13](#).

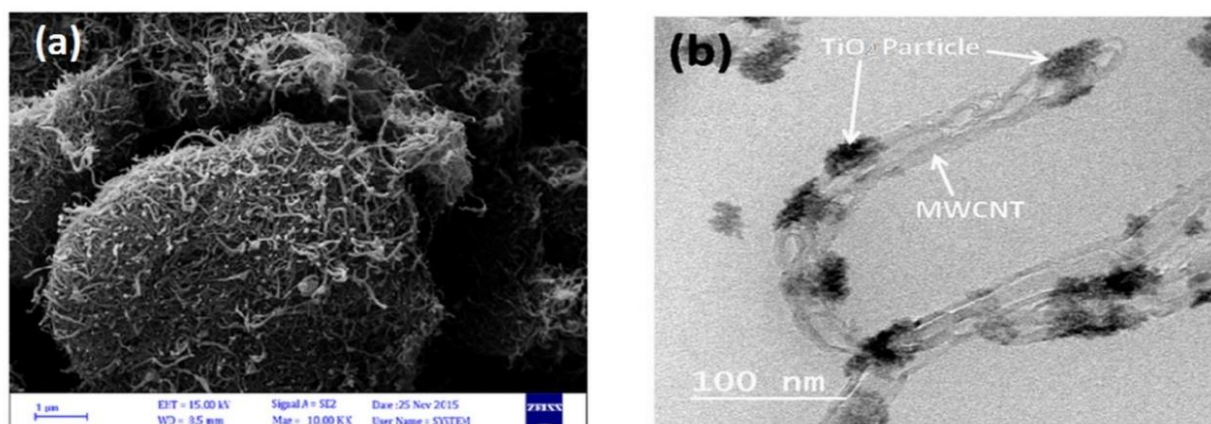


Рисунок 1.13 - (a) Зображення FESEM нанокompозиту MWCNT/Ag та (b) TEM зображення нанокompозиту MWCNT/TiO₂. Адаптовано з (Moghaddari et al., 2018) та з (Kumar et al., 2018).

Стосовно покращення фізичних властивостей полімерних матричних нанокомпозитів. Мікроконвекція та мікротурбулентність, спричинені фізичним впливом ультразвуку при СХС полімерних нанокомпозитів, призводить до рівномірного змішування та значного поліпшення дисперсії нанонаповнювача у полімерній матриці, а також запобігає агломерації полімерних частинок. Наприклад, застосування ультразвуку при синтезі нанокомпозитів РММА/Fe₃O₄ (Poddar et al., 2018) призвело до значно меншого середнього розміру та вузького розподілу частинок Fe₃O₄ у порівнянні з частинками, синтезованими при механічному перемішуванні.

При створенні поруватих координаційних полімерів, які широко відомі як металоорганічні каркаси (МОК) також застосовують ультразвук. Структура металоорганічних каркасів складається з металооксидних кластерів, з'єднаних органічними лінкерами за допомогою сильних ковалентних зв'язків. Ці матеріали мають високий вміст пор, високоорганізовану порувату структуру, високу щільність активних ділянок і високу питому поверхню, що надає багато переваг їх застосуванню у технології очищення води (Kumar et al., 2017). Серед багатьох підходів з використанням водних та неводних середовищ для синтезу МОК (наприклад, гідро- / сольвотермічний, мікрохвильовий, електрохімічний, механіко-хімічний), СХС і сонокрісталізація забезпечують такі переваги як швидка кінетика, висока фазова чистота, низька вартість та комерційно-життєздатні технологічні маршрути.

Наведені в [Таблиці 1.1](#) дані, а також проведений аналіз літературних джерел доводять, що технологія, яка базується на методі сонохімічного синтезу нових, складних матеріалів, успішно справляється з викликами сучасного матеріалознавства та ефективно розв'язує проблеми, які виникають при створенні прикладної бази в багатьох галузях людської діяльності – від екології та біоінженерії до автомобільної та авіаційної промисловості.

1.7 Висновки до Розділу 1.

Отже, в оглядовому розділі дисертації описані основні механізми взаємодії акустичних хвиль ультразвукового діапазону з твердим тілом, розглянуто практичне застосування ультразвукових обробок в ростових та технологічних процесах в напівпровідниковій промисловості та показані його переваги. Ультразвук демонструє селективний і одночасно комплексний характер впливу на тверді тіла, зокрема на напівпровідникові матеріали. На відміну від теплової або світлової енергії, яка рівномірно поглинається в об'ємі твердого тіла, енергія акустичної хвилі в основному поглинається поблизу дефектів кристалічної решітки. В результаті спостерігається цілий клас акустично стимульованих явищ, більшість з яких викликані активною взаємодією акустичних хвиль з протяжними структурними дефектами - дислокаціями. Це питання було розглянуто на прикладі твердих розчинів HgCdTe , які є зручним модельним матеріалом для демонстрації акустодислокаційної взаємодії в твердому тілі.

Взагалі, комплексний характер дії факторів, які супроводжують розповсюдження акустичних хвиль в реальному напівпровідниковому кристалі, на його фононну та електронну підсистеми, а також на систему дефектів робить застосування акустичного навантаження зручним способом моделювання фізичних процесів з можливістю дискретного вибору характеристик фононного потоку. Саме цей фактор і був використаний в роботі для розв'язання завдання створення в структурах на основі твердих розчинів HgCdTe умов для детектування ІЧ- випромінювання без суттєвого охолодження шляхом моделювання процесів переносу носіїв заряду та структурних перетворень в умовах прямого акустичного впливу на гетероструктури HgCdTe на різних підкладах.

Традиційні методи введення ультразвукових коливань в тверде тіло для акустичного контакту та узгодження використовують шари рідини, що забруднює технологічний процес там, де він вимагає особливого рівня

чистоти. Зокрема йдеться про напівпровідникові технології. Незважаючи на велику кількість відомих акустично стимульованих процесів та ефектів в напівпровідникових кристалах та структурах, таких як відпал дефектів, прискорення дифузії, зсув границі оптичного пропускання, іонізація локальних центрів, акустолюмінесценція, тощо, практичне застосування ультразвуку обмежується операціями УЗ- очистки та УЗ- зварюванням - пайкою контактів. Виключенням є акустoeлектроніка, яка застосовує взаємодію акустичних хвиль з електричними полями та електронами в твердих тілах в радіoeлектронних системах обробки та передачі інформації.

В той же час, ресурс практичного застосування ультразвуку на цьому не обмежується. Нова, екологічно чиста стратегія кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику та створення нових функціональних матеріалів базується на застосуванні акустичної кавітації – нелінійного та комплексного явища в рідкому середовищі, активованому ультразвуком високої інтенсивності.

Явище УЗ- кавітації сьогодні позитивно сприймається промисловістю як економічно ефективний та безпечний метод очищення, в тому числі і в напівпровідниковому виробництві, а сонохімічний метод створення нових функціональних матеріалів має багато переваг перед звичайним синтезом, оскільки є одночасно екологічним та дешевим. Реакції, які з іншими методами потребують високих температур, тиску та органічних розчинників, можна проводити у воді в умовах навколишнього середовища в присутності ультразвуку.

Але енергія акустичних коливань, що акумулюється в кавітаційних порожнинах, може бути спрямована не тільки на ініціювання хімічних реакцій в рідкому прекурсорі. Спільна дія факторів, які супроводжують явище акустичної кавітації, такі як температура, тиск, надвисока швидкість перехідних процесів, дозволяє застосовувати її для структурування твердого тіла, аж до утворення нової фази на його поверхні.

Все сказане обумовлює наукову та прикладну актуальність проблеми отримання вираженого та контрольованого відгуку напівпровідника на акустичний вплив (як прямий, так і при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику), встановлення основних механізмів, які відповідають за утворення наноструктурованої, функціональноактивної поверхні актуальних напівпровідників внаслідок комплексної дії акустичних хвиль та розв'язання таких наукових завдань, як

- розробка нового низькотемпературного способу нітридизації та структурування поверхні напівпровідникових кристалів (GaAs та Si) методом кавітаційної обробки в результаті кумуляції УЗ- енергії в середовищі-посереднику з метою надання їм нових властивостей та керованого синтезу на їх поверхні нових сполук.
- встановлення механізмів твердотільних фазових перетворень на поверхні напівпровідника в умовах кавітаційного впливу
- отримання нових функціональних композитних структур методом сонохімічного синтезу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО ВСТУПУ та РОЗДІЛУ 1

- Abbas, M., J. Zhang, K. Lin, J. Chen. (2018). Fe₃O₄ nanocubes assembled on RGO nanosheets: Ultrasound induced in-situ and eco-friendly synthesis, characterization and their excellent catalytic performance for the production of liquid fuel in Fischer-tropsch synthesis *Ultrasonics Sonochemistry* 42: 281-292.
- Aghabeygi, S., M. Khademi-Shamami. (2018). ZnO/ZrO₂ nanocomposite: Sonosynthesis, characterization and its application for wastewater treatment. *Ultrasonics Sonochemistry* 41: 458-465.
- Anandan, S., Lee, G. J., & Wu, J. J. (2012). Sonochemical synthesis of CuO nanostructures with different morphology. *Ultrasonics sonochemistry*, 19(3), 682-686.
- Arata, Y., & Zhang, Y. C. (2002). Intense sonoimplantation of atoms from gases into metals. *Applied physics letters*, 80(13), 2416-2418.
- Aziz, M. J. (2001). Stress effects on defects and dopant diffusion in Si. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 4(5), 397-403..
- Bagheri, S., H. Aghaei, M. Ghaedi, A. Asfaram, M. Monajemi, A.A. Bazrafshan. (2018). Synthesis of nanocomposites of iron oxide/gold (Fe₃O₄/Au) loaded on activated carbon and their application in water treatment by using sonochemistry: Optimization study. *Ultrasonics Sonochemistry* 41, 279-287.
- Bang, J. H., & Suslick, K. S. (2010). Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced materials*, 22(10), 1039-1059.
- Beck, M. "Megasonic Cleaning Action", In *Cleaning systems Handbook for Critical Cleaning*, B. Kanegsberg and E. Kanegsberg, Ed. Boca Raton, FL: CRC Press LLC, section 2, chapter 2.5, 2001.
- Breitenstein, O. and D. Franke, "Method for the production of multi-crystalline semiconductor material", U. S. Patent 6,506,250 B1, January 14, 2003.
- Buyanova, I. A., Ostapenko, S. S., Sheinkman, M. K., & Murrikov, M. (1994). Ultrasound regeneration of EL2 centres in GaAs. *Semiconductor science and technology*, 9(2), 158.

- Chatel, G. 2016. Sonochemistry: New Opportunities for Green Chemistry. World Scientific Publishing. ISBN: 978-1-78634-127-3
- Couto Jr, O. D. D., Iikawa, F., Rudolph, J., Hey, R., & Santos, P. V. (2007). Anisotropic spin transport in (110) GaAs quantum wells. *Physical review letters*, 98(3), 036603.
- Crocker, M. J. Ed., Encyclopedia of Acoustic. Wiley & Sons, Inc., 1997.
- Davies, S. J., Edwards, C., Taylor, G. S., & Palmer, S. B. (1993). Laser-generated ultrasound: its properties, mechanisms and multifarious applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 26(3), 329.
- Davletova, A., & Karazhanov, S. Z. (2009). A study of electrical properties of dislocation engineered Si processed by ultrasound. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(6), 989-992.
- Davletova, A., & Karazhanov, S. Z. (2008). Open-circuit voltage decay transient in dislocation-engineered Si p-n junction. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(16), 165107.
- Dezfuli, A. Sh., M. R. Ganjali, H. R. Naderi. (2017). Anchoring samarium oxide nanoparticles on reduced graphene oxide for high-performance supercapacitor. *Applied Surface Science* 402: 245-253.
- Dong, B., X. Huang, X. Yang, G. Li, L. Xia, G. Chen. (2017). Rapid preparation of high electrochemical performance LiFePO₄/C composite cathode material with an ultrasonic-intensified micro-impinging jetting reactor. *Ultrasonics Sonochemistry* 39:816-826.
- Eghbali-Arani, M., A. Sobhani-Nasab, M. Rahimi-Nasrabadi, F. Ahmadi, S. Pourmasoud. (2018). Ultrasound-assisted synthesis of YbVO₄ nanostructure and YbVO₄/CuWO₄ nanocomposites for enhanced photocatalytic degradation of organic dyes under visible light *Ultrasonics Sonochemistry* 43: 120-135.
- El-Bahar, A., Stolyarova, S., Chack, A., Weil, R., Beserman, R., & Nemirovsky, Y. (2003). Ultrasound treatment for porous silicon photoluminescence enhancement. *physica status solidi (a)*, 197(2), 340-344.
- Emanetoglu, N. W. M. Inouye, Y. Lu, O. Mirochnitchenko, and Z. Zhang,

- “Multifunctional biosensor based on ZnO nanostructures”, U. S. Patent 6,914,279 B2, July 5, 2005.
- Fang, F.F.; Choi, H.J. (2008). Non-Covalent Self-Assembly of Carbon Nanotube Wrapped Carbonyl Iron Particles and Their Magnetorheology. *J Appl Phys* 103: 07A301-1- 07A301-3.
- Farghali, A. A., Khedr, M. H., El-Dek, S. I., & Megahed, A. E. (2018). Synthesis and multifunctionality of (CeO₂-NiO) nanocomposites synthesized via sonochemical technique. *Ultrasonics sonochemistry*, 42, 556-566.
- Fu, Y. Q., Luo, J. K., Du, X. Y., Flewitt, A. J., Li, Y., Markx, G. H., ... & Milne, W. I. (2010). Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(2), 606-619.
- Ganguly, S., P. Das, M. Bose, et al. (2017). Sonochemical green reduction to prepare Ag nanoparticles decorated graphene sheets for catalytic performance and antibacterial application. *Ultrasonics Sonochemistry* 39: 577-588.
- Gedanken, A. (2004). Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrason Sonochem* 11: 47-55.
- Gharib, M., Safarifard, V., & Morsali, A. (2018). Ultrasound assisted synthesis of amide functionalized metal-organic framework for nitroaromatic sensing. *Ultrasonics sonochemistry*, 42, 112-118.
- Ghiyasiyan-Arani, M., M. Salavati-Niasari, S. Naseh. (2017). Enhanced photodegradation of dye in waste water using iron vanadate nanocomposite; ultrasound-assisted preparation and characterization. *Ultrasonics Sonochemistry* 39: 494-503.
- Gontaruk, O. M., Khivrych, V. I., Pinkovska, M. B., Tartachnyk, V. P., Olikh, Y. M., Vernydub, R. M., & Opilat, V. Y. (2003). Ultrasound influence on exciton emission of GaP light diodes. *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics* 6(2) 223-226.
- Gorb, A. M., Korotchenkov, O. A., Olikh, O. Y., & Podolian, A. O. (2010). Ultrasonically Recovered Performance of γ -Irradiated Metal-Silicon

- Structures. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 57(3), 1632-1639.
- Goyat, M. S., Jaglan, V., Tomar, V., Louchaert, G., Kumar, A., Kumar, K., ... & Sharma, S. (2019). Superior thermomechanical and wetting properties of ultrasonic dual mode mixing assisted epoxy-CNT nanocomposites. *High Performance Polymers*, 31(1), 32-42.
- Guo, Y., W. Yu, J. Chen, X. Wang, B. Gao, G. Wang. (2017). Ag₃PO₄/rectorite nanocomposites: Ultrasound-assisted preparation, characterization and enhancement of stability and visible-light photocatalytic activity. *Ultrasonics Sonochemistry* 34: 831-838.
- Guseynov, N. A., Olikh, Y. M., & Askerov, S. G. (2007). Ultrasonic treatment restores the photoelectric parameters of silicon solar cells degraded under the action of 60 Co gamma radiation. *Technical Physics Letters*, 33(1), 18-21.
- Hanan H. Mohamed. (2017). Sonochemical Synthesis of ZnO Hollow Microstructure/Reduced Graphene Oxide for Enhanced Sunlight Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 353: 401.
- Han-Chung Lai, "Method for using ultrasound for assisting forming conductive layers on semiconductor devices", U. S. Patent 6,159,853, December 12, 2000.
- Heidari, Sh., M. Haghighi, M. Shabani. (2018). Ultrasound assisted dispersion of Bi₂Sn₂O₇-C₃N₄ nanophotocatalyst over various amount of zeolite Y for enhanced solar-light photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry*, 43: 61-72.
- Hinman, J.J. and K. S. Suslick. (2017). Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound. *Top Curr Chem (Cham)* 375:12.
- Hirth, J. P., & Ehrenreich, H. (1985). Charged dislocations and jogs in Hg_{1-x}Cd_xTe and other II-VI compounds. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(2), 367-372.
- Jefferson, J. H. M. Fearn, and G. Giavaras, "EPR pair generation", U. S. Patent 8,254,079 B2, August 28, 2012.
- Jefferson, J. H., M. Fearn, and G. Giavaras, "EPR pair generation", U. S. Patent

8,254,079 B2, August 28, 2012.

- Jeon, W.-Y., Y.-B. Choi, H.-H. Kim. (2017). Ultrasonic synthesis and characterization of poly(acrylamide)-co-poly(vinylimidazole)@MWCNTs composite for use as an electrochemical material. *Ultrasonics Sonochemistry* 43:73-79.
- Jo, W.-K., H.-J. Yoo. 2018. Combination of ultrasound-treated 2D g-C₃N₄ with Ag/black TiO₂ nanostructure for improved photocatalysis. *Ultrasonics Sonochemistry* 42: 517-525.
- Kanegsberg, B. and E. Kanegsberg, Ed., Handbook for Critical Cleaning. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press, section 2, 2001.
- Karthik, N., Th. N. Jebakumar I. Edison, M. G. Sethuraman, Y. R. Lee. 2017. Sonochemical fabrication of petal array-like copper/nickel oxide composite foam as a pseudocapacitive material for energy storage. *Applied Surface Science* 396: 1245-1250.
- Keramat, A., R. Zare-Dorabei. 2017. Ultrasound-assisted dispersive magnetic solid phase extraction for preconcentration and determination of trace amount of Hg (II) ions from food samples and aqueous solution by magnetic graphene oxide (Fe₃O₄@GO/2-PTSC): Central composite design optimization. *Ultrasonics Sonochemistry* 38: 421-429.
- Khachatryan, A. K., Aloyan, S. G., May, P. W., Sargsyan, R., Khachatryan, V. A., & Baghdasaryan, V. S. (2008). Graphite-to-diamond transformation induced by ultrasound cavitation. *Diamond and Related Materials*, 17(6), 931-936.
- Khan, M., Tahir, M. N., Adil, S. F., Khan, H. U., Siddiqui, M. R. H., Al-warthan, A. A., & Tremel, W. (2015). Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(37), 18753-18808.
- 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).

- Koehler J.S. Imperfections in Nearly Perfect Crystals.- New York, 1952. -197 p.
- Konoreva, O. V., Lytovchenko, M. V., Malyi, Y. V., Olikh, Y. M., Petrenko, I. V., Pinkovska, M. B., & Tartachnyk, V. P. (2016). Acoustic-stimulated relaxation of GaAs_{1-x}P_x LEDs electroluminescence intensity. *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*.
- Konoreva, O. V., Olikh, Y. M., Pinkovska, M. B., Radkevych, O. I., Tartachnyk, V. P., & Shlapatska, V. V. (2017). The influence of acoustic-dislocation interaction on intensity of the bound exciton recombination in initial and irradiated GaAsP LEDs structures. *Superlattices and Microstructures*, 102, 88-93.
- Korotchenkov, O. A. T. Goto, H.G. Grimmeiss, C. Rocke, and A. Wixforth, "Acoustically driven emission of light in granular and layered semiconductors: recent advances and future prospects", *Rep. Prog. Phys.*, Vol.65, pp. 73–97, January 2002.
- Korotchenkov, O. A., T. Goto, H.G. Grimmeiss, C. Rocke, and A. Wixforth, "Acoustically driven emission of light in granular and layered semiconductors: recent advances and future prospects", *Rep. Prog. Phys.*, Vol.65, pp. 73–97, January 2002.
- Kozhemyakin, G. N. (2004). Effect of ultrasound on the growth of semiconductor single crystals. *Crystallography Reports*, 49(2), 318-323.
- Kozhemyakin, G.N., L.V. Zolkina, and M.A. Rom (2007) Influence of ultrasound on the growth striations and electrophysical properties of Ga_xIn_{1-x}Sb single crystals *Solid-state electronics*, 51(6), 820-822.
- Kozhemyakin, G.N. "Influence of solid–liquid interface shape on striations during CZ InSb single crystal growth in ultrasonic fields", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 360, pp. 35–37, December 2012.
- Krueger, D., R. Kurps, B. Romanjuk, V. Melnik, and J. Olikh, "Method of fabricating ion implanted doping layers in semiconductor materials and integrated circuits made therefrom", U. S. Patent 6,358,823, March 19, 2002.
- Kumagawa, M. T. Tsuruta, N. Nishida, J. Ohtsuk, K. Takahashi, S. Adachi, Y. Hayakawa, "On voids in Ga_xIn_{1-x}Sb crystals grown by an ultrasonic vibration

- introduced Czochralski method”, *Cryst. Res. Technol.*, Vol. 29, Issue 8, pp. 1037-1044, 1994.
- Kumar, A., K. Kumar, P.K. Ghosh, K.L. Yadav. 2018. MWCNT/TiO₂ hybrid nano filler toward high-performance epoxy composite. *Ultrasonics Sonochemistry* 41:37-46.
- Kumar, A., K. Kumar, P.K. Ghosh, K.L. Yadav. 2018. MWCNT/TiO₂ hybrid nano filler toward high-performance epoxy composite. *Ultrasonics Sonochemistry* 41:37-46.
- Kurylyuk, V. V. and O. A. Korotchenkov, “Control of photoelectric conversion in GaAs/AlGaAs heterostructures by means an acoustic vibration piezoelectric field”, *Tech. Phys.*, Vol. 54, pp. 1232–1234, August 2009.
- Kurylyuk, V. V. and O. A. Korotchenkov, “Effect of piezoelectric fields of ultrasonic vibrations on Raman scattering in GaAs/AlGaAs heterostructures”, *Semiconductors*, Vol. 43, pp. 429–435, April 2009.
- Kurylyuk, V. V., and O. A. Korotchenkov, “Control of photoelectric conversion in GaAs/AlGaAs heterostructures by means an acoustic vibration piezoelectric field”, *Tech. Phys.*, Vol. 54, pp. 1232–1234, August 2009.
- Lang Xu, Li-Ping Jiang, and Jun-Jie Zhu, “Sonochemical synthesis and photocatalysis of porous Cu₂O nanospheres with controllable structures” *Nanotechnology*, Vol. 20, pp. 045605 - 045610, January 2009.
- Lu, Y.P. Ivanoff Reyes, and N. N. Boustany, “Zinc oxide-based nanostructure modified QCM for dynamic monitoring of cell adhesion and proliferation”, U. S. Patent 8,377,683 B2, February 19, 2013.
- Lubchenko, A.V.E.A.Sal`kov, F.F. Sizov, *Physical properties of the semiconductor infrared photoelectronics*, Naukova dumka, Kiev, 1984.
- Lysyuk, I. O., Olikh, Y. M., Olikh, O. Y., & Beketov, G. V. (2014). Features of ultrasound absorption by dislocations in subgrain-free Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te crystals. *Ukr. J. Phys.* 2014. Vol. 59, No. 1-pp. 50-57)
- Mahboob, S., M. Haghighi, F. Rahmani. 2017. Sonochemically preparation and characterization of bimetallic Ni-Co/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalyst: Effects of

- ultrasound irradiation time and power on catalytic properties and activity in dry reforming of CH₄. *Ultrasonics Sonochemistry* 38:38-49.
- Mallakpour S, Motirasoul F. 2018. Ultrasonication synthesis of PVA/PVP/ α -MnO₂-stearic acid blend nanocomposites for adsorbing Cd^{II} ion. *Ultrasonics Sonochemistry* 40:410-418.
- Mallakpour, S., A. Abdolmaleki, F. Azimi. 2017. Ultrasonic-assisted biosurface modification of multi-walled carbon nanotubes with Thiamine and its influence on the properties of PVC/Tm-MWCNTs nanocomposite films. *Ultrasonics Sonochemistry* 39:589-596.
- Mallakpour, S., Abdolmaleki, A., & Rostami, M. (2018). Green Synthesis of Amino Acid Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes/Poly (amide-imide) Based on N-Trimellitylimido-S-valine Nanocomposites by Sonochemical Technique. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(4), 1635-1641.
- Mallakpour, S., Behranvand V. 2017. Sono-assisted preparation of bio-nanocomposite for removal of Pb²⁺ ions: Study of morphology, thermal and wettability properties. *Ultrasonics Sonochemistry* 39:872-882.
- Mallakpour, S., M. Javadpour. 2018. Sonochemical assisted synthesis and characterization of magnetic PET/Fe₃O₄, CA, AS nanocomposites: Morphology and physiochemical properties. *Ultrasonics Sonochemistry* 40: 611-618.
- Mallakpour, S., S. Mansourzadeh. 2018. Sonochemical synthesis of PVA/PVP blend nanocomposite containing modified CuO nanoparticles with vitamin B 1 and their antibacterial activity against Staphylococcus aureus and Escherichia coli. *Ultrasonics Sonochemistry* 43:91-100.
- Mallakpour, S., S. Rashidimoghadam. 2018. Application of ultrasonic irradiation as a benign method for production of glycerol plasticized-starch/ascorbic acid functionalized MWCNTs nanocomposites: Investigation of methylene blue adsorption and electrical properties. *Ultrasonics Sonochemistry* 40: 419-432.
- Manickam, S., and M. Ashokkumar. 2014. Cavitation. A Novel Energy-Efficient Technique for the Generation of Nanomaterials. CRC Press Taylor & Francis Group.

- Masjedi-Arani, M., M. Salavati-Niasari. 2018. Cd₂SiO₄/Graphene nanocomposite: Ultrasonic assisted synthesis, characterization and electrochemical hydrogen storage application. *Ultrasonics Sonochemistry* 43: 136-145
- McNeil, R. P. G. M. Kataoka, C. J. B. Ford, C. H. W. Barnes, D. Anderson, G. A. C. Jones, I. Farrer, and D. A. Ritchie, "On-demand single-electron transfer between distant quantum dots", *Nature*, Vol. 477, pp. 439-442, September 2011.
- Melnik, V.P., Y.M.Olikh, V.G. Popov, B.M. Romanyuk, Y.V. Goltvyanskii, and A.A. Evtukh, "Characteristics of silicon *p-n* junction formed by ion implantation with in-situ ultrasound treatment", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 124-125, pp.327–330, December 2005.
- Moghaddari, M., F. Yousefi, M. Ghaedi, K. Dashtian. 2018. A simple approach for the sonochemical loading of Au, Ag and Pd nanoparticle on functionalized MWCNT and subsequent dispersion studies for removal of organic dyes: Artificial neural network and response surface methodology studies. *Ultrasonics Sonochemistry* 42:422-433.
- Moghaddari, M., F. Yousefi, M. Ghaedi, K. Dashtian. 2018. A simple approach for the sonochemical loading of Au, Ag and Pd nanoparticle on functionalized MWCNT and subsequent dispersion studies for removal of organic dyes: Artificial neural network and response surface methodology studies. *Ultrasonics Sonochemistry* 42:422-433.
- Mohammadi Nezhad, A., G. B. Marandi, M. Farsadrooh and H. Javadian. 2018. Synthesis of poly(acrylamide-co-itaconic acid)/MWCNTs superabsorbent hydrogel nanocomposite by ultrasound-assisted technique: Swelling behavior and Pb (II) adsorption capacity. *Ultrasonics Sonochemistry*, 49: 1-12.
- Mosleh, S., M.R. Rahimi, M. Ghaedi, K. Dashtian, S. Hajati. 2018. Sonochemical-assisted synthesis of CuO/Cu₂O/Cu nanoparticles as efficient photocatalyst for simultaneous degradation of pollutant dyes in rotating packed bed reactor: LED illumination and central composite design optimization. *Ultrasonics Sonochemistry* 40 (Pt A):601-610.
- Naderi, H. R., M. R. Ganjali, A. Sh. Dezfuli, P. Norouzi. 2016. Sonochemical

- preparation of a ytterbium oxide reduced graphene oxide nanocomposite for supercapacitors with enhanced capacitive performance. *RSC Adv* 6:51211-51220
- Nomura S., Toyota H. Sonoplasma generated by a combination of ultrasonic waves and microwave irradiation // *Appl. Phys. Letters*. - 2003. – **83**, No.22. - P.4503-4505.
- Novichkov, R. V., M. S. Wakstein, E. L. Nodova, A. O. Maniashin, and I. I. Taraskina, “Method for synthesising semiconductor quantum dots”, U. S. Patent 20110269297, November 3, 2011.
- Olikh Ya.M., Tartachnik V.P., Tichyna I.I., Vernidub R.M. Thermoacoustic annealing of radiation-induced defects in the InP crystals // *Proc. International Conf. on Acoustoelectronics V .-Varna(Bulgaria).*- 1991.-P.95-96.
- Olikh, O. Ya. "Acoustically driven degradation in single crystalline silicon solar cell." *Superlattices and Microstructures* 117 (2018): 173-188.
- Olikh, O. Ya. and I. V. Ostrovskii, “Ultrasound-stimulated increase in the electron diffusion length in p-Si crystals”, *Phys. Solid State*, Vol. 44, pp.1249-1253, July 2002.
- Olikh, O. Ya., and Katerina Voytenko. "On the mechanism of ultrasonic loading effect in silicon-based Schottky diodes." *Ultrasonics* 66 (2016): 1-3.
- Olikh, Ya.M., R.K. Savkina and O.I. Vlasenko “Acoustostimulated activation of bound defects in CdHgTe alloys”// *Semiconductors* vol. 33, 1999, 398-401.
- Ostapenko, S. and R. Bell., “Ultrasound stimulated dissociation of Fe-B pairs in silicon”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 77, pp. 5458-5460, October 1995.
- Ostapenko, S., L. Jastrzebski, and B. Sopori, “Change of minority carrier diffusion length in polycrystalline silicon by ultrasound treatment”, *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 10, pp. 1494-1500, October 1995.
- Ostapenko, S., N.E. Korsunskaya, and M.K. Sheinkman, “Ultrasound stimulated defect reactions in semiconductors,” *Solid State Phenomena*, Vol. 85-86, pp. 317–336, February 2002.
- Ostapenko, S.S. “Ultrasound treatment of polycrystalline silicon thin films to enhance hydrogenation”, U. S. Patent 5,972,782, October 26, 1999.

- Ostrovskii I.V., Korotchenkov O.A. Characterization of unstabl point defects in crystals // Sol.Stat.Com.-1992. -Vol.82. - P.267-270.
- Ostrovskii, I.V., Korotchenkov O. A. Sonoluminescence effects in ZnS materials // Journal of Physics and Chemistry of Solids.- 2000. - Vol.61 -P.1321-1330.
- Poddar, M. K., M. Arjmand, U. Sundararaj, V. S. Moholkar. 2018. Ultrasound-assisted synthesis and characterization of magnetite nanoparticles and poly(methyl methacrylate)/magnetite nanocomposites. *Ultrasonics Sonochemistry* 43:38-51.
- Poddar, M. K., M. Arjmand, U. Sundararaj, V. S. Moholkar. 2018. Ultrasound-assisted synthesis and characterization of magnetite nanoparticles and poly(methyl methacrylate)/magnetite nanocomposites. *Ultrasonics Sonochemistry* 43:38-51.
- Podolian, A. O., A. B. Nadtochiy, and O. A. Korotchenkov, “Charge carrier lifetime recovery in γ -irradiated silicon under the action of ultrasound”, Tech. Phys. Lett., Vol. 38, no. 5, pp. 405-408, May 2012.
- Poinot, T., K. Benyahia, A. Govin, T. Jeanmaire, P. Grosseau. 2013. Use of ultrasonic degradation to study the molecular weight influence of polymeric admixtures for mortars. *Construction and Building Materials* 47: 1046-1052.
- Ramandi, S., Entezari, M., Ghows, N. 2017. Sono-synthesis of Novel Magnetic Nanocomposite (Ba- α -Bi₂O₃- γ -Fe₂O₃) for the Solar Mineralization of Amoxicillin in an Aqueous Solution. *Physical Chemistry Research* 5(2): 253-268.
- Ramappa, D.A. “Cleaving of substrates”, U. S. Patent 7,902,091 B2, March 8, 2011.
- Read, T. A. (1940). The internal friction of single metal crystals. *Physical review*, 58(4), 371.
- Rocke, C. A.O. Govorov, A. Wixforth, G. Bohm, and G.Weimann, “Exciton ionization in a quantum well studied by surface acoustic waves”, *Phys. Rev. B*, Vol. 57, pp.R6850-6853, March 1998.
- Romanyuk, A., P. Oelhafen, R. Kurps and V.P. Melnik, “Use of ultrasound for metal cluster engineering in ion implanted silicon oxide”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90,

- pp. 013118-013120, January 2007.
- Romanyuk, A., V. Melnik, Y. Olikh, J. Biskupek, U. Kaiser, M. Feneberg, K. Thonke, and P. Oelhafen, "Light emission from nanocrystalline silicon clusters embedded in silicon dioxide: Role of the suboxide states", *J. Luminescence*, Vol.130, pp.87–91, January 2010.
- Romanyuk, A., V. Spassov, and V. Melnik, "Influence of in-situ ultrasound treatment during ion implantation on formation of silver nanoparticles in silica", *J. Appl. Phys.*, Vol.99, pp. 034314 - 034317, February 2006.
- Ryvkin, S.M. Photoelectric phenomena in semiconductors, Physical and Mathematical Literature Publishers, Moscow, 1963.
- Sander, J.R.G., B. W. Zeiger, K. S. Suslick. 2014. Sonocrystallization and sonofragmentation. *Ultrason Sonochem* 21 (6): 1908-15.
- Santos, P.V. F. Alsina, J.A.H. Stotz, R. Hey, S. Eshlaghi, and A.D. Wieck, "Band mixing and ambipolar transport by surface acoustic waves in GaAs quantum wells", *Phys. Rev. B*, Vol.69, pp.155318-155329, April 2004.
- 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).
- Savkina R.K. Thermo-optical excitation in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloys subjected to ultrasonic influence / R.K. Savkina, F.F. Sizov, A.B. Smirnov // *Proc. SPIE* 5957, Infrared Photoelectronics, 59571I (2005).
- Savkina, R. K (2013). Recent progress in semiconductor properties engineering by ultrasonication. *Recent Patents on Electrical & Electronic Engineering (Formerly Recent Patents on Electrical Engineering)*, 6(3), 157-172.
- Savkina, R. K., Smirnov, A. B., & Sizov, F. F. (2007). Dislocations as internal sources of infrared radiation in crystals subjected to ultrasonic influence. , V. 10, N 3. P. 61-64.
- Savkina, R.K., A. B. Smirnov (2005) Temperature rise in crystals subjected to ultrasonic influence. *Infrared Physics & Technology*, 46, 388.

- Shah, N., K. Bhangaonkar, D. V. Pinjari and Sh. T. Mhaske. 2017. Ultrasound and Conventional Synthesis of CeO₂/ZnO Nanocomposites and Their Application in the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye. *Journal of Advances in Nanomaterials* 2: 133-145.
- Shamskar R.F., F. Meshkani, M. Rezaei. 2017. Ultrasound assisted co-precipitation synthesis and catalytic performance of mesoporous nanocrystalline NiO-Al₂O₃ powders. *Ultrasonics Sonochemistry* 34:436-447.
- Shchukin D.G., D. Radziuk, H. Möhwald. 2010. Ultrasonic fabrication of metallic nanomaterials and nanoalloys. *Annu Rev Mater Res* 40(1): 345–62.
- Sheinkman, M.K., Korsunskaya, N.E., Ostapenko, S.S. (1999) Ultrasound treatment as a new way for defect engineering in Semiconductor materials and devices. *Romanian Journal of Information Science and Technology*, 2(1-2), P.173-187.
- Shende, T.P., B.A. Bhanvase, A.P. Rathod, D.V. Pinjari, S.H. Sonawane. 2018. Sonochemical synthesis of Graphene-Ce-TiO₂ and Graphene-Fe-TiO₂ ternary hybrid photocatalyst nanocomposite and its application in degradation of crystal violet dye. *Ultrasonics Sonochemistry* 41:582-589.
- Skorb, E.V., and H. Möhwald. 2016. Ultrasonic approach for surface nanostructuring. *Ultrasonics Sonochemistry* 29:589-603.
- Song, Y., Y. Li, J. Li, Y. Li, S. Niu, N. Li. 2018. Ultrasonic-microwave assisted synthesis of three-dimensional polyvinyl alcohol carbonate/graphene oxide sponge and studies of surface resistivity and thermal stability. *Ultrasonics Sonochemistry* 42: 665-671.
- Stolyarova, D.S., A. El-Bahar, A. Chack, V. Orekhovsky, R. Beserman, R. Weil and Y. Nemirovsky, “Effect of Acoustic Wave Treatment on Photoluminescence and Stability of Porous Silicon”, In 22nd Convention of IEEE, Tel-Aviv, Israel, 2002, pp.63-65.
- Tanhaei, M., Mahjoub A.R., Safarifard V. 2018. Sonochemical synthesis of amide-functionalized metal-organic framework/graphene oxide nanocomposite for the adsorption of methylene blue from aqueous solution. *Ultrason Sonochem* 41:189-195.

- Tartachnyk V.P., Gontaruk O.M., Vernydub R.M., Kryvutenko A.M., Olikh Ya.M., Opilat V.Ya., Petrenko I.V., Pinkovska M.B. Radiation-Acoustic Treatment of Gallium Phosphide Light Diodes // Proc. SPIE International Conf. on Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics IV.- Kyiv (Ukraine).-1999.-Vol.3890.-P.559-563.
- Tsuruta, T., Yamashita, K., Adachi, S., Hayakawa, Y., & Kumagawa, M. (1992). Effect of ultrasonic vibrations on the growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ mixed crystals (III). Japanese Journal of Applied Physics, 31(S1), 23.
- Valange, S., G. Chatel, Prince N. Amaniampong, R. Behling, F. Jérôme. 2018. Ultrasound-Assisted Synthesis of Nanostructured Oxide Materials: Basic Concepts and Applications to Energy. In Advanced Solid Catalysts for Renewable Energy Production, eds. S. González-Cortés & F. E. Imbert, 177-215. IGI Global book series Advances in Chemical and Materials Engineering (ACME).
- Vinoth, R., P. Karthik, K. Devan, B. Neppolian, M. Ashokkumar. 2017. TiO_2 -NiO p-n nanocomposite with enhanced sonophotocatalytic activity under diffused sunlight. *Ultrasonics Sonochemistry* 35 (Pt B):655-663.
- Wei-Shan Wang, Tsung-Tsong Wu, Tai-Hsu Chou, and Yung-Yu Chen, “A ZnO nanorod-based SAW oscillator system for ultraviolet detection”, *Nanotechnology*, Vol. 20, pp.135503-135507, April 2009.
- Xu, H., Zeiger B. W., Suslick K. S. Sonochemical synthesis of nanomaterials // Chem. Soc. Rev. - 2013. - **42**. - P. 2555-2567.
- Zak, A. K., W. H. abd. Majid, H. Z. Wang, R. Yousefi, A. M. Golsheikh, and Z. F. Ren, “Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures”, *Ultrason. Sonochem.*, Vol. 20, pp.395–400, January 2013.
- Zhang, K., B.-J. Park, F.-F. Fang and H. J. Choi. 2009. Sonochemical Preparation of Polymer Nanocomposites. *Molecules* 14: 2095-2110.
- Zhao, S., Chen D., Wei F., Chen N., Liang Z., Luo Y. 2017. Removal of Congo red dye from aqueous solution with nickel-based metal-organic framework/graphene oxide composites prepared by ultrasonic wave-assisted ball milling. *Ultrason*

Sonochem 39:845-852.

Zinatloo-Ajabshir, S., S. Mortazavi-Derazkola and M. Salavati-Niasari. 2017. Simple sonochemical synthesis of $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nanocomposites as an effective photocatalyst for degradation and removal of organic contaminant. *Ultrasonics Sonochemistry* 39:452-460.

Zinatloo-Ajabshir, S., Mortazavi-Derazkola, S., & Salavati-Niasari, M. (2018). $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nanocomposites: a simple sonochemical preparation, characterization and photocatalytic activity. *Ultrasonics sonochemistry*, 42, 171-182.

Zinatloo-Ajabshir, S., S. Mortazavi-Derazkola and M. Salavati-Niasari. 2017. Simple sonochemical synthesis of $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nanocomposites as an effective photocatalyst for degradation and removal of organic contaminant. *Ultrasonics Sonochemistry* 39:452-460.

Ахиезер, А.И. О поглощении звука в твердых телах// ЖЭТФ.-1938.-Т.8.-С.1318.

Альшиц В.И., Инденбом В.Л. Динамическое торможение дислокаций // УФН.-1975.-Т.115, №1.-С.3-39.

Баллоу Р., Ньюмен Р. Кинетика миграции точечных дефектов к дислокациям // Термически активированные процессы в кристаллах: Новости физики твердого тела. - М.:Мир, 1973.- №2.- С.75-145.

Баранский П.И., Мысливец К.А., Олих Я.М. Роль малоугловых границ в изменении электрофизических параметров в кристаллах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, подвергнутых УЗО // ФТТ.-1989. - Т.31, №9 - С.278-281.

Баранский, П.И., Олих Я.М., Суханов К.М. Акустопроводимость полупроводниковых кристаллов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // Материалы 13 Всесоюзной конф. по акустоэлектронике и квантовой акустике.-Часть 1.-Черновцы.-1986.- С.61-62.

Бонч-Бруевич, В.Л., Калашников, С.Г. Физика полупроводников.- М.:Наука, 1977.-672 с.

Вертхейм, Г., Хаусман А., Зандар В. Электронная структура точечных

- дефектов.-М.:Атомиздат, 1981. - 205 с.
- Гонтарук А.Н., Корбутяк Д.В., Корбут Е.В., Мачулин В.Ф., Олих Я.М., Тартачник В.П. О влиянии ультразвука на деградационно-релаксационные явления в светоизлучающих фосфида галлия-*p-n* структурах // Письма в ЖТФ.-1998.-Т.24, № 15.-С.64-68.
- Горелов Б.М., Коротченков О.А., Островский И.В., Шейкман М.К. Ионизация ультразвуком глубоких центров в ZnS // Письма в ЖТФ. -1985.-Т.11, №21. - С.1315-1320.
- Гранато, А., Люкке, К. Струнная модель дислокаций и дислокационное поглощение звука // Физическая акустика под редакцией У. Мэзона.-М.: Мир,1969.- Т.4, Ч.А. - С.261-321.
- Громашевский В.Л., Дякин В.В., Сальков Е.А. Акустохимические реакции в сульфиде кадмия // УФЖ .- 1984. - Т.29, №4. - С.550-554.
- Ермолович И.Б., Миленин В.В., Конакова Р.В., Применко Л.Н., Прокопенко И.В., Громашевский В.Л. Влияние ультразвуковой обработки на деформационные эффекты и структуру локальных центров в подложке и приконтактных областях структур М / *n-n*⁺-GaAs (М = Pt, Cr, W) // ФТП.- 1997.-Т.31, №4.-С.503-508.
- Зарецкий А.В., Осипьян Ю.А., Петренко В.Ф., Струкова Г.К. // ФТТ.-1977.- Т.19, №2.- С.418.
- Зданович Ю.И., Пелевин О.В., Соколов А.М., Хныков В.М. Физико-химические особенности процесса вертикальной направленной кристаллизации твердых растворов // Научные труды НИИПИРП. - 1977. - Т.72. - С. 185-187.
- Здебский А.П., Шейкман М.К., Аннаниязов А.Н., Гарягдыев Г. Влияние ультразвукового напряжения на акустические и электрические характеристики CdS // ФТТ. -1987. - Т.29, №4. - С.1135-1140.
- Калитенко В.А., Коротченков О.А., Кучеров И.Я. Акустическая эмиссия, индуцированная ультразвуком в монокристаллах // УФЖ. - 1985. - Т.30, № 9. - С.1358–1359.

- Коротченков О.А., Островский И.В. Влияние ядерной радиации и ультразвука на фотопроводимость кремния // ЖТФ.-1986.-Т.56, №11.-С.2283-2284.
- Ланно М., Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках (теория).-М.: Мир,1984.-263 с.
- Локтсв В.М., Халак Ю.М. До теорії акустолюмінесценції кристалів: модель, якісний аналіз та чисельні розрахунки // УФЖ. - 1997.-Т.42, №3-С.343-352.
- Лысенко В.Н., Островский И.В., Рожко А.Х. Ионизация ультразвуком локальных состояний в CdS // ФТП. -1981. - Т.23, №5. - С.1548-1550.
- Олих Я.М., Карась Н.И. О влиянии ультразвука на отжиг радиационных дефектов в нейтронно-легированном Ge // ФТП.-1996. - Т.30, №5 - С.1455-1459.
- Оліх О. Я. Акусто- та радіаційно-індуковані явища в поверхнево-бар'єрних кремнієвих та арсенід-галієвих структурах.- дисертації на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук.- Київ.- 2018
- Островский И.В. Ультразвуковая инжекция носителей заряда из контакта металл-пьезоэлектрик // ФТТ. -1980. - Т.22, №11- С.3459-3460.
- Островский И.В., Коротченков О.А. Акустофотопроводимость кристаллов ZnS и KCl // Материалы 12 Всесоюзной конф. по акустоэлектронике и квантовой акустике.-Часть1.- Саратов.-1983.-С.88-90.
- Островский И.В., Коротченков О.А. Влияние ультразвука на фотопроводимость Si и GaAs // ЖПС. -1986.-Т.45, №6 - С.1014-1016.
- Островский И.В., Лысенко В.Н. Генерация ультразвуком точечных дефектов в CdS // ФТТ. -1982. - Т.24, №4 - С.1206-1208.
- Островский И.В., Рожко А.Х. Акустоперегруппировка дефектов в кристаллах // ФТТ.-1984.-Т.26, №12. - С.3718-3720.
- Островский И.В., Стебленко Л.П., Надточий А.Б. Образование поверхностного упрочненного слоя в бездислокационном кремнии при ультразвуковой обработке // ФТП.- 2000.- Т.34, №3.-С.257-260.
- Островский, И.В. Акустолюминесценция и дефекты кристаллов.- К.:Вища школа,1993.-223 с.

- Островский, И.В. Собственно-дефектный механизм акустолюминесценции кристаллов // Письма в ЖЭТФ.-1981.- Т.34, № 8.-С.463-466.19.
- Островский, И.В., Рожко А.Х., Лысенко В.Н. Ультразвуковая люминесценция монокристаллов CdS // Письма в ЖТФ.-1979.-Т.5.- С.910-913.
- 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.
- Попов В.В., Чаплик А.В. Ионизация мелких примесей ультразвуком // ФТП. - 1976.- Т.10, №9.- С.1780-1781.
- Савкіна Р.К. Ультразвукова інфрачервона термографія вузькощілинного напівпровідника CdHgTe ($x \sim 0,2$) / Савкіна Р. К., Смірнов О. Б., Юр'єв С. О., Ющук С. І., Лобойко В. І. // *Фізика і хімія твердого тіла* 11(1), 72 (2010).
- Смит Р. Полупроводники. М.:Изд. ин. лит. 1962.467 с.
- Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твёрдых телах. - М.: Мир,1978.- Т.2-357 с.
- Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б.Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.:Мир, 1972. 308 с.
- Тяпунина, Н.А., Наими, Е.К., Зиненкова, Г.М. Действие ультразвука на кристаллы с дефектами, М: Изд-во МГУ, 1999. - 238 с. ISBN 5-211-02078-2
- Фридель Ж. Дислокации: Пер. с англ. - М. : Мир,1967.- 644 с.
- Хирт Д., Лоте И.Теория дислокаций: М.:Атомиздат,1972.- 644 с.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДОЛОГІЯ ЗАСТОСУВАННЯ УЛЬТРАЗВУКУ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ ТА ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ.

В цьому розділі описана методологія прямого застосування ультразвуку для модифікації властивостей напівпровідникових кристалів та розглянуті методологічні основи нового методу незворотної низькотемпературної модифікації поверхні напівпровідникових кристалів під дією ультразвуку високої частоти та інтенсивності при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику, проаналізована сукупність екстраординарних проявів явища кавітації як основи сонохімічного методу отримання сучасних нанокompозитних матеріалів.

1.1 Кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику. Акустична кавітація.

1.2.1 Що таке кавітація?

Кавітація – це утворення заповнених газом (або парою) порожнин в рідині при поширенні акустичної хвилі, в півперіод розрідження (*акустична кавітація*), коли акустичної потужності стає достатньо для подолання міжмолекулярних сил. Або при обтіканні швидкісним потоком всіляких перешкод, в трубопроводах або каналах з різкою зміною перерізу або напрямку потоку, коли починаються квазіперіодичні пульсації тиску (*гідродинамічна кавітація*).

Як показано на [Рис. 2.1](#), акустична кавітація фактично складається з послідовності утворення, зростання та імпульсивного колапсу кавітаційної порожнини (або бульбашки). Кавітаційні бульбашки коливаються в звуковому полі і збільшуються за рахунок повільного підкачування газу/пари в напрямку з об'єму рідини всередину порожнини (випрямлена дифузія). Зростаюча порожнина в кінцевому рахунку досягає критичного розміру та починає

ефективно поглинати УЗ- енергію. Цей критичний розмір залежить від властивостей рідини та частоти звуку.

Фінальний етап кавітації - імплізивний колапс, коли всередині колапсуючої бульбашки утворюється так звана «гаряча пляма» («hot spot») з температурою і тиском, що перевищують 5000 К та 1000 атмосфер відповідно. Швидкість нагріву та охолодження складає величину понад 10^{10} K s^{-1} (Suslick et al., 1999). Підхід «гарячої плями» найбільш широко застосовується для пояснення хімічної дії ультразвуку. Проте, існують і інші теорії для обґрунтування сонохімічних процесів у кавітуючій рідині – теорія існування надкритичної фази в розчині опромінену ультразвуком (Ніа 1995), а також електрична теорія (Маргуліс 1992) і теорія плазмового розряду (Nikitenko& Pflieger 2017). У будь-якому випадку, не викликає заперечення твердження, що хімічні та фізичні наслідки дії ультразвуку пов'язані з надзвичайно

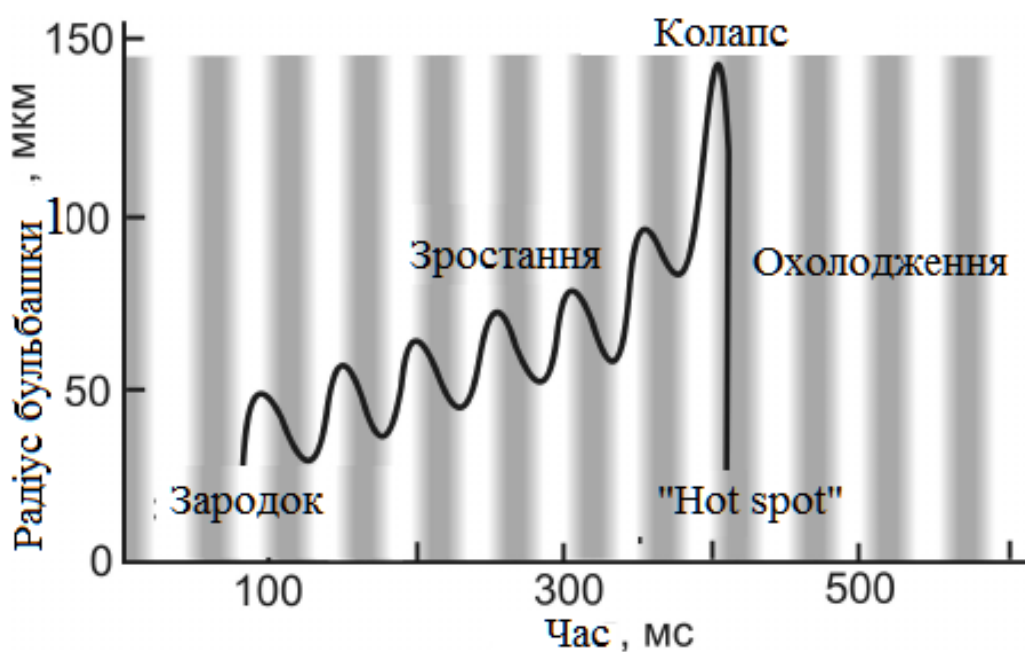


Рисунок 2.1 - Зростання і схлопування бульбашки в рідині при впливі на неї ультразвуку. Темні смуги - періоди стискання (позитивного тиску), світлі - періоди негативного тиску.

швидким схлопуванням кавітаційних бульбашок.

Для того, щоб в рідині утворилася кавітаційна порожнина, необхідно розсунути її сусідні молекули на відстань не менше подвоєної довжини проміжку між ними. Мінімальний критичний тиск розтягу для рідини розраховується за формулою $P = 2\sigma/R$, де σ - поверхневий натяг рідини, R - радіус кавітаційної бульбашки. Так, для води при $R = 20$ нм, $P = 10^9$ Па (Neppiras, 1980), але на практиці кавітаційна міцність води не перевищує декількох десятків мегапаскалей. Така розбіжність пояснюється тим, що в реальних рідинах завжди існують парогазові бульбашки – зародки кавітації.

Умову рівноваги парогазової бульбашки (зародка кавітації) в рідині можна записати у вигляді:

$$P_{\Gamma} = P_{\infty} - P_n - P_e + 2\sigma/R, \quad (2.1)$$

де P_e - тиск, викликаний силами кулонівського відштовхування, P_n - тиск насичених парів, P_{∞} - тиск на нескінченності (статичний тиск). Нехай при поширенні в рідині гармонійних коливань $p_a = p_m \sin \omega$, радіус кавітаційного зародка змінюється з R_0 до R , тоді тиск газу визначається зміною об'єму зародка з врахуванням спроможності стискання, а тиск в бульбашці дорівнює тиску насичених парів. Без врахування P_e і дифузії газу через поверхню бульбашки можна записати (Агранат, 1987):

$$P_0 - p_a = P_{\Gamma} \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R_0} + P_n \quad (2.2)$$

З урахуванням ізотермічності процесу ($\gamma=1$) збільшення бульбашки з радіусом R та підставивши (2.1) в (2.2), рівняння рівноваги записується як

$$P_0 - p_a = \left(P_{\infty} - P_n + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 - \frac{2\sigma}{R_0} + P_n \quad (2.3)$$

де P_0 - початковий тиск в бульбашці, p_a - акустичний тиск, R_0 - початковий радіус бульбашки, P_∞ - статичний тиск в рідині. Бульбашка стійка до тих пір, поки p_a не досягне критичного значення $P_{кр}$. При $P_a > P_{кр}$ бульбашка починає швидко збільшуватися, що призводить до розриву суцільності рідини. Значення критичного радіуса бульбашки при цьому можна отримати диференціюванням (2.3), прирівнявши результат нулю

$$R_{кр} = \sqrt{3}R_0\sqrt{(R_0/2\sigma)(P_\infty - P_{п} + 2\sigma/R_0)} \quad (2.4)$$

Підставивши вираз (2.4) в (2.3) та враховуючи, що тиск насичених парів значно менше гідростатичного тиску $P_\infty \gg P_{п}$, рівняння для кавітаційної міцності рідини в залежності від початкового радіуса бульбашки можна записати у вигляді:

$$P_k = P_\infty + \frac{4\sigma}{3R_0} \sqrt{\frac{2\sigma}{(P_\infty + \frac{2\sigma}{R_0})3R_0}} \quad (2.5)$$

На [Рис. 2.2](#) показана залежність кавітаційної міцності рідини в залежності від початкового радіуса бульбашки для води та азоту, розраховані в середовищі Mathcad.

Необхідно відмітити, що критичний радіус кавітаційної бульбашки (2.4) є фактично її мінімальним радіусом, а максимальний радіус відповідає резонансному і визначається для відносно низьких частот за формулою Міннерта (Флин, 1967)

$$f_p = \frac{1}{2\pi R_p} \sqrt{\frac{3\gamma}{\rho} \left(P_\infty + \frac{2\sigma}{R_p} \right)} \quad (2.5)$$

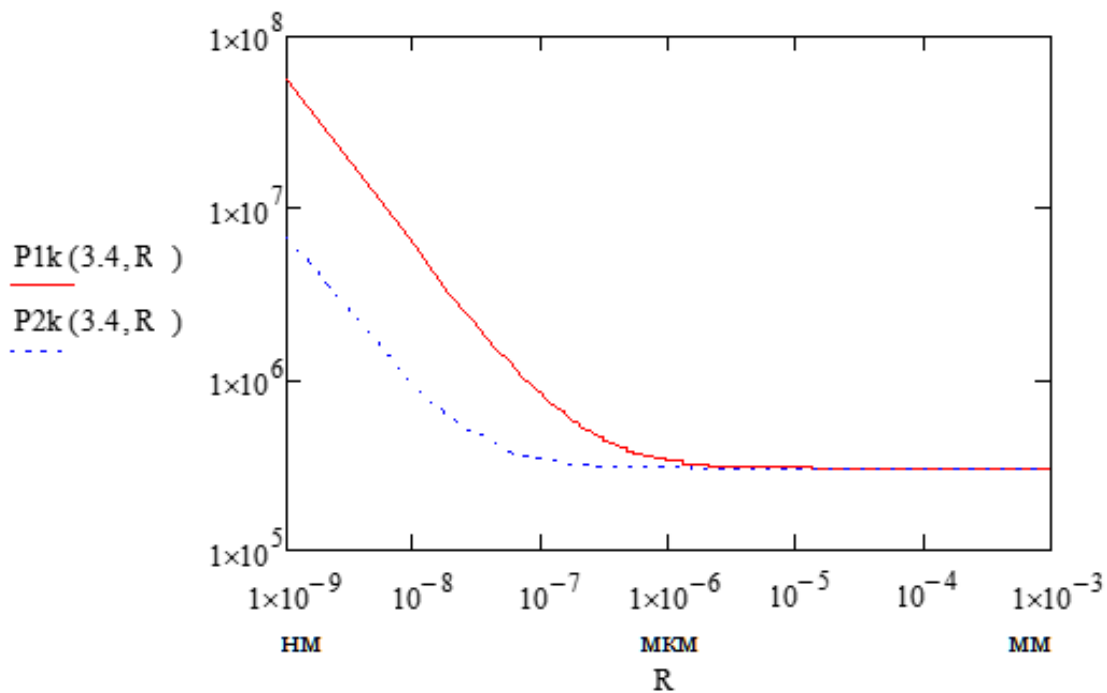


Рисунок 2.2 - Залежність кавітаційної міцності рідини (критичний тиск) в залежності від початкового радіуса бульбашки (R) для води (P1к) та азоту (P2к).

Тут $\gamma = c_p/c_v$ – співвідношення питомих теплоємностей досліджуваної рідини. Для більш високих частот застосовують формулу, отриману з врахуванням фазових переходів та поверхневого натягу в рідині $R_p^4 = \sigma^2 / (\pi A_p^2 f^2)$ (Акуличев, 1978), де A_p - функція, що залежить від теплоти пароутворення, густини, теплопровідності і температури рідини. При збільшенні частоти акустичного поля, функцію зародків кавітації відіграють тільки бульбашки з більшою резонансною частотою, тобто меншого радіуса. При цьому, доки початковий радіус кавітаційної порожнини R_0 менший за критичний радіус R_k , порожнина пульсує навколо положення рівноваги (див. Рис.2.3). Але якщо виконується умова $R_0 > R_k$, бульбашка починає швидко збільшуватися накопичуючи потенційну енергію, яка перетворюється в кінетичну енергію колапсу – адіабатичного стиснення парогазової суміші.

Чим більша УЗ- частота, тим менших розмірів повинні бути зародки

кавітації і тим більше порогове значення тиску, яке відповідає початку процесу. На [Рис.2.4](#) показані розподіли величини радіусів кавітаційної бульбашки при різних УЗ- частотах (Brotchie et al., 2009). Очевидно, що підвищення УЗ- частоти і перехід із кГц діапазону в МГц призводить як до звуження розподілу бульбашок за величиною радіусу R , так і до суттєвого зменшення самої величини R .

Дослідження динаміки бульбашок показало, що при застосуванні ультразвуку МГц частоти середня величина радіусу R кавітаційної бульбашки знаходиться в субнанометровому діапазоні (Weninger et al., 2000). Наприклад, при $f_{\text{УЗ}} = 1$ МГц $R = (300 \div 600)$ нм для аргону та ксенону відповідно. Мінімальний же радіус бульбашки, що руйнується зменшується до значення $R/9$, тобто знаходиться в області десятків нанометрів. Така бульбашка в момент руйнації може передавати величезну енергію поверхні твердого тіла або в навколишнє середовище.

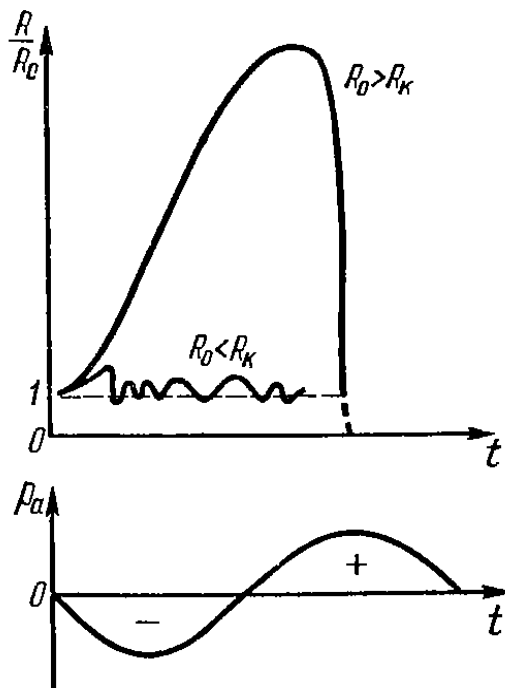


Рисунок 2.3 - Зміна відносного радіусу кавітаційної порожнини (Агранат, 1987) .

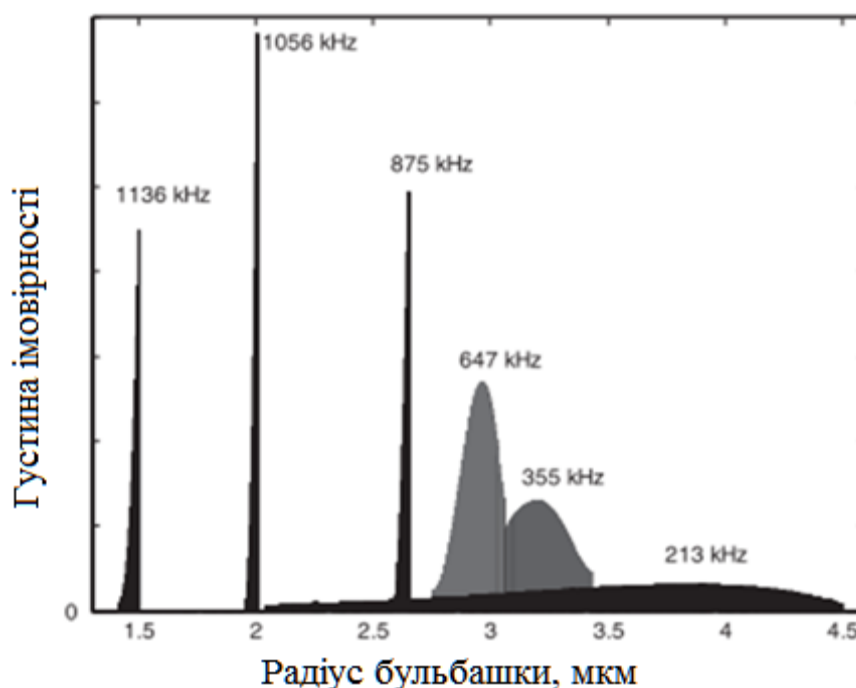


Рисунок 2.4 - Розподіл величини радіусу кавітаційних бульбашок при різних частотах (Brotchie et al., 2009).

2.1.2. Дія кавітації на тверде тіло

Унікальний ефект впливу кавітаційної обробки на тверді тіла базується на імпульсивному колапсі нано- та мікророзмірних бульбашок, які можна розглядати як високоенергетичні нано- та мікрореактори. Після колапсу бульбашки її енергія перетворюється в механічну (генерація мікроструменів і ударних хвиль), теплову (випадкові рухи атомів, молекул, частинок) і хімічну енергію (утворення вільних радикалів та реактивної форми кисню).

Перший математичний опис поведінки кавітаційної порожнини в нестисливій рідині був даний лордом Релеєм (Rosenberg, 1971). Ця модель мала на меті пояснити пошкодження твердих тіл – ерозію поверхні, викликану кавітаційним впливом. Нелінійне диференціальне рівняння Нолтінга-Непайраса 2^{го} порядку, яке описує пульсації газової бульбашки в полі УЗ-хвилі, вдосконалене Херінгом (з врахуванням стисливості рідини) і Флінном (з врахуванням в'язкості рідини), має вигляд (Rosenberg, 1971):

$$\begin{aligned}
& \left(1 - 2\frac{U}{c_0}\right) R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{4U}{3c_0}\right) \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 \\
& + \frac{1}{\rho_0} \left[P_\infty - P_\Pi - P_m \sin \omega t + \frac{2\sigma}{R} + \frac{4\mu U}{R} - \left(P_\infty + \frac{2\sigma}{R}\right) \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma} \right] \\
& + \frac{R}{\rho_0 c_0} \frac{U}{c_0} \left(1 - \frac{U}{c_0}\right) \frac{dP(R)}{dR} = 0
\end{aligned}
\tag{2.6}$$

де R - радіус кавітаційної порожнини, $U = dR/dt$ - швидкість схлопування кавітаційної порожнини, P_∞ - гідростатичний тиск, P_Π - тиск насичених парів, $P(R)$ - тиск на поверхні бульбашки, $\gamma = c_p/c_v$ - співвідношення питомих теплоємностей досліджуваної рідини, c_0 - УЗ швидкість в рідині, μ - в'язкість рідини, ρ_0 - густина рідини, σ - поверхневий натяг, $\sigma/2R$ - обумовлений ним тиск, $P_m \sin(\omega t)$ - гармонічні коливання акустичного тиску. В загальному випадку це рівняння не має аналітичного розв'язку, проте для певних частот та амплітуд звукового поля отримують числові розв'язки для термодинамічних параметрів в області руйнування кавітаційної порожнини.

2.1.3 Системні параметри та ефективність використання енергії ультразвуку для сонохімічних процесів

Із попереднього розгляду стає зрозумілим, що такі параметри системи як акустична частота та потужність, а також природа рідини, висота стовпа рідини та температура рідини, прикладений тиск суттєво впливають на протікання процесу акустичної кавітації і відповідно на хімічні та фізичні ефекти, які його супроводжують. Геометрія реактора та джерело акустичних коливань також є важливими компонентами, які необхідно враховувати при ініціюванні явища кавітації. В огляді (Wood et al., 2017) кожен з перелічених параметрів розглядався з точки зору їх впливу на характеристики кавітаційних бульбашок і на їх сонохімічну активність.

Відомо, що явище акустичної кавітації має пороговий по відношенню до

акустичної потужності характер. Існує нелінійна залежність у вигляді граничних кривих Еше між частотою акустичної хвилі і граничним тиском, при якому збуджується кавітація (Флінн, 1967). Чим нижче частота акустичної хвилі, тим нижче порогове значення акустичного тиску. Область частот від 20 до 100 кГц, тобто низькочастотні високої потужності акустичні хвилі, використовуються для сонохімії, таких областей, як УЗ-очищення, УЗ-зварювання та інших технологічних операцій, про які йшла мова в попередньому розділі. З розвитком потужного обладнання (Mason and Lorimer, 2002), частотний діапазон, придатний для застосування в сонохімії, був розширений до 2 МГц. Але переважна більшість дослідників для сонохімічних експериментів використовує високоінтенсивне УЗ обладнання (на основі УЗ горну (horn)), що працює на частоті (20 ÷ 55) кГц. УЗ діапазон > 2 МГц низької потужності використовується для аналітичних цілей та медичної візуалізації. Типовий лабораторний сонохімічний реактор представлений на [Рисунку 2.5](#).

Важливим питанням є ефективність використання енергії ультразвуку для сонохімічних процесів. Встановлено, що для кавітаційної порожнини, яка заповнена газом або пароподібною газовою сумішшю, враховуючи її ізотермічне зростання та адіабатичний колапс, енергія E_c ($E_c = W/t_c$, де W - загальна робота, проведена оточенням порожнини під час ізотермічного розширення та адіабатичного стиснення, t_c - тривалість життя порожнини), що виділяється бульбашкою в кінці колапсу, збільшується із збільшенням частоти і зменшується зі збільшенням інтенсивності для окремої порожнини (Vichare et al. 2000). В той же час, при підвищенні частоти збільшується інтенсивність порога для кавітації, який визначається як амплітуда акустичного тиску, при якій вперше проявляється кавітаційна подія (див., наприклад, Sponer 1990, а також [Рис.2.6](#)).

Спостереження, про які повідомлялося в літературі, показують, що кавітаційні порожнини на низьких частотах неефективні в плані використання

енергії ультразвуку для сонохімічних процесів. Так наприклад, виділення йоду знижується до нуля при збільшенні УЗ-інтенсивності (Guiterez and Henglein 1990). Дослідження сонохімічної деградації водного тетрахлориду вуглецю на різних частотах свідчить про більшу ефективність процесу на частоті 500 кГц, ніж при 20 кГц (Francony and Petrier 1996). Встановлено також, що фізичні ефекти ультразвуку (наприклад, пошкодження поверхні) домінують на низьких частотах, а кавітаційне нагрівання руйнуючих бульбашок відбувається на всьому діапазоні частот.

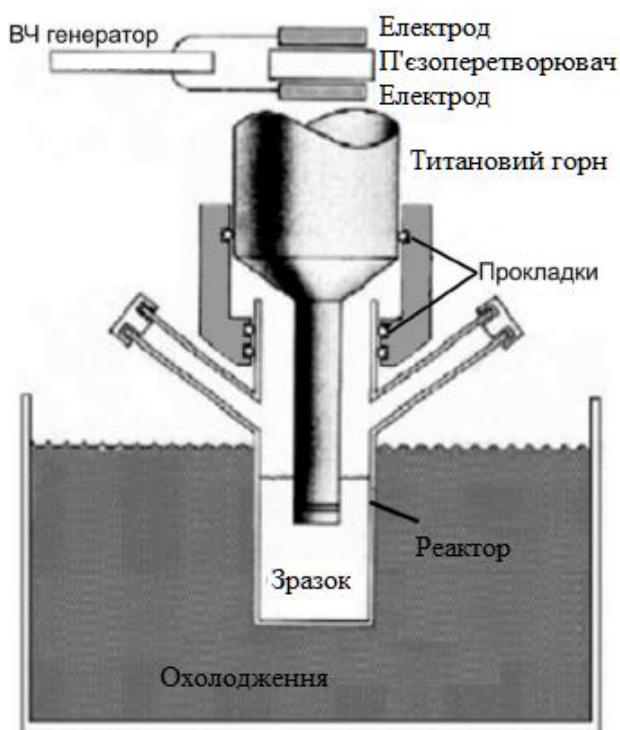


Рисунок 2.5 - Типова лабораторна установка для сонохімічних реакцій, використовує високоінтенсивний ультразвуковий горн (частота, зазвичай, становить близько 20 кГц) з акустичною потужністю від 10 до 100 Вт. Адаптовано з (Xu et al., 2013).

Таким чином, загальному успіху сонохімічних процесів сприяють нижча інтенсивність і вища частота ультразвуку. Але бульбашка містить не тільки газ, який розчиняється у рідині, але і пару з рідини. Кількість пари в бульбашці залежить від тиску пари рідини, що сильно залежить від температури основного об'єму рідини. Вища температура та низький тиск призводять до збільшення тиску насиченої пари. При цьому ефективність колапсу порожнини зменшується. Крім того, на високих УЗ частотах > 2 МГц час циклу

розрідження є занадто коротким, щоб кавітаційна бульбашка виросла до розміру, достатнього для розриву рідини, тому кавітація не спостерігається.

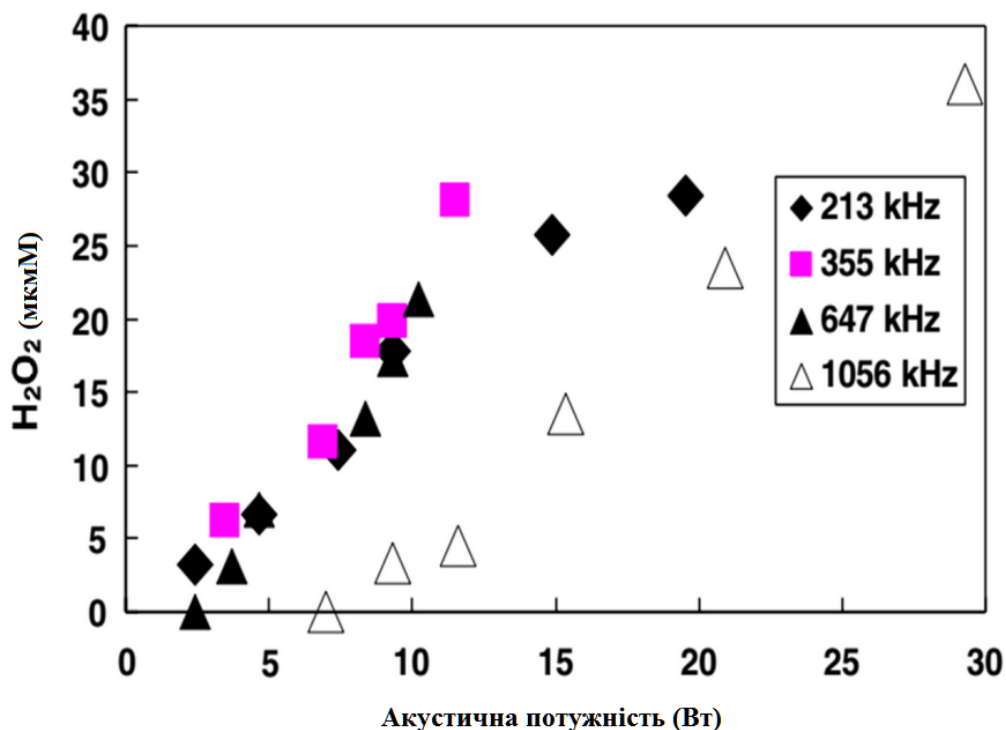


Рисунок 2.6 - Варіація виходу H_2O_2 у воді з частотою та потужністю ультразвуку (Kanthale et al., 2008). Загальновизнано, що вихід H_2O_2 можна розглядати як показник сонохімічної активності.

2.1.4 Кавітація в криогенній рідині при високочастотному режимі УЗ навантаження.

В дисертаційному дослідженні запропоновано ініціювати кавітацію звуком МГц частоти в рідкому азоті (LN_2). В контексті проблеми, яка розв'язується (акустично стимульоване структурування поверхні твердого тіла, ініціація ростових процесів для створення нових композитних структур на основі базових напівпровідників), отримання стійкого кавітаційного ефекту при кумуляції акустичної енергії МГц діапазону цікаво перш за все можливістю потужного впливу на об'єкт дослідження на нанометровому рівні. Чи існує спосіб збільшити акустичну потужність та досягти руйнації

суцільності рідкого середовища у високочастотній області? Так, це фокусування акустичних хвиль. Технологія фокусованого ультразвуку високої інтенсивності (HIFU, high-intensity focused ultrasound) (Dubinsky et al. 2008) знайшла застосування в медицині в малоінвазійній хірургії для локальної дії на глибоко розташовані тканини організму.

Як показав огляд літературних джерел (див. Розділ 1, параграф 1.5), більшість експериментальних робіт, що стосуються акустичної кавітації, проводились у воді та кількох органічних рідинах поблизу кімнатної температури. Оскільки ми маємо справу з напівпровідниковими твердими тілами (Si та GaAs) як об'єктами дослідження кавітаційного впливу, необхідно пам'ятати, що при застосуванні води як середовища-посередника під дією ультразвуку відбувається її соноліз та утворення вільних радикалів: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot$, одна з схем рекомбінації яких передбачає утворення перекису водню $\text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. Кількість утвореного H_2O_2 навіть розглядається, як показник сонохімічної активності (Рис. 2.6). В той же час відомо, що ця речовина є агресивною по відношенню до досліджуваних матеріалів, оскільки може вступати з ними в хімічну взаємодію, приводити до окислення та утворення гідроксильних сполук (Kelly & Reynders, 1987; Neuwald et al., 1995). Натомість, застосування азоту в якості середовища-посередника дозволяє вивчати кавітаційний вплив (дію надвисоких температур та тисків, кумуляційних струменів та ударних хвиль) напряму, уникаючи неконтрольованого хімічного впливу.

Слід також зазначити, що через невелику приховану теплоту випаровування порівняно з водою (0,2 МДж/кг для LN_2 проти 2,4 МДж/кг для H_2O) рідкий азот дуже чутливий до нагнітання тепла. Робоча температура LN_2 близька до критичної температури цієї рідини, а кавітаційна міцність LN_2 на порядок нижча від кавітаційної міцності води (див. Рис. 2.2). Отже досягти стану кавітуючої рідини для азоту набагато легше, ніж для води. Більше того, кавітаційні зародки зазвичай існують у криогенних рідинах у вигляді твердих

частинок замерзлих газів, що виникають внаслідок недостатнього очищення технічного LN_2 або через недосконаlostі теплоізоляції кріогенних систем.

Ще одне питання є важливим для розгляду явища кавітації в рідкому азоті. Чи достатньо енергії, яка виділяється під час колапсу кавітаційних порожнин для дисоціації молекули N_2 ? Азот у вільному стані існує у формі двоатомних молекул N_2 , які мають потрійний зв'язок між атомами $\text{N}\equiv\text{N}$ (довжина зв'язку $d_{\text{N}\equiv\text{N}} = 0,1095$ нм). Маючи потрійний зв'язок молекула азоту є доволі хімічно інертною, і тому для її дисоціації $\text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{N}$ необхідна велика кількість енергії. Енергія зв'язку молекули N_2 становить ~ 945 кДж/моль (Dean, 1999). Такі умови досягаються, наприклад, при розрядах блискавок, коли температура сягає 25000°C і вище.

Ступінь термічної дисоціації N_2 при 3000°C становить всього 0,1%, а при температурі близько 5000°C досягає декількох відсотків (при нормальному тиску). У високих шарах атмосфери відбувається фотохімічна дисоціація молекул N_2 . У лабораторних умовах можна отримати атомарний азот, пропускаючи газоподібний N_2 при сильному розрядженні через поле високочастотного електричного розряду. Атомарний азот набагато активніше молекулярного: зокрема, при звичайній температурі він реагує з сіркою, фосфором, миш'яком і з рядом металів, наприклад, із ртуттю.

Імовірність термічної дисоціації N_2 в умовах нашого експерименту мала. На даний час не існує експериментальних підтверджень того, що температура колапсуючих бульбашок досягає таких високих значень. Тому було зроблено припущення про поєднання екстремальних умов руйнування бульбашок з каталітичною дисоціацією азоту на поверхні металу (Katz & Kosloff, 1995). Відповідно, на всі досліджувані зразки (Si та GaAs) перед кавітаційною обробкою осаджувалися смужки сплаву Cu-Ni. Бар'єр дисоціації (Sellers & Anderson, 2001) N_2 у разі Ni становить 92 кДж/моль, а у випадку Cu - 146 кДж/моль, тобто набагато нижче, ніж 945 кДж/моль.

2.2 Застосовані в роботі режими ультразвукової обробки.

Розглянемо умови ультразвукової обробки досліджуваних матеріалів в умовах прямого акустичного впливу та при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику, застосовані в дисертаційному дослідженні.

2.2.1 Дослідження впливу ультразвуку на тверде тіло в умовах кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику.

В дисертаційному дослідженні розроблено та змонтовано ультразвуковий реактор, в якому для кавітаційної обробки твердого тіла застосовується звук мегагерцової частоти, потужності якого достатньо для збудження кавітації, а в якості рідкого середовища-посередника застосований рідкий азот (Savkina & Smirnov 2010; Savkina & Smirnov 2016). Для активації кавітації ми використовували високочастотну систему (МГц) з фокусуючим резонатором, застосування якого в нашому експерименті дозволило збільшити потужність високочастотного ($3 \div 6$ МГц) акустичного поля від 1 до 15 Вт см⁻². На [Рис. 2.7](#) предсталене схематичне зображення УЗ реактора, обладнаного фокусуючою акустичною системою.

УЗ реактор представляє собою відкачуваний резервуар з нержавіючої сталі (1) з внутрішнім мідним корпусом (2), обладнаним акустичною системою та заповненим технічним азотом (див. [Рисунок 2.7](#)). Для генерації ультразвука був використаний керамічний п'єзоелектричний перетворювач (PZT-19) діаметром 12 мм і резонансною частотою 3 МГц (або 6 МГц). Вихідна напруга УЗ генератора не перевищувала 5 В, а початкове значення акустичної інтенсивності $W_{уз}$ не перевищувало 1 Вт/см².

Для підсилення УЗ інтенсивності використовували циліндричний мідний концентратор (лінзу). Коефіцієнт підсилення по інтенсивності акустичної системи (PZT + мідна лінза) можна оцінити за формулою (Розенберг, 1969):

$$k_I = \frac{4Ff_{y3}}{c_1} \sin \gamma \quad (2.5),$$

де $f_{\text{УЗ}}$ – УЗ частота, γ – кут розкриття хвильового фронту, c_1 – акустичний імпеданс азоту, F – фокусна відстань:

$$F = R_{\text{кр}} \left(1 + \frac{n^2}{1 - n^2} \cos \beta \left(1 + \sqrt{1 + \frac{1 - n^2}{n^2} \cos \beta} \right) \right) \quad (2.6)$$

$n = c_1/c_2$ – показник заломлення акустичної системи.

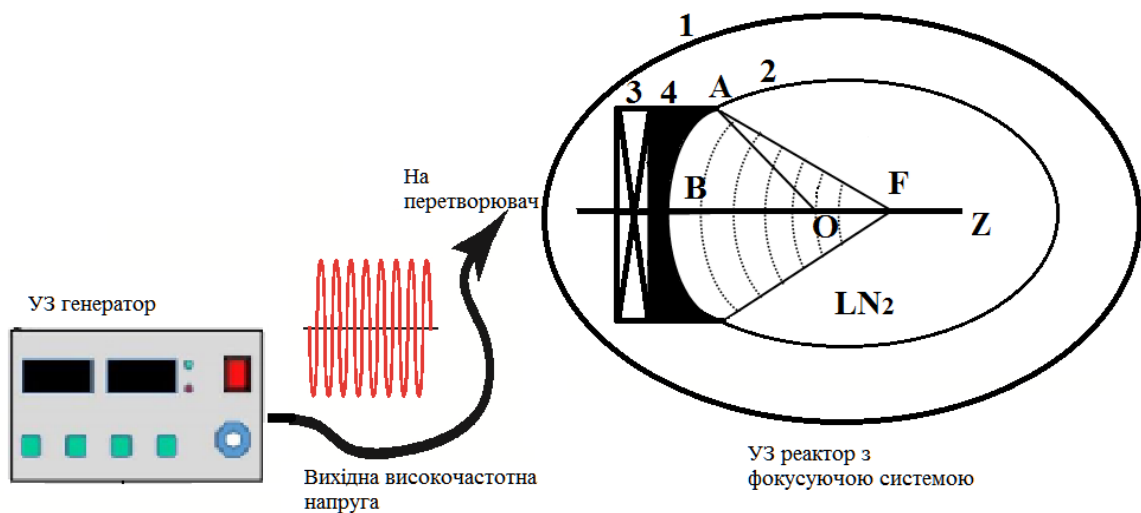


Рисунок 2.7 Схематичне зображення УЗ реактора (вид зверху): резервуар з нержавіючої сталі (1) з внутрішнім мідним корпусом (2), обладнаним акустичною системою – п'єзoeлектричним перетворювачем (3) та мідною лінзою (4); $AO = R_{\text{кр}}$ – радіус кривизни, $AF = F$ – фокусна відстань, $\angle AOB = \beta$, $\angle AFB = \gamma$.

Підсилення інтенсивності акустичної системи, оцінене згідно з формулою (2.5), становило близько 58. Акустична відповідність PZT-перетворювача до мідної лінзи достатня для задоволення умови прозорості межі ($\sim 98\%$). В той же час акустичний опір рідкого азоту ($\rho c_1 \sim 0,7 \times 10^6 \text{ кг м}^{-2} \text{ с}^{-1}$) малий порівняно з

імпедансом мідної лінзи ($\rho c_2 \sim 3 \times 10^7 \text{ кг м}^{-2} \text{ с}^{-1}$). Як наслідок, відношення випромінюваної акустичної потужності до розсіяної потужності становить $\sim 55\%$. Напівпровідникова мішень розміщала в середині мідної порожнини з акустичним приводом у зоні фокусування (див. [Рисунок 2.2](#)). Максимальне значення інтенсивності у фокусі акустичної системи становило $\sim 15 \text{ Вт см}^{-2}$.

УЗ реактор був обладнаний також системою контролю температури, що складалася з вуглецевих резисторних термометрів, термічно підключених до внутрішньої частини корпусу, та фотодетекторів, які використовувались для контролю випромінювання світла. Режим обробки напівпровідників був обраний наступним чином. Дизайн експериментальної комірки не дозволяв візуально спостерігати явище кавітації. Водночас, як правило, реєструються явища, що супроводжують кавітацію. По-перше, коли акустична потужність досягала певного значення W_1 , спостерігалось охолодження в мідній комірці, заповненій рідким азотом, нижче 78 К. Терморезистори реєстрували зниження температури до $\sim 76 \text{ К}$. Це може бути пов'язано з ефектом випаровувального охолодження, що призводить до зниження середньої температури рідини в кавітаційній області. При подальшому збільшенні потужності акустичного опромінення до W_2 реєструвалось випромінювання світла з експериментальної комірки, заповненої рідким азотом, яке могло бути пов'язане із збудженням сонолюмінесценції. Таким чином, напівпровідникові зразки піддавалися обробці в акустично керованій комірці, заповненій LN_2 при $W_{\text{УЗ}} \sim W_2 > W_1$.

2.2.2 Ультразвукова обробка в умовах прямого акустичного впливу.

Дослідження впливу ультразвуку на властивості гетероепітаксійних структур на основі твердих розчинів HgCdTe проводилися в режимі амплітудно-залежних акустичних втрат, які призводять до незворотніх змін параметрів структур. Блок схема установки, яка була використана для контролю режимів УЗ навантаження та дослідження впливу ультразвуку на експериментальні зразки представлена на [Рис. 2.8](#) Високочастотна напруга з УЗ генератора

подавалася на п'єзоперетворювач. Буфер з плавленого кварцу був використаний для теплової розв'язки та електричного узгодження системи зразок-буфер-перетворювач. Для створення акустичного контакту між зразком і буфером та буфером і п'єзоперетворювачем використовувалося вакуумне масло, що також виключало додаткові деформації системи при закріпленні. Контроль амплітудно-частотної характеристики та вибір

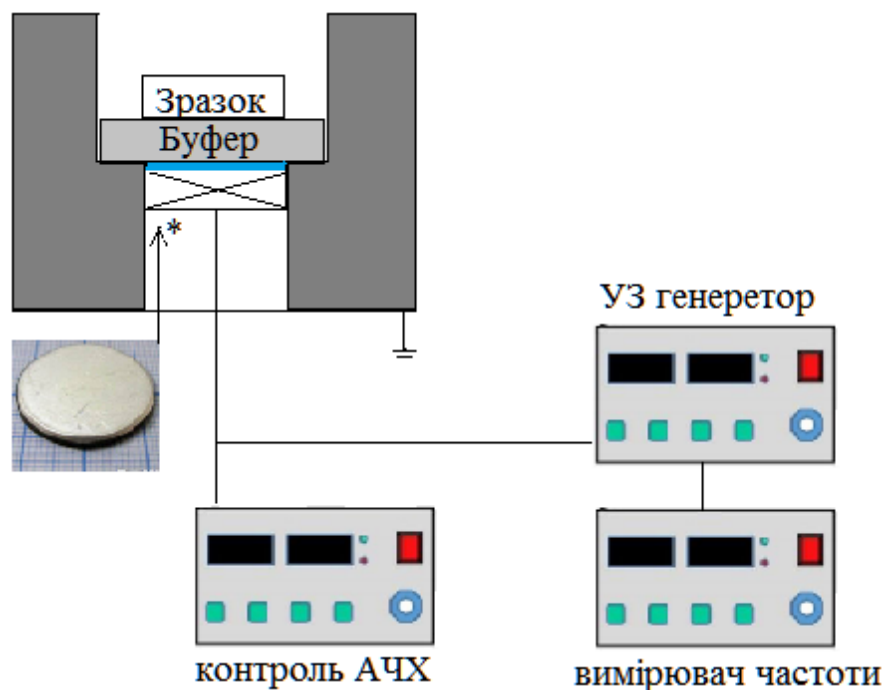


Рисунок 2.8 - Блок-схема установки для УЗ обробки зразків в умовах прямого акустичного впливу: (*) – п'єзоелектричний перетворювач. АЧХ – амплітудно-частотна характеристика.

оптимального режиму обробки здійснювався за допомогою характеріографа Х1-38. Частота контролювалася приладом ЧЗ-35А.

Для того, щоби оцінити інтенсивність ультразвуку, яка вводилася в досліджувані структури, достатньо знати напругу на виході генератора та характеристики перетворювача. Втратами енергії в шарі, який створює акустичний контакт, можна знехтувати. В такому випадку електрична

потужність, яка подається з генератора на п'єзоперетворювач, дорівнює акустичній потужності, яка потрапляє з п'єзоперетворювача у кварцовий буфер (Перга, 1991):

$$U^2/R_H = W_{yz}S \quad (2.7)$$

де U - значення напруги на виході генератора,

R_H - опір випромінювання п'єзоелектричного перетворювача,

W_{yz} - інтенсивність звуку,

S - площа п'єзоперетворювача, що має акустичний контакт із буфером. Опір випромінювання п'єзоелектричного перетворювача можна записати у вигляді:

$$R_H = M(8K^2 C f_{yz} A)^{-1}, \quad (2.8)$$

де K - коефіцієнт електромеханічного зв'язку п'єзоперетворювача,

C - ємність п'єзоперетворювача,

A - відношення хвильового опору перетворювача $(\rho c)_T$ до хвильового опору буфера $(\rho c)_B$, $\rho_{B,T}$ та $c_{B,T}$ - відповідно густина та швидкість повздовжньої акустичної хвилі в буфері (індекс B) та в перетворювачі (індекс T), f_{yz} - резонансна частота перетворювача, параметр M визначає частотну характеристику опору випромінювання та при умові резонансного збудження п'єзоперетворювача дорівнює одиниці (Перга, 1991).

Підставляючи вираз (2.8) у (2.7), отримаємо для інтенсивності ультразвуку

$$W_{yz} = 8U^2 K^2 C f_{yz} (\rho c)_T / (\rho c)_B S \quad (2.9)$$

Також легко визначити величину механічних напружень σ_{yz} (або ефективного тиску P), які створюються акустичною хвилею в зразку. Величина

$\sigma_{\text{УЗ}}$ (або P) пов'язана з $W_{\text{УЗ}}$ виразом $\sigma_{\text{УЗ}} = (W_{\text{УЗ}}(\rho c)_s)^{1/2}$, $(\rho c)_s$ - хвильовий опір зразка. Отже, для звукового тиску чи механічних напружень, які створюються ультразвуком, маємо вираз:

$$\sigma_{\text{УЗ}} = (8U^2 K^2 C f_{\text{УЗ}}(\rho c)_T (\rho c)_S / (\rho c)_B S)^{1/2} \quad (2.10)$$

Значення УЗ інтенсивності $W_{\text{УЗ}}$, використані в роботі, не перевищували величини 10^4 Вт/м^2 .

2.3 Висновки до Розділу 2.

Отже, в другому розділі роботи дисертації описана методологія прямого застосування ультразвуку для формування властивостей напівпровідникових кристалів та розглянуті методологічні основи нового методу незворотної модифікації напівпровідникових кристалів під дією ультразвуку високої частоти та інтенсивності при кумуляції акустичної енергії в середовищі-посереднику, яка проявляється у явищі ультразвукової кавітації. Метою метода є надання зазначеним матеріалам нових властивостей та розширення діапазону їх застосування. Сконструйовано УЗ реактор, в якому для збудження кавітації застосовується метод фокусування акустичних хвиль частоти $(1 \div 6) \text{ МГц}$, 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.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2

- .
- Brotchie, A., Grieser, F., & Ashokkumar, M. (2009). Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation. *Physical review letters*, 102(8), 084302.
- Dean, John A. Lange's. Handbook of Chemistry. Fifteenth Edition. McGRAW-HILL, INC.1999 ISBN 0-07-016384-7.
- Dubinsky, T. J., C. Cuevas, M. K. Dighe, O. Kolokythas and J. H. Hwang. 2008. High-Intensity Focused Ultrasound: Current Potential and Oncologic Applications. *American Journal of Roentgenology* 190: 191-99.
- Francony, A. and C. Petrier. 1996. Sonochemistry degradation of CCl₄ in aqueous solutions at two frequencies, 20 and 500 kHz. *Ultrason Sonochem* 3: S77-S82.
- Guiterez, M., and A. Henglein. 1990. Chemical action of ultrasound: Observation of an unprecedented intensity. *J Phys Chem* 94: 3625-36.
- Hua, I., R. H. Hoechemer, M. R. Hoffmann. 1995. Sonolytic Hydrolysis of p-Nitrophenyl Acetate: The Role of Supercritical Water. *J Phys Chem* 99 (8): 2335-42.
- Kanthale, P., M. Ashokkumar, F. Grieser. 2008. Sonoluminescence, sonochemistry (H₂O₂ yield) and bubble dynamics: Frequency and power effects. *Ultrason Sonochem* 15: 143-50.
- Katz, G., & Kosloff, R. (1995). Temperature dependence of nitrogen dissociation on metal surfaces. *The Journal of chemical physics*, 103(21), 9475-9481.
- Kelly, J. J., & Reynders, A. C. (1987). A study of GaAs etching in alkaline H₂O₂ solutions. *Applied Surface Science*, 29(2), 149-164.
- Margulis, M.A. 1992. Fundamental aspects of sonochemistry. *Ultrasonics* 30 (3): 152-55.
- Mason, T. J., and J. P. Lorimer. 2002. Introduction to Applied Ultrasonics. In *Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG.

- Neppiras E.A. Acoustic cavitation // *Phys. Repts.* – 1980. – V. 61, N 3. – P. 159 – 251.
- Neuwald, U., Feltz, A., Memmert, U., & Behm, R. J. (1995). Chemical oxidation of hydrogen passivated Si (111) surfaces in H₂O₂. *Journal of applied physics*, 78(6), 4131-4136.
- Nikitenko, S.I. and R. Pflieger. 2017. Toward a new paradigm for sonochemistry: Short review on nonequilibrium plasma observations by means of MBSL spectroscopy in aqueous solutions. *Ultrason Sonochem* 35B: 623-30.
- Rosenberg, L.D. Ed., High-intensity Ultrasonic Fields. - Plenum Press: New York, 1971.
- Savkina R. K. Nitrogen incorporation into GaAs lattice as a result of the surface cavitation effect/ R.K. Savkina, A.B. Smirnov // *Journal of Physics D: Applied Physics.* - 2010.- Vol.43, no.42.- P.425301.
- Savkina R.K. Structured Silicon Surface via Cavitation Processing for the Photovoltaic and Biomedical Application / R.K. Savkina, A.B. Smirnov // In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications*. Springer Proceedings in Physics (Springer, Cham.). - 2016.- Vol 183. -P.291-303.
- Sellers, H., & Anderson, J. (2001). Dissociation and recombination rate constants for N₂ on Cu and Ni group transition metal surfaces. *Surface science*, 475(1-3), 11-17.
- Sponer, J. 1990. Dependence of the cavitation threshold on the ultrasonic frequency. *Czechoslovak Journal of Physics* 40(10): 1123-32.
- Suslick, K.S., W.B. McNamara III, and Y. Didenko. 1999. Hot Spot Conditions During Multi-Bubble Cavitation. In *Sonochemistry and Sonoluminescence*, ed. L. A. Crum, T. J. Mason, J. Reisse, K.S. Suslick, 191-204. Kluwer Publishers: Dordrecht, Netherlands.
- Vichare, N. P., P. Senthilkumar, V. S. Moholkar, P. R. Gogate, and A.B. Pandit. 2000. Energy Analysis in Acoustic Cavitation. *Ind Eng Chem Res* 39: 1480-6.

- Weninger, K.R., C.G. Camara, S.J. Putterman. 2000. Observation of bubble dynamics within luminescent cavitation clouds: Sonoluminescence at the nano-scale, *Phys. Rev.* 63 , 016310-1–016310-7.
- Wood, R. J., J. Lee, M. J. Bussemaker. 2017. A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions. *Ultrason Sonochem* 38: 351-370.
- Xu, H., B. W. Zeiger and K. S. Suslick. 2013. Sonochemical synthesis of nanomaterials. *Chem Soc Rev* 42: 2555-2567.
- Агранат, Б.А., Основы физики и техники ультразвука: Учеб. пособие для вузов / Б.А. Агранат, М. Н. Дубровин, Н.Н. Хавский и др. – М.: Высш. шк., 1987. – 352 с.
- Акуличев В.А. Кавитация в криогенных и кипящих жидкостях. – М.: Наука, 1978. – 220 с.
- Перга В.М. Нові методи дослідження властивостей твердих тіл. Акустична емісія: Навчальний посібник.-К.: УМК ВО, 1991.-282 с.
- Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях // Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. – М.: Мир, 1967. – Т. 1, Ч. Б. – С. 7 – 138.

РОЗДІЛ 3.

ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРІВ

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ПІД ДІЄЮ УЛЬТРАЗВУКУ

Гетероепітаксійні системи на основі $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ) посідають особливе місце на ринку ІЧ оптоелектроніки, незважаючи на конкуренцію з боку халькогенідів металів (PbS, PbSe), антимоніда індію (InSb), силіцида платини (PtSi), домішкових кремнію (Si:x) і германію (Ge:x) і з боку так званих QWIP детекторів - багатошарових структур з квантовими ямами на базі GaAs/AlGaAs і пр. (Rogalski, 2011). На основі наноструктурованих елементів твердого розчину $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ виготовлені Т-прилади далекого ІЧ і ТГц діапазонів. Ще одне унікальне використання напівпровідникових квантових точок на основі сполук A_2B_6 ($\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, CdTe/CdSe, $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CdS}$, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}/\text{CdTe}/\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ та ін. (див. наприклад Nan et al., 2012) - це мультиспектральна (650 ÷ 900 нм) флуоресцентна томографія (MSFI), яка незамінна в біомедицині для ранньої діагностики тяжких захворювань.

Стійкість електричних параметрів твердих розчинів КРТ є одним з визначальних показників надійності ІЧ детекторів на його основі. Якість електронних пристроїв може суттєво погіршуватися внаслідок деградації їх параметрів, викликані дією деформації різного походження. КРТ є достатньо пластичним матеріалом, утворення дефектів в якому відбувається як при обробці, так і при зберіганні. Крім того, такий важливий параметр фотоприймальних пристроїв як виявляюча здатність, значною мірою залежить від умов на поверхні та гетерограниці структур на основі КРТ. У зв'язку з цим, застосування високочастотних акустичних коливань є зручним засобом введення матеріалу у нерівноважний стан та, як наслідок, активації процесу перетворення в системі дефектів з метою дослідження зміни його властивостей, стимульованої дією деформації та інших факторів, які супроводжують розповсюдження акустичної хвилі в напівпровіднику. Саме

цей фактор був використаний в роботі для розв'язання завдання створення в структурах на основі твердих розчинів HgCdTe умов для детектування ІЧ-випромінювання без суттєвого охолодження шляхом моделювання процесів переносу носіїв заряду та структурних перетворень в умовах прямого акустичного впливу на гетероструктури HgCdTe на різних підкладках.

3.1 Особливості твердих розчинів HgCdTe

Кристалічна ґратка твердих розчинів HgCdTe відноситься до кубічної структури типу сфалериту (просторова група $F\bar{4}3m$). Структура сфалериту (або цинкової обманки) представляє собою дві гранецентровані кубічні підґратки, які проникають одна в одну – перша підґратка складається з атомів Te, оточених атомами випадково розподіленими атомами Cd та Hg другої підґратки (Неніні, 2002). Елементарна комірка твердого розчину КРТ показана на [Рис.3.1](#).

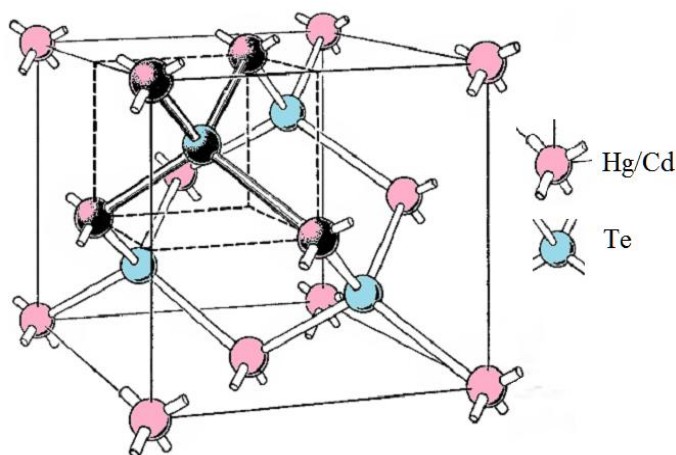


Рисунок 3.1. Елементарна комірка HgCdTe.

Хімічний зв'язок в КРТ є переважно ковалентним. В той же час, для обох сполук CdTe та HgTe характерна досить висока ступінь іонності: $f_i(\text{CdTe})=0.72$, $f_i(\text{HgTe})=0.65$ (Phillips, 1973). Було встановлено, що розподіл валентного заряду як в CdTe (Chelikowski & Cohen, 1976), так і в твердому розчині (Hass et al., 1983) зсунутий до Te.

Особливістю твердих розчинів HgCdTe є слабкість зв'язу Hg-Te, оскільки

зв'язок Hg-Te менш іонний ніж зв'язок Cd-Te (Chen et al., 1983). Ентальпія утворення зв'язку Hg-Te складає величину 0,33 еВ, що майже в три рази менше за ентальпію утворення зв'язку Cd-Te – 1,044 еВ (Лазарев, 1979). Наслідком слабкості зв'язку Hg-Te є полегшене утворення власних дефектів - вакансій ртуті V_{Hg} , які є акцепторами, та міжвузлової ртуті Hg_i , яка є донором, та значні втрати ртуті при обробках та зберіганні матеріалу. Крім того, тверді розчини HgCdTe характеризуються низьким порогом пластичності та, як наслідок, містять велику кількість лінійних дефектів, складну блочну структуру, включення другої фази та чутливі до будь-якого зовнішнього впливу - в тому числі і до дії ультразвукового навантаження.

Дослідження впливу ультразвуку на властивості твердих розчинів HgCdTe проводилися як в режимі амплітудно-залежних акустичних втрат, які призводять до незворотніх змін в матеріалі, так і в динамічному режимі зворотніх ефектів. Узагальнення результатів цих робіт дозволяє говорити про дислокаційну природу АС ефектів та сформулювати деякі узагальнення:

- дисперсія акустичних характеристик в кристалах HgCdTe відповідає моделі вимушених резонансних коливань малокутових границь внаслідок субблочної будови матеріалу (Калитенко и др., 1988; Олих и др., 1985; Олих и др., 1989);
- залишкові ефекти покращення електричних та фотоелектричних характеристик матеріалу в результаті УЗО відбувається за рахунок рекомбінації надлишкової ртуті, релаксації внутрішніх напруг та зниження потенційних бар'єрів, тоді як деградація матеріалу після довготривалих УЗО зумовлена домінуванням (внаслідок виснаження джерел атомів Hg) конкуруючого до заліковування процесу генерації V_{Hg} (Любченко и Олих, 1985; Баранский и др., 1986; Ананиязов и др., 1988; Баранский и др., 1990);
- акустично ститмульовані ефекти демонструють залежність від густини протяжних дефектів як при амплітуднозалежних втратах (Мысливец и Олих, 1990), так і при динамічному режимі УЗ впливу (Savkina & Vlasenko, 2002);

- зворотні ефекти при допороговому УЗ навантаженні обумовлені процесами трансформації системи точкових дефектів, зв'язаних поблизу дислокацій, а також акустично стимульованим згладженням макроскопічного внутрікристалічного потенціалу (Власенко и др., 1999а, 1999б, 2000, 2001).

Необхідно зазначити, що узагальнення результатів УЗ впливу на властивості кристалів HgCdTe є доволі непростою задачею, оскільки підібрати набір зразків цього матеріалу з близькими параметрами та ідентичною системою дефектів практично неможливо внаслідок названих вище особливостей останнього. Стан дефектної структури та значення основних електричних параметрів варіюються навіть у границях окремого злитка. В той же час, технологія отримання гетероструктур на основі твердих розчинів HgCdTe дозволяє вирощувати матеріал приладної якості та високого ступеня повторюваності вихідних параметрів, що спрощувало би інтерпретацію даних, отриманих в результаті УЗ досліджень. Зауважимо, що робіт, присвячених дослідженню впливу ультразвуку на властивості гетероструктур на основі твердих розчинів HgCdTe, в літературі на час проведення досліджень знайдено не було. Тому таке дослідження мало всі шанси отримати нові результати, які би були актуальним як з точки зору наукової новизни, так і практичного застосування.

3.2 Дослідження впливу ультразвуку на електричні властивості гетероепітаксійних шарів $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

3.2.1 Підготовка та УЗ обробка досліджуваних зразків.

Предметом дослідження були тонкі плівки $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (КРТ) *n*- та *p*-типу провідності ($x = 0,2 \div 0,22$) для FPA приладів спектрального діапазону $8 \div 12$ мкм. Тонкі шари КРТ формувалися методами рідинно-фазної та молекулярно-променевої епітаксії (РФЕ та МПЕ відповідно) на напівізолюючих підкладках CdZnTe та GaAs відповідно. Шари *p*-типу провідності були отримані шляхом відпалу зразків *n*-типу провідності при температурі $(200 \div$

300)°C. Великий опір підкладинкового матеріалу виключав будь-який вплив на результати електричних вимірів. Товщина шарів визначалася за допомогою оптичного мікроскопа та знаходилася в межах $(10 \div 20)$ мкм.

Гетероструктури КРТ оброблялися ультразвуком з частотою 7.5 МГц протягом $(30 \div 60)$ хвилин при кімнатній температурі. Інтенсивність ультразвукової обробки (УЗО) була такою, що акустично стимульовані ефекти мали залишковий характер. Вивчалися температурні ($T = 80 \div 300$ °K) та магнітопольові ($B = 0 \div 0,7$ Тл) залежності коефіцієнту Холла та питомої електропровідності. Визначення коефіцієнту Холла та провідності епітаксійних шарів КРТ проводилося за методом Ван дер Пау при $T = 80^\circ\text{K}$.

3.2.2 Магнітопольові залежності коефіцієнту Холла для епітаксійних шарів $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ n - та p -типу провідності.

Після УЗО зміна вимірюваних величин спостерігалася для всіх досліджуваних зразків. На [Рис.3.2 \(а\) та \(б\)](#) представлені типові магнітопольові залежності коефіцієнту Холла для епітаксійних шарів КРТ n - та p -типу провідності відповідно. Точки на рисунках відповідають експериментально отриманим значенням, а лінії є результатом розрахунку. Магнітопольові залежності коефіцієнту Холла були розраховані на основі моделі, яка враховувала декілька типів носіїв заряду, за допомогою виразу (Beer, 1963):

$$eR_H(B) = \frac{\sum a_i \mu_i c_i(B)}{(\sum c_i(B))^2 + B^2 (\sum a_i \mu_i c_i(B))^2} \quad (3.1)$$

де e – заряд електрона; $c_i = n_i \mu_i / (1 + \mu_i^2 B^2)$; n_i – концентрація i -го типу носія; μ_i – рухливість i -го типу носія; $a_i = -1$ для електронів, $a_i = +1$ для дірок; B – густина магнітного поля. Крім того електрична провідність у відсутності магнітного поля була задана, як $\Sigma(0) = e \Sigma c_i(0)$. Проведений аналіз дозволив отримати

значення концентрації та рухливості носіїв заряду до і після ультразвукової обробки.

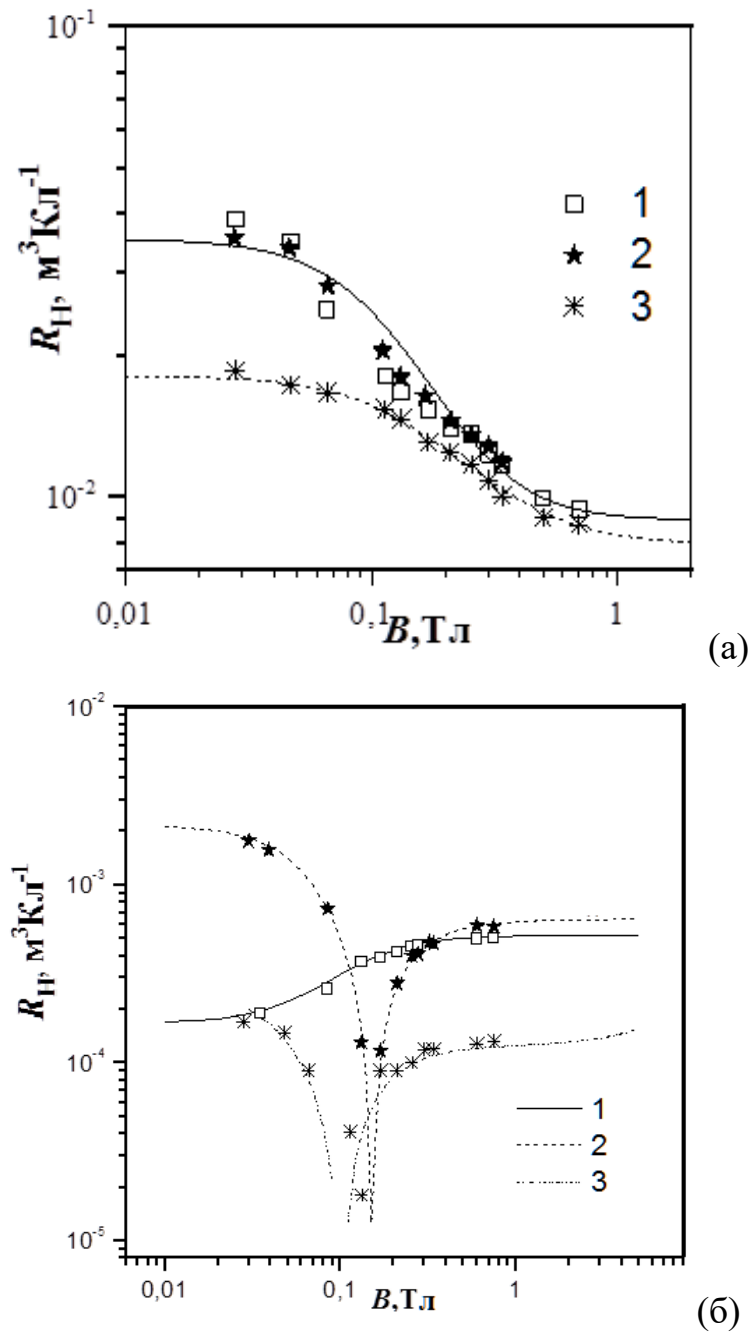


Рисунок 3.2 – Магнітопольові залежності коефіцієнту Холла для типового зразка КРТ *n*-типу (а) та *p*-типу (б) провідності, вирощеного методом МПЕ та РФЕ відповідно: крива 1 – вихідна залежність, криві 2,3 – після першої та другої УЗО відповідно. (Savkina et al., 2007).

Таблиця 3.1 Параметри носіїв заряду типових досліджених при $T=80^\circ\text{K}$ зразків епітаксійних шарів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, вирощених методом МПЕ. Власна концентрація носіїв заряду n_i (80 К, $x=0,22$)= $1 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$, n_i (80 К, $x=0,21$)= $2,9 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (див. **Додаток 2**). Параметри n_d та μ_{nd} – концентрація та рухливість електронів шару d_{layer} .

Зразок	p, n см^{-3}	μ_p, μ_n $\text{см}^2/\text{В с}$	n_d , см^{-3}	μ_{nd} , $\text{см}^2/\text{В с}$	d_{layer} , $\mu\text{м}$	ρ , $\text{Ом}\cdot\text{см}$	
1.	$8 \cdot 10^{15}$	373	-	-	-	2,1	Вихідний
$x=0,22$	$9 \cdot 10^{15}$	360	-	-	-	1,9	1 ^а УЗО
$d=12\text{мкм}$	$16 \cdot 10^{15}$	247	-	-	-	1,56	2 ^а УЗО
2.	$2,3 \cdot 10^{13}$	84500	$1,8 \cdot 10^{15}$	8000	1.5	1,87	Вихідний
$x=0,21$	$2,3 \cdot 10^{13}$	84500	$1,8 \cdot 10^{15}$	8000	1.5	1,85	1 ^а УЗО
$d=14\text{мкм}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	70000	$2,1 \cdot 10^{15}$	5800	2.8	1,6	2 ^а УЗО

Для зразків КРТ p -типу провідності, вирощених методом МПЕ, вихідні величини коефіцієнту Холла R_H та питомої електропровідності σ не залежать від густини магнітного поля B , що вказує на присутність носіїв одного типу. В результаті УЗО відбувається підвищення концентрації дірок та зменшення їх рухливості (див. **Таблицю 3.1**, зразок 1). Для типового зразка вирощених МПЕ плівок КРТ n -типу провідності вихідна магнітопольова залежність величини коефіцієнту Холла $R_H(B)$ представлена на **Рис.3.2 (а)**, крива 1. Спроби описати експериментальні результати за допомогою моделі, що враховує один тип носіїв заряду (електрони), або комбінацію електронної та діркової провідності, а також врахування внеску легких дірок, були однаково невдалими. Аналіз магнітопольової залежності коефіцієнту Холла для кристалу n -КРТ показав, що вихідну залежність $R_H(B)$ можна описати за допомогою моделі, яка враховує два типи електронів.

Найкраще співпадіння теоретично розрахованої та експериментально отриманої залежності $R_H(B)$ було досягнуто в рамках припущення про формування внаслідок УЗО шару з електронною провідністю та низькою (нетипово малою для цього матеріала) порівняно з матрицею рухливістю носіїв. Характеристичний розмір шару d_{layer} та параметри носіїв заряду для цього зразка представлені в Таблиці 3.1, зразок 2. Після УЗО спостерігалася тенденція до збільшення концентрації електронів та зменшення їх рухливості. Товщина тонкого шару d_{layer} збільшується після УЗО.

Вихідна магнітопольова залежність коефіцієнту Холла $R_H(B)$ типового зразка плівок КРТ p -типу провідності, вирощених методом РФЕ, представлена на Рис.3.2 (б), крива 1. Вона може бути задовільно описана теоретично при врахуванні одного типу носіїв заряду – дірок. Їх концентрація та рухливість наведені в Таблиці 3.2. Після УЗО відбувається конвертація типу провідності в слабких магнітних полях (див. Рис.3.2 (б), крива 2). Найкраще співпадіння теоретично розрахованої та експериментально отриманої залежності $R_H(B)$

Таблиця 3.2 - Параметри носіїв заряду типового для досліджених зразків епітаксійного шару $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, вирощеного методом РФЕ, $T=80^\circ\text{K}$. Власна концентрація носіїв заряду n_i (80 K)= $7,9 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (див. Додаток 2). Параметри n_d та μ_{nd} – концентрація та рухливість електронів додаткового шару.

Зразок,	p	μ_p ,	n ,	μ_n ,	n_d ,	μ_{nd} ,	d_{layer} ,	ρ ,
$x=0,2$	см^{-3}	$\text{см}^2/\text{В с}$	см^{-3}	$\text{см}^2/\text{В с}$	см^{-3}	$\text{см}^2/\text{В с}$	$\mu\text{м}$	$\text{Ом}\cdot\text{с}$
$d=19\text{мкм}$								м
Вихідний	$1,2 \cdot 10^{16}$	511	$3 \cdot 10^{11}$	85000	-	-	-	0,89
1 ^а УЗО	$1,1 \cdot 10^{16}$	320	$3,3 \cdot 10^{11}$	120000	$2 \cdot 10^{14}$	1000	2,28	1,6
2 ^а УЗО	$3,5 \cdot 10^{16}$	222	10^{11}	140000	$3 \cdot 10^{15}$	1000	4,8	0,54

було досягнуто в рамках припущення про формування внаслідок УЗО шару з електронною провідністю та низькою порівняно з матрицею рухливістю носіїв. Характеристичний розмір шару та параметри носіїв заряду для цього зразка представлені в Таблиці 3.2. Отже, після УЗО плівок КРТ спостерігається акустично стимульована зміна досліджуваних параметрів залишкового характеру, а саме:

- зменшення рухливості основних носіїв (дірок) та збільшення рухливості неосновних носіїв заряду (електронів);
- конвертація типу провідності напівпровідника $p \rightarrow n$.

Необхідно відзначити, що при дослідженні *in-situ* впливу ультразвуку на монокристали КРТ також спостерігалось підвищення вкладу електронної компоненти в провідність, $p \rightarrow n$ конверсія типу провідності в слабких магнітних полях та встановлено існування кореляції між величиною акустично стимульованих ефектів і станом дефектної системи цього матеріалу (Savkina & Vlasenko, 2002).

3.3 Стабільність параметрів гетероструктур на основі $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ до впливу УЗО

Було визначено, що параметри тонких плівок КРТ, вирощених методом МПЕ (Таблиця 3.1), більш стійки до впливу УЗО, ніж вирощені методом РФЕ (Таблиця 3.2). Для першої групи зразків зміна параметрів ставала помітною тільки після другої ультразвукової обробки. Необхідно також підкреслити високу радіаційну стійкість (відсутність помітних змін електрофізичних та фотоелектричних параметрів) епітаксійних плівок КРТ, вирощених методом МПЕ, до опромінення високоенергетичними електронами ($1 \div 2$ МэВ) при дозах опромінення до 10^{16} см⁻² та при опроміненні гамма-квантами Co^{60} ($E \sim 1.25$ МэВ, $\Phi = 10^5 \div 10^7$ Р), а також радіаційну стійкість виготовлених на їх основі фотодіодів (Voitsekhovskii et al., 2003; Sizov et al., 2006).

Перш за все, така стабільність параметрів може бути пов'язана з умовами

вирощування епітаксійних шарів. На сьогодні методи РФЕ та МПЕ успішно застосовуються для вирощування гомогенних шарів та багатошарових структур ІЧ оптоелектроніки. Перевагою МПЕ методу вирощування плівок КРТ є відносно низька температура процесу ($160 \div 200$) °С у порівнянні з 450°С при РФЕ, до недоліків якої відносять також недосконалість поверхні, області інтерфейсу та відносно високу густину протяжних дефектів. Зменшення температури росту запобігає дифузії домішок з підкладинки до плівки, що дозволяє знизити рівень фонового легування на $1 \div 1,5$ порядків при тій же чистоті вихідних матеріалів (Varavin et al., 2003).

Ступінь структурної досконалості епітаксійного шару, яка значною мірою залежить від ступеня відповідності його параметрів до параметрів підкладинки, також є дуже важливим фактором. Ступінь невідповідності параметрів кристалічної ґратки КРТ та підкладинки GaAs, яка складає 14.5%, обумовлює високе значення величини густини структурних дефектів (зокрема, дислокацій) в епітаксійному шарі ($2 \cdot 10^6 \div 5 \cdot 10^7$) см⁻² (Осадчий и др., 1998), до $5 \cdot 10^6$ см⁻² у досліджуваних структурах) на відміну від шарів КРТ, вирощених на підкладинках CdZnTe. Густина дислокацій в такій системі з мінімальною невідповідністю параметрів кристалічної ґратки визначається густиною протяжних дефектів у підкладинці та для досліджуваних структур складає 10^5 см⁻². Таким чином, параметри плівок КРТ, вирощених на підкладинках CdZnTe (в нашому випадку методом РФЕ), повинні бути більш стійкими до впливу ультразвукової деформації у відповідності до ефекту кореляції між ступенем структурної досконалості та величиною акустично стимульованої зміни параметрів об'ємних кристалів КРТ, який описаний в (Savkina & Vlasenko, 2002).

Проте в даному випадку, на наш погляд, ключову роль відіграє інший фактор. А саме, оскільки довжина акустичної хвилі в умовах нашого експерименту складає ($400 \div 700$) мкм та значно перевищує товщину епітаксійних шарів, то можна стверджувати, що розповсюдження хвилі, а отже

і акустично стимульовані процеси, відбуваються переважно у підкладинці, наслідком чого є зміна параметрів епітаксійного шару.

Очевидно, що явище фотопровідності є дуже чутливим до складу та стану системи точкових та протяжних дефектів в напівпровідниковому кристалі. Тому був досліджений спектральний розподіл фотоструму гетеросистем CdHgTe/CdZnTe та CdHgTe/CdZnTe/GaAs до та після УЗО як з боку підкладинки, так і з боку епітаксійного шару.

Вплив УЗО на фотовідгук підкладинки GaAs був незначним та не мав залишкового характеру. В той же час, УЗО структури CdHgTe/CdZnTe призвела до підвищення фоточутливості підкладинкового матеріалу та зміни спектрального розподілу фотоструму (Рис. 3.3). Також необхідно відзначити, що інтегральна фоточутливість плівок КРТ, вирощених на GaAs,

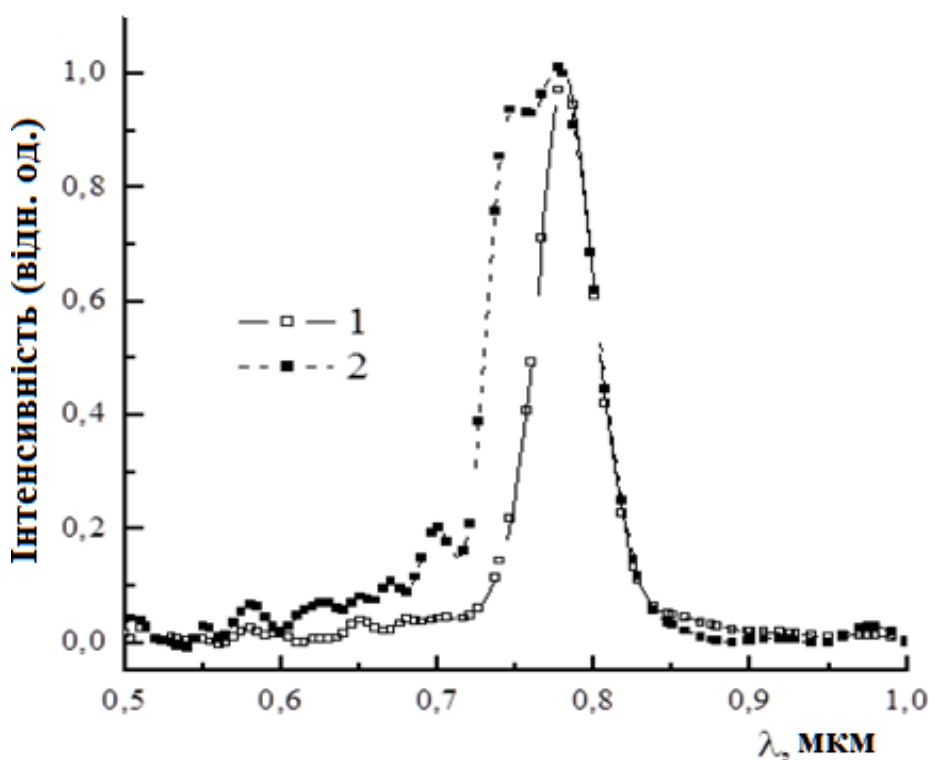


Рисунок 3.3 - Нормовані спектральні розподіли фотоструму підкладинки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ до (крива 1) та після (крива 2) УЗО, 7,5 МГц, $T=300^\circ\text{K}$. (Savkina et al., 2007)

підвищувалася приблизно в два рази (Рис. 3.4 (а)), тоді як для плівок КРТ, вирощених на CdZnTe, зростання інтегральної фоточутливості відбувалося майже на порядок величини (Рис. 3.4 (б)).

Розглянемо, що відбувається після УЗ опромінення підкладинок CdZnTe. Вихідний розподіл фотоструму має селективний характер зі спектральним положенням «червоної» границі, яке відповідає ширині забороненої зони $E_g=1,53$ eV ($x = 0,04$), визначає кількісь цинку в твердому розчині CdZnTe). Для визначення величини x було застосовано співвідношення (Tobin, 1995):

$$E_g(x) = 1,5045 + 0,631x + 0,128x^2. \quad (3.2)$$

Після УЗО структура спектра змінюється. З Рис.3.3 добре видно, що «червона» границя не змінює свого положення, натомість з'являється додатковий енергетичний пік у короткохвильовій області спектру. Таке «уширення» вихідного піку після УЗО можна пов'язати з макронеоднорідністю твердого розчину та утворенням в підкладинці більш широкозонних (1,6 eV) областей зі складом до $x = 0,16$, які імовірно перекриваються та створюють додатковий канал провідності.

Раніше, на прикладі $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (Savkina et al., 2006), було показано, що енергії, яку переносить акустична хвиля з близькими до застосованих в даному експерименті параметрами, достатньо для активації процесу перетворення системи дефектів, який приводить до підвищення фоточутливості кристалу. В даному випадку акустично стимульоване зростання фоточутливості підкладинкового матеріалу CdZnTe може бути пов'язано з генерацією катіонних вакансій, які є акцепторами та центрами фоточутливості для CdTe та його розчинів (Lany et al., 2001). Добре відомо, що цинк в напівпровідникових сполуках A_2B_6 утворює не тільки дефект заміщення, але й може знаходитися у міжвузловому положенні. Міжвузловий цинк, який є дефектом донорного типу, схильний утворювати кластери та

преципітати поблизу макродефектів, таких як дислокації та границі зерен (Williams, 1994). Можна припустити, що в результаті УЗО відбувається дисоціація таких преципітат, вихід цинка зі stokів та переміщення у вузли, що може призвести до утворення областей з більшим складом. З іншого боку,

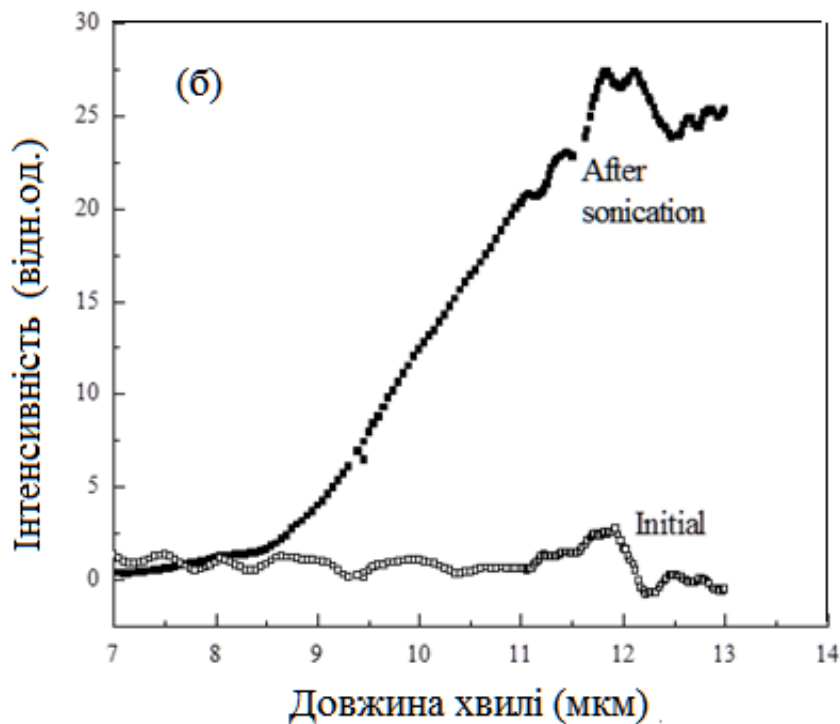
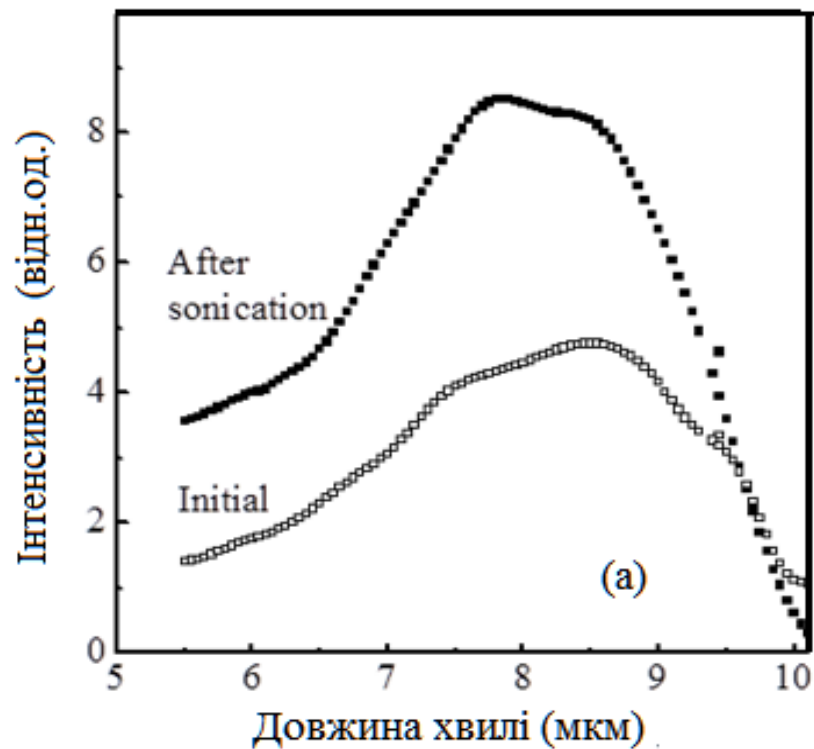


Рисунок. 3.4 - Спектральний розподіл фотоструму плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$, вирощеної методом (а) МПЕ, до та після УЗО, 7,5 МГц, $T=80^\circ\text{K}$, (б) РФЕ, до та після УЗО, 7,5 МГц, $T=80^\circ\text{K}$. (Savkina et al., 2007).

дифузія міжвузлового цинка (та інших дефектів) з підкладинки в епітаксійний шар повинна впливати на його характеристики також.

Таке припущення узгоджується з результатами роботи (Lisiansky et al., 1997), де показано, що акустична обробка стимулює дифузію дефектів з підкладинки до епітаксійного шару в структурах p -CdTe/CdTe, в результаті чого змінюється опір.

Таким чином, отримані результати дозволяють говорити про стабільність параметрів гетеросистем HgCdTe/CdZnTe/GaAs до дії ультразвуку в порівнянні з параметрами гетеросистем HgCdTe/CdZnTe та значну роль підкладинки у протіканні акустично стимульованих процесів у зазначених структурах. Далі розглянемо перетворення, що відбуваються в епітаксійних плівках КРТ в результаті УЗ навантаження.

3.4 Акустично стимульовані процеси в епітаксійних плівках КРТ.

3.4.1 Вплив УЗО на діркову компоненту провідності КРТ.

Як було зазначено вище, безпосередньо після вирощування МПЕ плівки КРТ мали n -тип провідності. Шари p -типу провідності отримані шляхом відпалу зразків n -типу провідності при температурі $(200 \div 300)^\circ\text{C}$. Зміна провідності відбувалася внаслідок стимульованої дифузії ртуті із об'єма, який залишався легований вакансіями ртуті, що є акцепторами для цього матеріалу. Вочевидь, аналогічний процес має місце і під час УЗ обробки структури як внаслідок локального виділення тепла при поглинанні акустичної енергії (Savkina & Smirnov, 2005), так і внаслідок акустично стимульованого зменшення енергії активації дифузії (Krevchik et al., 1981). В результаті цього, підвищення концентрації дірок повинно спостерігатися як для МПЕ-, так і для РФЕ-вирощених епітаксійних шарів. Дійсно, як видно з даних, приведених в [Таблицях 3.1](#) та [3.2](#), в результаті послідовних УЗ обробок спостерігається підвищення внеску діркової компоненти в провідність (ріст концентрації при

незначному зменшенні рухливості носіїв заряду). Ультразвуковий ефект в данному випадку подібний до процесу природньої деградації КРТ.

3.4.2 Вплив на електронну компоненту провідності. «Повільні» електрони.

Що стосується внеску електронної компоненти в провідність – спостерігається її незначне зменшення після УЗО. Суттєві зміни відбуваються головним чином за рахунок «повільних» електронів (див. [Таблиці 3.1 та 3.2](#)). Вони присутні у вихідних шарах n -КРТ, вирощених МПЕ. Причому, як показали розрахунки, «повільні» електрони локалізовані в шарі з характеристичним розміром d_{layer} , який збільшується після другої УЗО майже вдвічі – з 1.5 мкм до 2.8 мкм. В РФЕ-вирощених плівках p -КРТ після УЗО відбувається конвертація типу провідності в слабких магнітних полях ([Рис. 3.3](#)) за рахунок формування шару з електронною провідністю та низькою порівняно з матрицею рухливістю носіїв. Після другої УЗО, як і у випадку МПЕ-вирощених плівок, характеристичний розмір утвореного шару збільшується з 2,28 мкм до 4,8 мкм. Необхідно також відмітити, що концентрація «повільних» електронів значно перевищує концентрацію електронів в матриці – на два порядки в плівках вирощених МПЕ, та на $(3 \div 4)$ порядки величини в плівках вирощених РФЕ.

«Повільні» електрони спостерігалися дослідниками як в об'ємних кристалах КРТ (Finkman & Nemirovsky, 1982), так і в епітаксійних плівках вирощених різними методами на різних підкладках (Antoszewski & Faraone, 1996; Varavin et al., 2001; Варавин и др., 2016). Присутність «повільних» електронів на думку авторів роботи (Varavin et al., 2001) може бути обумовлена щонайменше чотирма причинами:

- додатковими долинами в зоні провідності;
- збагаченими шарами поблизу поверхні;
- модуляцією дна зони провідності, обумовленою випадковим розподілом заряджених центрів;

-утворенням домішкової зони та виникненням стрибкової провідності.

Якщо поява «повільних» електронів є наслідком особливостей зонної структури КРТ, то їх концентрація не повинна залежати від способу вирощування матеріалу. Особливості, пов'язані зі складним законом дисперсії, могли би проявитися при дослідженні спектрів оптичного поглинання в КРТ. Проте, таких експериментальних даних виявлено не було. Дослідження гальваномагнітних явищ у вирощених МПЕ плівках *n*-КРТ показало, що найбільш імовірним джерелом «повільних» електронів є поверхневі шари та мікрогетеронеоднорідності (Varavin et al., 2001). Так, нанесення анодного оксиду підвищує концентрацію електронів з низькою рухливістю, а нанесення анодного фториду - зменшує. Границі включень також, на думку авторів (Varavin et al., 2001), можна розглядати, як області із заниженою рухливістю носіїв. В роботі (Варавин и др., 2016) прямо вказано на шарову неоднорідність структур на основі КРТ, вирощених на кремнієвих підкладках Si(013), в яких «повільні» електрони локалізовані на інтерфейсі КРТ з буферним шаром.

Тонкий шар з високою густиною та низькою рухливістю електронів було виявлено методом пошарового стравлювання плівок КРТ (подібних до наших), вирощених МПЕ на підкладках GaAs, поблизу інтерфейсу з буферним шаром CdTe (Bakhtin et al., 2004). На [Рис. 3.5 \(а\)](#) показана залежність концентрації та рухливості електронів плівки КРТ ($d = 13,4$ мкм, $x = 0,215$) від товщини стравленого шару, а на [Рис. 3.5 \(б\)](#) – в залежності від товщини шару, що залишився. З останнього рисунку видно, що в залишку плівки зменшення рухливості відбувається дуже швидко і супроводжується зростанням концентрації носіїв заряду. Така зміна параметрів носіїв узгоджується з двошаровою моделлю, згідно якої поблизу гетерограниці утворюється прошарок з параметрами носіїв заряду, відмінними від матричних. Трансмісійна електронна мікроскопія продемонструвала наявність мережі дислокацій поблизу цього регіону.

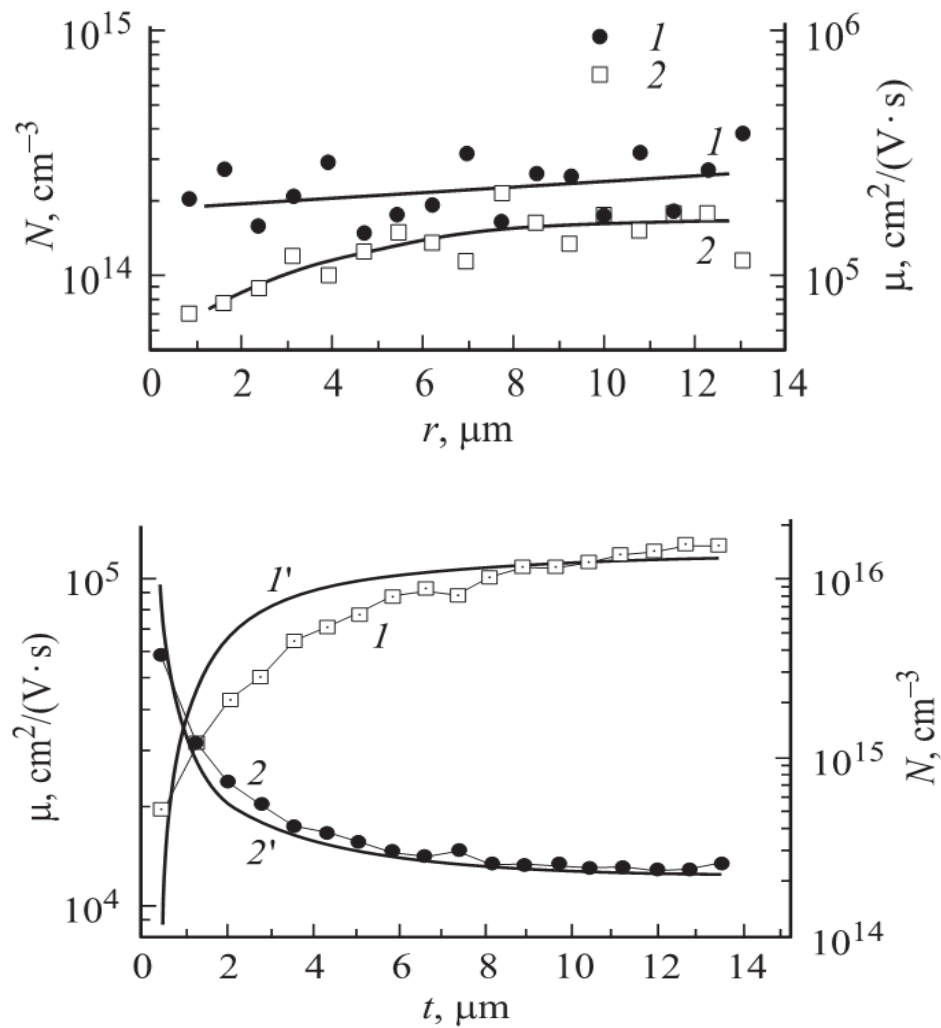


Рисунок 3.5 - Залежність концентрації (криві 1, 1') та рухливості (криві 2, 2') електронів плівки $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($d = 13,4$ мкм, $x = 0,215$) від товщини стравленого шару (а) та від товщини шару, що залишився (б) (Bakhtin et al., 2004). Криві 1' та 2' отримані шляхом розрахунку двошарової моделі.

Відомо, що генерація навіть відносно невисокої густини дислокацій $\leq 10^7$ см⁻² призводить до зростання концентрації електронів та істотного зменшення їх рухливості в кристалах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,20 \div 0,21$) при їх пластичній деформації (Гасан-заде и др., 2003). Головну роль в цьому ефекті відіграють електронні стани точкових дефектів, утворених в процесі руху дислокацій. В умовах УЗ навантаження кристалів дислокації також відіграють ключову роль.

Як обговорювалося в Розділі 1, в рамках механізму акусто-дислокаційної взаємодії відбувається підвищення температури поблизу дислокацій, яке може призводити як до вивільнення та іонізації зв'язаних в атмосфері Котрелла точкових дефектів (а також кластерів дефектів, виділень другої фази, тощо), так і до генерування додаткової концентрації сходинок на дислокаційній лінії, що супроводжується утворенням надлишкової концентрації електронів (Власенко и др., 1999а, 1999б, 2000, 2001). Акустично стимульоване формування шару з «повільними» електронами можна пояснити, якщо припустити утворення в шарах КРТ зв'язаного каналу з альтернативною провідністю у вигляді тривимірної дислокаційної сітки, локалізованої на інтерфейсі. Зростання його характеристичного розміру після повторного УЗО може бути пов'язано з дифузійним розповзанням звільнених з атмосфер дефектів.

Те, що поява «повільних» електронів у вузькозонному напівпровіднику КРТ пов'язана з великою кількістю включень в цьому матеріалі, впливає також з поведінки його електричних характеристик в режимі динамічного навантаження - лінійної залежності магнітоопору (Власенко и др., 1999б). На думку авторів роботи (Kozlova et al., 2012), ефект лінійного поперечного магнітоопору зв'язаний із стохастичною динамікою електронної траєкторії навколо острівців з малою рухливістю, спричиненою багаторазовим розсіюванням електронів на цих включеннях. Цілком імовірно, що саме дислокації разом з атмосферами точкових дефектів та домішок і є тими включеннями.

Підтвердженням появи «повільних» електронів в присутності УЗ навантаження є ефект від'ємного диференціального опору, який спостерігався в об'ємному кристалі КРТ з густиною дислокацій 10^{10} м^{-2} (див. [Рис. 3.6](#)).

3.4.3 Обговорення механізмів акустично-стимульованого росту фотопровідності в КРТ. Об'ємна рекомбінація.

Отже, ми з'ясували, що в результаті УЗ обробок епітаксійних структур КРТ відбувається утворення шару з електронною провідністю в зразках обох типів провідності. Причому, цей шар, найбільш імовірно, пов'язаний з протяжними дефектами, локалізований на гетерограниці структури і електрони в ньому мають аномально низьку провідність як для КРТ. Одночасно ми спостерігаємо ріст фотопровідності досліджуваного матеріалу при очевидному зменшенні рухливості основних та неосновних рівноважних носіїв заряду після УЗО.

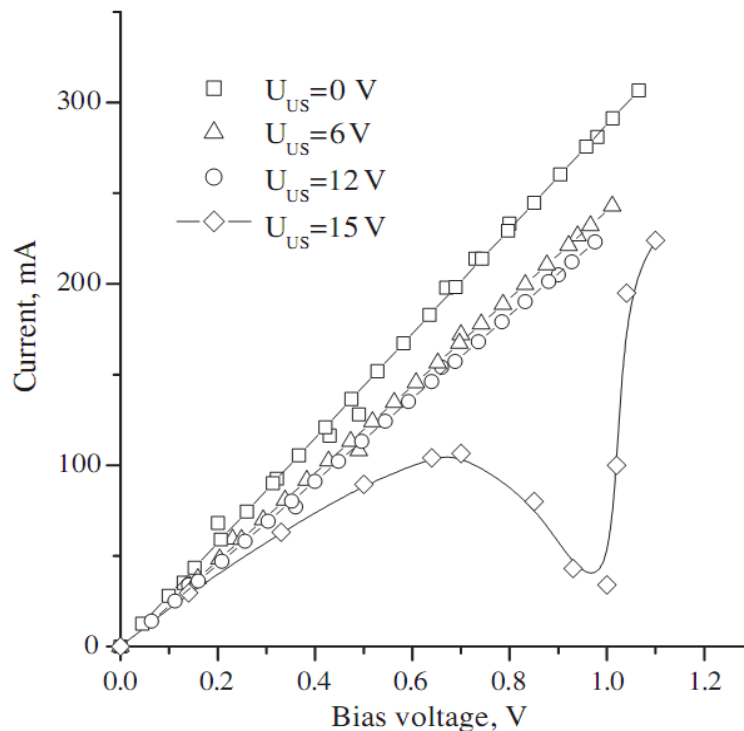


Рисунок 3.6 - Вольт-амперні характеристики об'ємного кристалу КРТ з густиною дислокацій 10^{10} м^{-2} , отримані при різних рівнях УЗ навантаження. U_{uz} – напруга на виході УЗ генератора.

Оскільки стаціонарна фотопровідність пропорційна добутку рухливості та часу життя носіїв заряду: $\sigma \sim \mu_i \tau_i$, то в нашому випадку АС збільшення фотопровідності могло би відбуватися внаслідок підвищення часу життя носіїв в результаті пригнічення процесу рекомбінації.

На Рис.3.7 та Рис.3.8 показані температурні залежності часу життя носіїв заряду, розраховані для твердих розчинів КРТ складу $x = 0,2 \div 0,3$ та різної концентрації донорів (або акцепторів) (Emelie, 2009). При розрахунках бралися до уваги три конкуруючими механізми рекомбінації, а саме: рекомбінація Шоклі–Ріда–Холла через рівні пасток в забороненій зоні; міжзонна випромінювальна рекомбінація, яка супроводжується випромінюванням фотонів; міжзонна Оже рекомбінація з передачею енергії третій частинці. Причому, для матеріалу з n -типом провідності поведінку неосновних носіїв заряду описує процес Оже-1 (див. Рис.3.7 (а) та (б)), а для матеріалу з p -типом провідності – Оже-7 (Рис.3.7 (в)).

При низькому рівні інжеції, час життя, який характеризує механізм Оже-1 (Auger-1), має вигляд (Blakemore, 1962):

$$\tau_{A1} = \frac{2n_i^2 \tau_{Ai}}{(n_0 + p_0)n_0} \quad (3.3)$$

де n_i – власна концентрація носіїв, n_0 - концентрація рівноважних електронів, p_0 - концентрація рівноважних дірок, а τ_{Ai} - час життя Оже-рекомбінації для HgCdTe з власною провідністю, який можна виразити наступним чином (Pratt et al., 1983):

$$\tau_{Ai} = \frac{3,8 \times 10^{-10} \varepsilon^2 (1 + \frac{m_e^*}{m_h^*})^{1/2} (1 + \frac{m_e^*}{m_h^*})}{m_e^*/m_0 |F_1 F_2|^2 (k_b T / E_g)^{3/2}} \times \exp \frac{(1 + \frac{2m_e^*}{m_h^*}) E_g}{(1 + \frac{m_e^*}{m_h^*}) k_b T} \quad (3.4)$$

де k_b – постійна Больцмана, T – абсолютна температура, E_g – ширина забороненої зони, діелектрична стала $\varepsilon = 20 - 9,4x$, де x – склад твердого розчину, m_0 – маса електрона, m_e^* and m_h^* – ефективні маси електрона та дірки. Величина $|F_1 F_2|$ змінюється від 0,1 до 0,3 (Wijewarnasuriya et al., 1994). Час життя, який характеризує механізм Оже-7 (Auger-7), має вигляд:

$$\tau_{A7} = \frac{2n_i^2 \gamma \tau_{Ai}}{(n_0 + p_0)n_0} \quad (3.5)$$

де $\gamma = \frac{\tau_{A7}}{\tau_{A7}} \sim 60$. Якщо працюють всі три механізми, для результуючого часу

життя необхідно використовувати вираз $\frac{1}{\tau} = \sum \frac{1}{\tau_i}$.

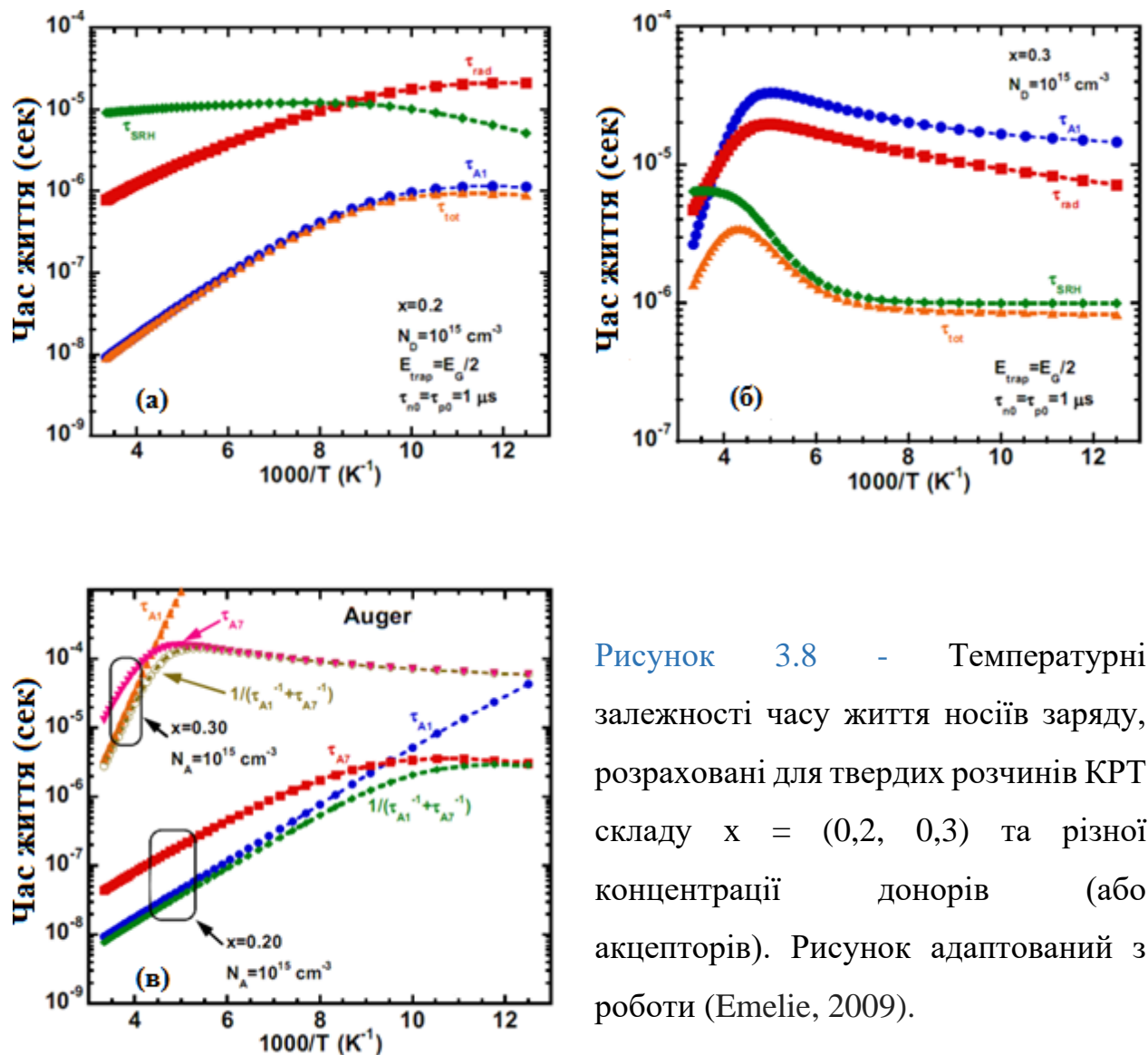


Рисунок 3.8 - Температурні залежності часу життя носіїв заряду, розраховані для твердих розчинів КРТ складу $x = (0,2, 0,3)$ та різної концентрації донорів (або акцепторів). Рисунок адаптований з роботи (Emelie, 2009).

Оже-рекомбінація є домінуючим механізмом в КРТ ($x \sim 0,2 \div 0,3$) і, відповідно, визначає час життя неосновних носіїв заряду при високих температурах (в області власної провідності) (Рис.3.7 (а)), в той час як

зменшення температури призводить до підвищення внеску механізму Шоклі–Ріда–Холла. Для КРТ ($x \sim 0,3$) цей механізм домінує при $T < 250$ К (Рис.3.7 (б)). Випромінювальну рекомбінацію можна не брати до уваги внаслідок ефекту рециклінга фотонів (Humphreys, 1986). Отже, якщо придушити Оже рекомбінацію, то можна досягти ВЛІР границі виявлювальної здатності D^* .

Ефективність процесу Оже-рекомбінації залежить від концентрації легуючої домішки (Рис. 3.8 (а), (б)) як для складу 0.2, так і для 0.3. Ефективність рекомбінації Шоклі-Ріда також залежить від рівня легування та від концентрації та перерізу захоплення пасток (Рис.3.8 (в)). Порівняно з

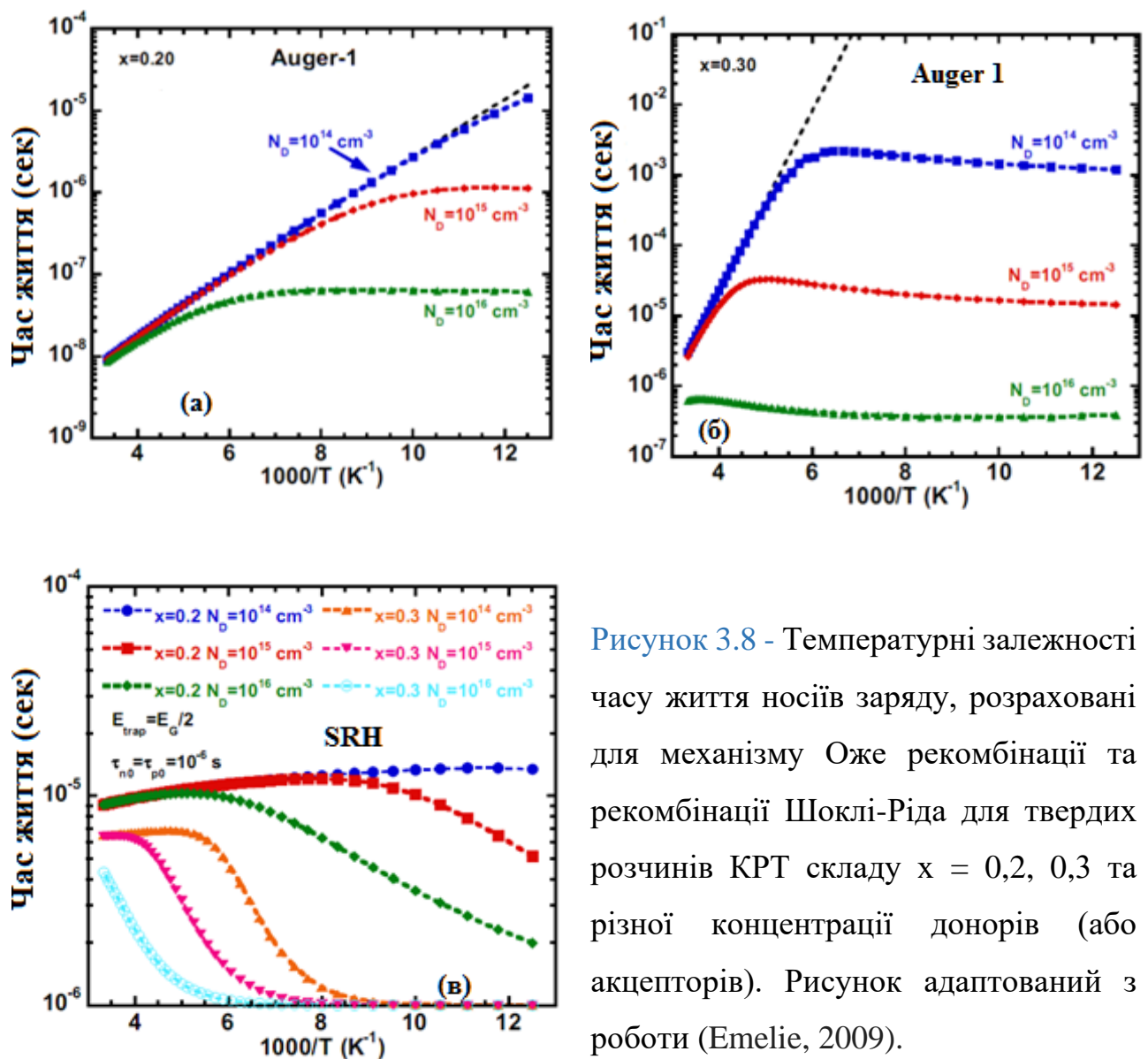


Рисунок 3.8 - Температурні залежності часу життя носіїв заряду, розраховані для механізму Оже рекомбінації та рекомбінації Шоклі-Ріда для твердих розчинів КРТ складу $x = 0,2, 0,3$ та різної концентрації донорів (або акцепторів). Рисунок адаптований з роботи (Emelie, 2009).

іншими механізмами, рекомбінація Шоклі-Ріда може домінувати, особливо для шарів з високою густиною дислокацій ($\geq 10^5 \text{ см}^{-2}$), що зазвичай спостерігається при вирощуванні шарів КРТ на підкладках з великою невідповідністю решітки (наприклад, CdTe/Si) (Capper, 1994). Домінуючими дефектами (пастками) для матеріалу *n*-КРТ є нейтральні центри, локалізовані поблизу рівня Фермі (Kinch et al., 2005). А для *p*-КРТ – пастки з'являються після відпалів, в результаті яких утворюються вакансії Hg (Kinch et al., 2005).

Слід зауважити, що в досліджуваних зразках гетероепітаксійних структур на основі КРТ по суті спостерігалася незначна зміна концентрації носіїв заряду (як основних, так і неосновних) під дією акустичного навантаження (див. [Таблицю 3.1](#) та [3.2](#)). Крім того, результатом акустодислокаційної взаємодії є вивільнення зв'язаних поблизу дислокацій точкових дефектів та їх дифузія в об'єм. Отже мова не йде про зменшення концентрації донорів (акцепторів). Тому акустично стимульований ріст фоточутливості (фотоструму) в досліджуваному матеріалі не можна пояснити пригніченням механізмів об'ємної рекомбінації.

Слід зауважити, що дослідження впливу ультразвуку на електричні властивості InAs *p-n*-переходів також показали, що УЗО (0,4 Вт см^{-2} , 5 МГц) призводить до росту градієнту концентрації дефектів на їх границі, зменшення товщини ОПЗ та рекомбінаційного часу носіїв заряду в ній, що також пов'язувалося з перебудовою системи дефектів в атмосферах Котрелла при дислокаційному поглинанні ультразвуку (Сукач и др., 2008).

Тож далі ми розглянемо поверхневу рекомбінацію, яка також впливає на час життя носіїв заряду.

3.4.4 Поверхнева рекомбінація та вбудоване електричне поле

Поверхнева рекомбінація - це окремий випадок рекомбінації Шоклі-

Ріда -Холла, де локалізовані дефектні стани розташовані поблизу поверхні. Існує декілька способів управляти швидкістю поверхневої рекомбінації. По-перше, це пасивація поверхні. Обробка поверхні напівпровідника є дуже важливою технологічною операцією в процесі виготовлення напівпровідникових приладів і схем. Стан поверхні часом має вирішальний вплив на технічні характеристики напівпровідникових приладів. Від неї багато в чому залежить вихід придатних виробів та їх вартість. Наприклад, такі характеристики діодів і транзисторів, як величина зворотного струму і пробивна напруга $p-n$ переходу визначаються переважно обробкою поверхні. Такі важливі технологічні операції як іона імплантація, імпульсні пучкові та лазерні обробки, хімічні обробки, що використовують для зміни структури та складу речовини, створення тонких шарів, окислення поверхні та приповерхневих областей твердого тіла, перш за все є технологіями впливу на поверхню та призводять до трансформації дефектної структури в приповерхневих шарах, що безумовно відображається на властивостях матеріалу, який обробляється. Але вплив УЗ- обробки має скоріше об'ємний характер і не призводить до пасивації поверхні.

Існує інший спосіб впливу на рекомбінаційні властивості матеріалу - шляхом створення вбудованого електричного поля в гетероепітаксійній структурі, яке розділяє носії заряду. Якщо рухливість носіїв різного знаку сильно відрізняється, як це відбувається в КРТ¹, то імовірність рекомбінації зменшується, відповідно ми бачимо на експерименті зростання фотопровідності. В такий спосіб можна впливати не тільки на поверхневу рекомбінацію, але й на рекомбінацію на інтерфейсі структури, що особливо актуально в нашому випадку.

Вбудоване електричне поле утворюється, наприклад, при

¹ Рухливість електронів може перевищувати величину 10^5 см²/В-с, тоді як рухливість дірок зазвичай на два порядки нижча.

неоднорідному розподілі складу твердого розчину, або при створенні варізонних шарів на поверхні та інтерфейсі структури. Аналіз впливу варізонних широкозонних шарів на час життя та спектральні характеристики фотопровідності гетероструктур на основі КРТ показав, що присутність вбудованого електричного поля, обумовленого градієнтом ширини забороненої зони, який визначається виразом (Войцеховский и др., 1998):

$$a = \frac{E_{g0} - E_{gd0}}{2kTd_0} \quad (3.6)$$

де E_{g0} - ширина забороненої зони на поверхні при $d=0$, E_{gd0} - ширина забороненої зони при $d=d_0$, d_0 – товщина варізонного шару, призводить до значного зниження впливу поверхневої рекомбінації. Зокрема, при градієнті ширини забороненої зони з параметром $a > 10^4 \text{ см}^{-1}$ впливом поверхневої рекомбінації можна знехтувати. Так, якщо градієнт ширини забороненої зони складає величину $\Delta E_g / \Delta d > 700 \text{ эВ/см}$, ефективний час життя носіїв не залежить від швидкості поверхневої рекомбінації і визначається об'ємними механізмами рекомбінації. Експериментально показано, що видалення варізонного шару хімічним шляхом призводить до зменшення ефективного часу життя в $(3 \div 5)$ разів, що якісно підтверджує розрахунки (Войцеховский и др., 1998).

Акустично стимульоване утворення шару з альтернативним до матриці типом провідності на гетерограниці епітаксійної структури також, на нашу думку, призводить до появи вбудованого електричного поля в цій області, яке може відповідати за розділення нерівноважних носіїв та зростання величини фото-ЕРС, що спостерігається експериментально в досліджених зразках. Фактично мова йде про АС утворення ізотипного/анізотипного гомопереходу в досліджуваних структурах.

3.5. Висновки до Розділу 3.

В результаті дослідження електрофізичних та фотоелектричних властивостей гетероепітаксійних структур на основі $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, $x=(0,2\div 0,22)$ n - та p -типу провідності, вирощених методами рідинно-фазної та молекулярно-променевої епітаксії на напівізолюючих підкладках CdZnTe та GaAs було встановлено, що двоступенева УЗ обробка призводить до збільшення як темної провідності, так і фотопровідності в епітаксійних шарах КРТ незалежно від способу вирощування. При цьому, концентрація та рухливість рівноважних носіїв заряду в плівках КРТ, вирощених методом МПЕ, більш стійкі до впливу УЗО, ніж у плівках, вирощених методом РФЕ. Цей результат корелює зі ступенем стійкості властивостей підкладкового матеріалу до впливу акустичних хвиль.

Вивчення магнітопольових залежностей кінетичних коефіцієнтів (коефіцієнту Холла та провідності) досліджуваних зразків показало, що найкраще співпадіння теоретично розрахованої та експериментально отриманої залежності $R_H(B)$ досягається в рамках припущення про формування внаслідок УЗО шару з електронною провідністю та низькою порівняно з матрицею рухливістю носіїв заряду. Причому, формування шару «повільних» електронів відбувається на інтерфейсі гетероструктури.

Ключову роль в цьому процесі відіграють дислокації, скупчення яких зазвичай присутні на інтерфейсі подібних структур. Акустично стимульоване формування шару з «повільними» електронами можна пов'язати з утворенням в структурах на основі КРТ зв'язаного каналу провідності у вигляді тривимірної дислокаційної сітки, локалізованої на інтерфейсі. В рамках механізму акусто-дислокаційної взаємодії відбувається вивільнення та іонізації зв'язаних в атмосфері Котрелла точкових дефектів та генерування додаткової концентрації сходинок на дислокаційній лінії в процесі руху дислокацій, що супроводжується

утворенням надлишкової концентрації електронів.

Показано, що АС рост фотопровідності досліджених структур на основі КРТ відбувається внаслідок розділення носіїв заряду вбудованим електричним полем, яке з'являється в результаті утворення ізотипного/анізотипного гомопереходу на інтерфейсі структури. Далі буде розглянуто, яким чином отримані результати можуть бути застосовані для розв'язання поставленої задачі створення детектора ІЧ випромінювання з прийнятними параметрами для роботи без охолодження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3

- Antoszewski, J. and L. Faraone, Analysis of magnetic field dependent Hall data in narrow bandgap $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ grown by molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.* 80 pp.3881-3892 (1996).
- Bakhtin P A, Dvoretzki S A, Varavin V S, Korobkin A P, Mikhalov N N and Sidorov Yu G 2004 *Semiconductors* **38** 1168.
- Beer, A.C. *Galvanomagnetic Effects in Semiconductors*, Solid State Physics Suppl. 4 (Academic, New York, 1963).
- Blakemore, J.S. *Semiconductor Statistics* (Pergamon, New York, 1962).
- Capper, P. "Carrier Lifetimes in n-type HgCdTe ", in *Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*, P. Capper, Ed. London, United Kingdom: INSPEC (1994).
- Chelikowski J., Cohen M.L. // *Phys. Rev.* -1976.- Vol. B14.-P.556.
- Chen A.B., Cher A., Spicer W.E. Relation between the electronic states and structural properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ // *J. Vac. Sci. Technology.*-1983.-Vol. A1, №3.- P.1674-1677.
- Emelie, P. Y. (2009). HgCdTe Auger-Suppressed Infrared Detectors Under Non-Equilibrium Operation, The University of Michigan (Doctoral dissertation, PhD Thesis).
- Finkman E. and Y. Nemirovsky, Two-electron conduction in N-type $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ // *J. Appl. Phys.* 53 pp.1052-1058 (1982).
- Han, S., Mu, Y., Zhu, Q., Gao, Y., Li, Z., Jin, Q., & Jin, W. (2012). Au: CdHgTe quantum dots for in vivo tumor-targeted multispectral fluorescence imaging. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 403(5), 1343-1352.
- Hass K.C., Ehrenreich H., Velicky B. Electronic structure of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ // *Phys. Rev.*- 1983.- Vol. B27.- P. 1088-1100.
- Humphreys, R. G. (1986). Radiative lifetime in semiconductors for infrared detection. *Infrared physics*, 26(6), 337-342.
- Kinch, M.A., F. Agariden, D. Chandra, P.-K. Liao, H.F. Schaake, and H.D. Shih, J.

- Electron. Mater 34, 880 (2005).
- Kozlova, N .V., N. Mori, O. Makarovsky, L. Eaves, Q.D. Zhuang, A. Krier & A. Patanè (2012) Linear magnetoresistance due to multiple-electron scattering by low-mobility islands in an inhomogeneous conductor Nature Communication.
- Krevchik, V.D., R.A. Muminov and A.Ya. Yafasov, Influence of ultrasound on ionic diffusion process in semiconductors // *Phys.Status.Solidi .(a)* 63 pp.K159-K162 (1981).
- Lany, S., V. Ostheimer, H. Wolf and Th. Wichert, Vacancies in CdTe: experiment and theory // *Physica B* 958 pp. 308-310 (2001).
- Leslie-Pelesky, D.L., D.G. Seiler, M.R. Loloee and G.L. Littler, New method of characterizing majority and minority carriers in semiconductors // *Appl. Phys. Lett.* 51 pp.1916-1918 (1987).
- Lisiansky, M., V. Korchnoi, Y. Nemirovsky, R. Weil, The stability of electrical parameters of CdTe layers produced by metal - organic chemical vapour deposition // *J.Phys. D* 30 pp.3203-3210 (1997).
- Olikh Ya.M., Savkina R.K., Vlasenko O.I. Acoustodynamic transformation of the defect structure in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ alloys // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. -2000.- Vol.3, №3.- P.304-307.
- Phillips J.C. Bonds and Bands in Semiconductors. - New York and London, Academic Press, 1973. - 288 p.
- Pratt, R.G., J. Hewett, P. Capper, C.L. Jones, and M.J. Quelch, *J. Appl. Phys.* **54**, 5122 (1983).
- Rogalski, A., *Infrared Detectors*, 2nd edn. (CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011).
- Savkina, R. K., Vlasenko, O. I. (2002). Sonic-Stimulated Change of the Charge Carrier Concentration in n- $Cd_xHg_{1-x}Te$ Alloys with Different Initial State of the Defect Structure. *physica status solidi (b)*, 229(1), 275-278.
- Savkina, R.K., and A.B. Smirnov, Temperature rise in crystals subjected to ultrasonic influence // *Infrared Physics & Technology* 46 pp.388-393 (2005).

- Savkina, R.K., F.F. Sizov, A.B. Smirnov, Elastic waves induced by pulsed laser radiation in semiconductor: effect of the long-range action// *Semicond. Sci. Technol.* 21 pp.152-156 (2006).
- 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*. - 2007.-Vol.22. – pp.97-102.
- Sizov, F.F., I.O. Lysiuk, J.V. Gumenjuk-Sichevska, S.G. Bunchuk and V.V. Zabudsky, Gamma radiation exposure of MCT diode arrays // *Semicond. Sci. Technol.* 21 pp.358-363 (2006).
- Tobin, S.P., A comparison of techniques for nondestructive composition measurement in CdZnTe substrates // *J. Electron. Mater.* 24 pp.697- 705 (1995).
- Varavin, V.S., A.F.Kravchenko and Yu.G.Sidorov, Investigation of peculiarities of galvanomagnetic phenomena in n -Hg_{1-x}Cd_xTe layers grown by molecular-beam epitaxy // *Semiconductors* 35 pp.992-996 (2001).
- Varavin, V.S., V.V.Vasilyev, S.A.Dvoretzky, V.N.Ovsiuk, N.N.Mikhailov, Yu.G.Sidorov, A.O.Suslyakov, M.V.Yakushev and A.L.Aseev, HgCdTe epilayers on GaAs: growth and devices// *Optoelectronics review* 11 p.99-111 (2003).
- Voitsekhovskii, A.V., A.P. Kokhanenko, A.G. Korotaev, D.V. Grigor'ev, V.S. Varavin, S.A. Dvoretzky, Yu.G. Sidorov and N.N. Mikhailov, Radiation effects in photoconductive MCT MBE heterostructures // *Proceed. SPIE* 5136 pp.411-415 (2003).
- Wijewarnasuriya, P.S., M.D. Lange, S. Sivananthan, and J.P. Faurie, *J. Appl. Phys.* 75, 1005 (1994).
- Williams D.J., *Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*, ed. P.Capper, INSPEC, IEE, London (1994).
- Ананиязов А.Н., Беляев А.Е., Горягдыев Г., Здебский А.П., Сальков Е.А. Влияние ультразвуковой обработки на акустические и гальваномагнитные характеристики Cd_xHg_{1-x}Te // *УФЖ*.-1988. - Т.33, №11. - С.1694-1696.

- Баранский П. И., Винецкий Р.М., Городничий О.П., Горбатюк И.Н., Олих Я.М., Раренко И.М. Влияние ультразвука на гальваномагнитные характеристики n -(Cd,Hg)Te // ФТП. - 1986. - Т.20, №6. - С.1104-1106.
- Баранский П.И., Беляев А.Е., Комиренко С.М., Шевченко Н.В. Механизм изменения подвижности носителей заряда при ультразвуковой обработке полупроводниковых твёрдых растворов // ФТТ.-1990.-Т.32, №7- С.2159-2161.
- Варавин, В.С., Марин Д.В., Якушев М.В. (2016) Электрофизические свойства пленок $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.3$), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si(013). Физика твердого тела 58, вып. 4 с. 625-629.
- Власенко А.И., Олих Я.М., Савкина Р.К. (1999а) Акустостимулированная активация связанных дефектов в твердых растворах CdHgTe // ФТП.-1999.- Т.33, №4,- С.410-414.
- Власенко А.И., Олих Я.М., Савкина Р.К. Подвижность носителей заряда в кристаллах n -CdHgTe в условиях динамического ультразвукового нагружения // ФТП.-2000.- Т.34, №6.- С.670-676.
- Власенко О.І., Оліх Я.М., Савкіна Р.К. (1999б) Особливості динамічного впливу ультразвуку на електрофізичні параметри напівпровідникових кристалів CdHgTe ($x=0,2$) // УФЖ.-1999.-Т.44, №5.- С.618-621.
- Власенко О.І., Оліх Я.М., Савкіна Р.К. Природа акустостимульованої зміни рухливості електронів в кристалах n - $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // УФЖ.-2001.-Т.46, № 9.- С. 950-956.
- Войцеховский, А.В., Денисов, Ю.А.; Коханенко, А.П.; Варавин, В.С.; Дворецкий, С.А.; Михайлов, Н.Н.; Сидоров, Ю.Г., Якушев М.В. (1998) Особенности спектральных и рекомбинационных характеристик МЛЭ-структур на основе CdHgTe. Автометрия №4 сс. 47-58.
- Гасан-заде С.Г., Старый С.В., Стриха М.В., Шепельский Г.А (2003) Электрическая активность дислокаций и точечных дефектов

- деформационного происхождения в кристаллах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Физика и техника полупроводников 37, вып. 1 сс. 8-16.
- Калитенко В.А., Олих Я.М., Перга В.М. Дислокационный механизм акустических потерь в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // УФЖ.-1988.-Т.33, № 5.- С.788-790.
- Любченко А.В., Олих Я.М. Электрические эффекты, стимулированные колебательной деформацией, в полупроводниковых кристаллах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // ФТТ.-1985.-Т.27, № 8.- С.2505-2506.
- Мысливец К.А., Олих Я.М. Роль МУГ в изменении рекомбинационной активности глубоких центров кристаллов $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ под действием ультразвука // ФТТ.-1990.- Т.32, №10. - С. 2912-2916.
- Олих Я.М., Дуброва К.С., Суханов К.С. Дисперсия звука в субблочных кристаллах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // УФЖ.-1989.- Т.34, № 9. - С.1351-1355.
- Олих Я.М., Сальков Е.А., Курбанов К.Р. Влияние ультразвука на акустические характеристики кристаллов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // ФТП.-1985.-Т.19, №4.- С.762-765.
- Осадчий, В.М., Сусяков, А.О., Васильев В.В., Дворецкий С.А. (1998) Эффективное время жизни неосновных носителей заряда в МЛЭ-слоях CdHgTe с переменным профилем состава по глубине. Автометрия №4 сс.71-77.
- Сукач А.В. Влияние ультразвуковой обработки на электрические свойства InAs p-n-переходов / Сукач А.В., Тетеркин, В. В., Савкина, Р. К., Ворощенко, А.Т., Лукьяненко, В. И. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника: сб. науч. тр. 43, 74 (2008).
- Henini, M. Handbook of Infrared Detection Technologies / M. Henini, M. Razeghi. – Elsevier, 2002. – 518 p.

РОЗДІЛ 4

НЕОХОЛОДЖУВАНИЙ ФОТОВОЛЬТАЇЧНИЙ ПЕРЕТВОРЮВАЧ ІЧ ДІАПАЗОНУ НА ОСНОВІ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te/Si}$ ($x = 0,3$)

До недавнього часу приймачі інфрачервоного випромінювання застосовувалися головним чином в областях спеціального призначення, тому головним було оптимізувати їх чутливість, просторову і часову роздільну здатність. При цьому цінова доступність ігнорувалася. На сьогодні комерційні і державні галузі (медицина, служби примусу і порятунку, транспорт, тощо) виявляють все більший інтерес до «доступних» ІЧ- приймачів. Цивільний ринок формує вимоги до ціни, розмірів, зручності у використанні і відповідно загроблює такі параметри, як чутливість, еквівалентну шуму різницю температур - NEDT, інерційність приймачів.

За принципом дії фотоприймальні пристрої (ФПП) ІЧ-діапазону поділяють на дві групи - фотонні й теплові. Цінова політика фотонних детекторів, як правило, жорстко прив'язана до систем охолодження і термостатування. Теплові приймачі ІЧ-випромінювання менш чутливі, більш інерційні в порівнянні з фотонними приймачами, але працюють при кімнатній або близької до кімнатної температури і відносно дешеві, що визначає їх конкурентну спроможність і масштабність застосування в різних областях. Загалом можна виділити наступні завдання, що стоять перед розробниками «доступних» ФПП ІЧ-діапазону:

- оптимізація фотонних приймачів для роботи при кімнатних температурах (Niedziela & Ciupa, 2000; Kalinowski et al., 2019);
- створення матриць теплових ІЧ-приймачів з граничними характеристиками (Norton, 2002);
- створення приймачів на нових принципах та підходах (Datskos et al., 1998).

Як зазначено в огляді (Rogalski, 2006; 2019; 2020), незважаючи на серйозну конкуренцію високих технологій, найближчим часом вони навряд чи зможуть кинути виклик класичним ФПП на основі твердого розчину КРТ, який

залишається оптимальним матеріалом для створення фотонних детекторів ІЧ-випромінювання. Як правило, детектори на основі КРТ - це матриці фотодіодів, що ефективно працюють при криогенних температурах (Сизов, 2008; Sizov, 2015). Додатково необхідно компенсувати тепловиділення, обумовлені струмом зміщення від кожного фоточутливого елемента. Все це істотно збільшує розміри, енергоємність і вартість таких ІЧ-систем. Проте, сьогодні існує декілька типів фотонних детекторів ІЧ-випромінювання, які працюють і без охолодження (Piotrowski & Rogalski, 2004; Kalinowski et al., 2019).

По-перше, це фоторезистори на основі КРТ, які демонструють високу виявну здатність (до $2 \cdot 10^8 \text{ Вт}^{-1} \text{ см Гц}^{1/2}$ при 300 К і до $3 \cdot 10^9 \text{ Вт}^{-1} \text{ см Гц}^{1/2}$ при охолодженні до 220 К) та малу інерційність ($\sim 1 \text{ нс}$), але працюють тільки зі зміщенням, величина якого, а, отже, і величина корисного сигналу, обмежена тепловою потужністю, яка розсіюється під час роботи ФПП.

Помірно охолоджувані (170 К, 200 К, 245 К) фотодіоди на основі КРТ внаслідок низької квантової ефективності і диференціального опору до недавнього часу не знаходили широкого практичного застосування. Необхідність охолодження для них вважалася фундаментальною і неминучою. Однак розвиток ростових технологій із прецизійним контролем складу та рівня легування останнім часом дозволив отримати складні багатошарові фотодіодні структури на основі КРТ, у яких реалізований принцип придушення процесу Оже-рекомбінації (Ashley et al., 1986) і які придатні для детектування ІЧ-випромінювання, як правило, в області MWIR ($3 \div 5 \text{ мкм}$) при температурах вище 200 К (Velicu et al., 2001). Порівняльний опис неохолоджуваних детекторів (фотодіодів на основі КРТ) та детекторів на 2D-матеріалах представлений в роботі (Rogalski et al., 2020).

Приклад вольт-амперна характеристика обернено зміщеного фотодіода на основі КРТ з пригніченням Оже рекомбінації показана на [Рис.4.1](#). Вона демонструє наступні особливості - $0 < V < V_{\text{макс}}$, струм збільшується при

збільшення напруги і досягає максимуму; спостерігається область негативного диференційного опору, який пов'язується з пригніченням Оже-рекомбінації; збільшення струму при високих напругах внаслідок тунелювання.

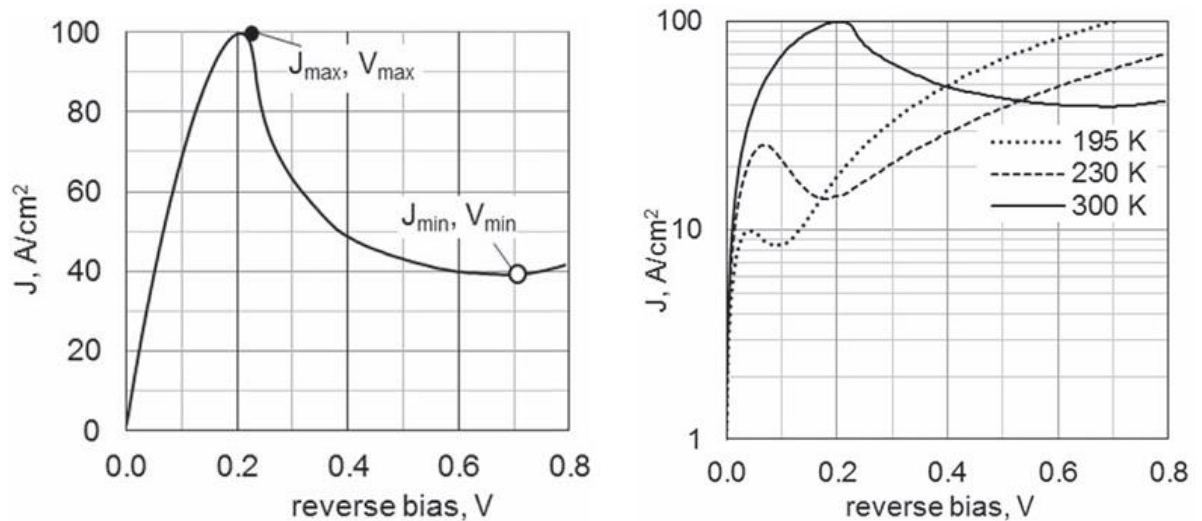


Рисунок 4.1 (а) Приклад вольт-амперної характеристики обернено зміщеного фотодіода на основі КРТ з пригніченням Оже рекомбінації; **(б)** – аналогічний пристрій, оптимізований лінзою, створений фірмою Vigo (Kalinowski et al., 2019).

Виявлювальна здатність зразка з **Рис.4.1 (а)** при $\lambda = 10$ мкм становить 1×10^9 см Гц^{1/2}/Ватт та $\approx 3 \times 10^9$ см Гц^{1/2}/Ватт при температурі 300 К та 200 К, відповідно. ВАХ оптимізованого N⁺pP⁺ LWIR фотодіоду з виявлювальною здатністю 1×10^{10} см Гц^{1/2}/Ватт та 2×10^{10} см Гц^{1/2}/Ватт, виготовленого фірмою Vigo (Kalinowski et al., 2019), показаний на **Рис.4.1 (б)**. Очікувана виявлювальна здатність на межі BLIP була задекларована в пристрої N⁺nP⁺ з дуже низькою концентрацією поглинаючої області ($< 10^{14}$ см⁻³), створеному фірмою Теледін (Lee et. al, 2016).

Окрім фоторезисторів і фотодіодів відомі також фотовольтаїчні детектори на основі ефекту Дембера і фотоелектромагнітного ефекту (Piotrowski & Rogalski, 2004). Принцип дії таких фотовольтаїчних детекторів заснований на появі в напівпровіднику е.р.с внаслідок просторового розділу електронів і

дірок. Детектори даного класу характеризуються швидкодією і не потребують прикладання електричного зміщення, однак мають меншу виявну здатність в порівнянні з фоторезисторами на КРТ (до $\sim 10^7 \text{ Вт}^{-1}\text{смГц}^{1/2}$ при 300 К). Істотним недоліком, наприклад, детектора на фотоелектромагнітному ефекті є необхідність застосування сильного магнітного поля (до 2 Тл), що робить його громіздким, ускладнює використання термоелектричного охолодження для підвищення виявної здатності і інтеграцію в електронні схеми.

Очевидно, саме цей ефект розділення носіїв заряду вбудованим електричним полем може бути використаний для створення детектора ІЧ-випромінювання з прийнятними параметрами для роботи без охолодження (чи при помірному охолодженні). Далі будуть розглянуті напружені гетероструктури на основі КРТ, в яких в умовах анізотропного обмеженні деформацій виникає електричне поле п'єзоелектричної природи, яке розділяє носії заряду різного знаку і тим самим пригнічує процес рекомбінації. Дослідження опубліковані в роботах (Savkina et al., 2011; Sizov et al., 2012; Kryshab et al., 2012; Kryshab et al., 2016) та запатентовані (Патент України на корисну модель № 40000).

4.1 Деформація інтерфейсу в складних гетероепітаксійних структурах на основі твердих розчинів $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

До сих пір ми вивчали гетероструктури на основі КРТ типу $\text{CdHgTe}/\text{CdZnTe}$ та $\text{CdHgTe}/\text{CdZnTe}/\text{GaAs}$. Додамо до розгляду структури типу $\text{CdHgTe}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$, оскільки вони мають найбільшу невідповідність структурних та теплових параметрів плівки та підкладки, що цікаво в контексті проблеми, яка розглядається.

Отже, механічні напруження σ на границі напівпровідникової гетероструктури обумовлені деформацією гетерограниці внаслідок відмінності параметрів кристалічної ґратки (ϵ_{misfit}) та лінійних коефіцієнтів теплового розширення матеріалів підкладки і плівки ($\epsilon_{\text{thermal}}$):

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{misfit}} + \sigma_{\text{thermal}}$$

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{misfit}} + k \varepsilon_{\text{thermal}} = \sigma_{\text{misfit}} + k \cdot (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \Delta T \quad (4.1)$$

де: $k = E/3(1-2\nu)$, E - модуль Юнга, ν - коефіцієнт Пуассона, $\alpha_{1,2}$ - лінійний коефіцієнт теплового розширення матеріалів підкладки та плівки, ΔT – різниця робочої температури та температури, при якій вирощена структура.

Механічне напруження на межі розділу шару і підкладки можна оцінити в ізотропному наближенні. У цьому наближенні пружні властивості середовища визначаються модулем Юнга E та коефіцієнтом Пуассона ν . Коли шар (l) і підкладка (s) мають однакові кристалічні структури, основними факторами, що визначають ступінь досконалості шару, є різниця між параметрами їх кристалічної решітки $\Delta a = a_s - a_l$ та лінійними коефіцієнтами теплового розширення $\Delta \alpha = \alpha_s - \alpha_l$ (Тхорик и Хазан, 1983). Відповідні параметри для матеріалу плівки та матеріалів підкладки, які використовують для створення гетероструктур на основі КРТ, представлені в [Таблиці 4.1](#).

Напруження на інтерфейсі для великих значень Δa різниці між параметрами решітки було запропоновано у вигляді (Тхорик и Хазан, 1983):

$$\sigma_{\text{misfit}} = \frac{E\varepsilon}{(1-\nu)} \quad (4.2)$$

де $\varepsilon = \Delta a/a_s$. Для E та ν розраховуються середні значення між плівкою та підкладкою. Розрахунки показують, що початкова напруга невідповідності для всіх досліджуваних епітаксійних систем дуже велика ($\sim 10^{10}$ Па, див. [Таблицю 4.2](#)).

Загальновідомий метод зменшення механічних напружень у напівпровідниковій гетероструктурі полягає у використанні проміжних шарів. В процесі росту напруження зменшуються внаслідок виникнення дислокацій невідповідності, оскільки товщина плівки d збільшується і повністю

розслабляється на певній критичній глибині d_{cr} . Залежну від товщини величину деформації можна визначити за виразом:

Таблиця 4.1

Параметр кристалічної ґратки та коефіцієнта теплового розширення, а також невідповідності цих параметрів для матеріалів плівки та підкладки гетероструктур на основі HgCdTe.

	a , нм 300 K	α , $10^{-6} K^{-1}$	$\Delta a/a^2$ (-/CdTe)	Невідповід- ність α (-/CdTe)
Hg _{1-x} Cd _x Te ($x = 0,24 - 0,3$)	0,6464-0,6465	4,7	-	-
Cd _{1-x} Zn _x Te ($x = 0.04$)	0,6464	5	0%	0%
CdTe	0,6481	5	0%	0%
ZnTe	0,610	8,29	6,2%	60%
GaAs	0,5642	5,8	14.6 %	13,8 %
Si	0,5431	2,6	19,3%	92,3 %

Таблиця 4.2

Залишкові механічні напруження $\sigma_{total} = \sigma_{misfit}^* + \sigma_{thermal}$

Підкладка	σ_{misfit}	σ_{misfit}^*	$\sigma_{thermal}$	σ_{total}	σ_{exp}
CdTe/ZnTe /GaAs	~13 GPa	-8,6 MPa	-17 MPa	-24 MPa	~-2 MPa
CdTe/ZnTe /Si	~27 GPa	-5 MPa	50 MPa	45 MPa	~15 MPa

² Параметр кристалічної решітки Hg_{1-x}Cd_xTe визначався з виразу (Carper, 1994):

$$a(x, T) = 6,4614 + 0,008 \cdot x + 0,0168 \cdot x^2 - 0,0057 \cdot x^3 - 0,0095 + 2,613 \cdot T \cdot 10^{-5} + 1,131 \cdot T^2 \cdot 10^{-8}$$

Для Cd_{1-y}Zn_yTe з низькою концентрацією цинку параметр кристалічної решітки визначався з виразу (Berding et al., 2000):

$$a(y, T) = 6,4803 - 0,38 \cdot y - 0,0095 + 2,613 \cdot T \cdot 10^{-5} + 1,131 \cdot T^2 \cdot 10^{-8}$$

$$\varepsilon(d) = \frac{d_{cr}}{d} \varepsilon_{init} \quad (4.3)$$

Критична товщина d_{cr} для CdTe на кремнії була оцінена $\sim 0,5$ нм, а для CdTe на GaAs $\sim 0,9$ нм (Jacobs et al., 2008). Якщо використовують шар ZnTe, критична товщина стає рівною 1,2 нм у випадку підкладки Si та 4 нм у випадку підкладки GaAs (Jacobs et al., 2008). Для плівки CdTe товщиною 6,3 мкм (характерна товщина перехідного шару для зразків, які будуть досліджені в цьому розділі) залежне від товщини залишкове напруження невідповідності, розраховане з урахуванням виразів (4.2) та (4.3), становить $\sigma_{misfit}^* \sim 6$ МПа. Це значення значно нижче напруги, спричиненої невідповідністю теплового розширення:

$$\sigma_{thermal} = \frac{\Delta\alpha\Delta TE_l}{(1-\nu_l)} \quad (4.4)$$

де ΔT - різниця між температурою синтезу та робочою температурою. Абсолютні значення теплових напружень для досліджуваних епітаксійних систем досягають 10^7 Па і досить подібні до даних (Jacobs et al., 2008).

Залишкові напруження були експериментально оцінені методом дифракції рентгенівських променів (див. [Таблицю 4.2](#)). Внаслідок нахилів, спричинених механічними напруженнями, положення піків Брегга дещо відрізнятимуться в різних точках поверхні плівки. Рентгенівська дифракційна крива коливання була використана для формування поверхневого профілю, з якого отримують радіус кривизни (ΔR). Для оцінки залишкових напружень плівки була застосована відома формула Стоуні:

$$\sigma_{exp} = \frac{E_s d_s^2}{6(1-\nu_s) d_l} \frac{1}{\Delta R} \quad (4.5)$$

де d_1 та d_s - товщина шару та підкладки, відповідно, E_s та ν_s - лінійний модуль пружності та коефіцієнт Пуассона підкладки.

Абсолютне значення експериментально визначених напружень для досліджуваних епітаксійних систем досягає ($2 \div 15$) МПа і узгоджується з прогнозованими даними (див. [Таблицю 4.2](#)). Слід зазначити, що структура CdTe/ZnTe/GaAs вирощується при стисненні, оскільки знак σ_{total} (як і σ_{exp}) є негативним, тоді як для структури CdTe/ZnTe/Si залишкові напруження є розтягуючими. На [Рис. 4.2](#) показана 3D-модель деформованої структури CdHgTe/CdTe/ZnTe/Si, отримана за допомогою математичного пакета FlexPde. Під час аналізу напружень шар ZnTe був проігнорований, оскільки передбачається, що товстий шар CdTe повинен домінувати над характеристиками напружень буферного прошарку.

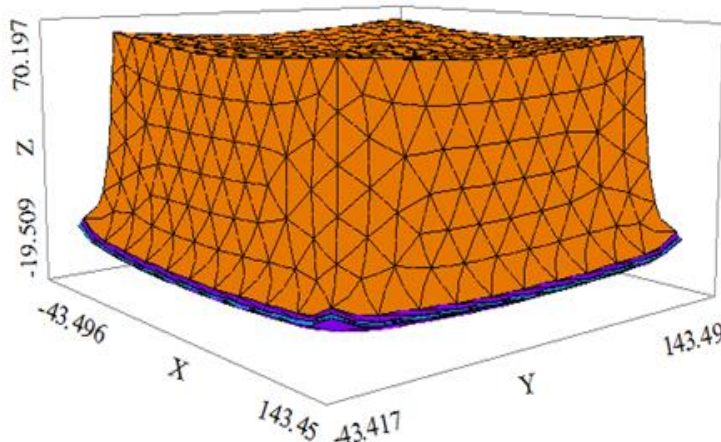


Рисунок 4.2 - 3D-модель розподілу механічних напружень в досліджуваній структурі CdHgTe/CdTe/ZnTe/Si, отримана за допомогою математичного пакета FlexPde.

4.2 П'єзоелектричні властивості твердих розчинів $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

Зупинимося окремо на п'єзоелектричних властивостях КРТ. В елементарній комірці A^2B^6 власна полярність скомпенсована і тому при будь-

яких скалярних впливах, в тому числі і при однорідній зміні температури, у «вільних» кристалах структури сфалериту (у тому числі і КРТ) полярні властивості не проявляються. Компенсація електричної полярності може бути порушена в спеціально орієнтованих пластинках (шарах) кристалів групи A^2B^6 при анізотропному обмеженні однорідної деформації. Якщо п'єзонапівпровідникова плівка жорстко обмежена на підкладинці, то вона вільно деформується тільки в одному напрямку, перпендикулярному до границі гетероподілу. Таким чином, у розглянутій системі координат вздовж певних напрямків просторово реалізуються анізотропні граничні умови, т. з. умови часткового затиснення.

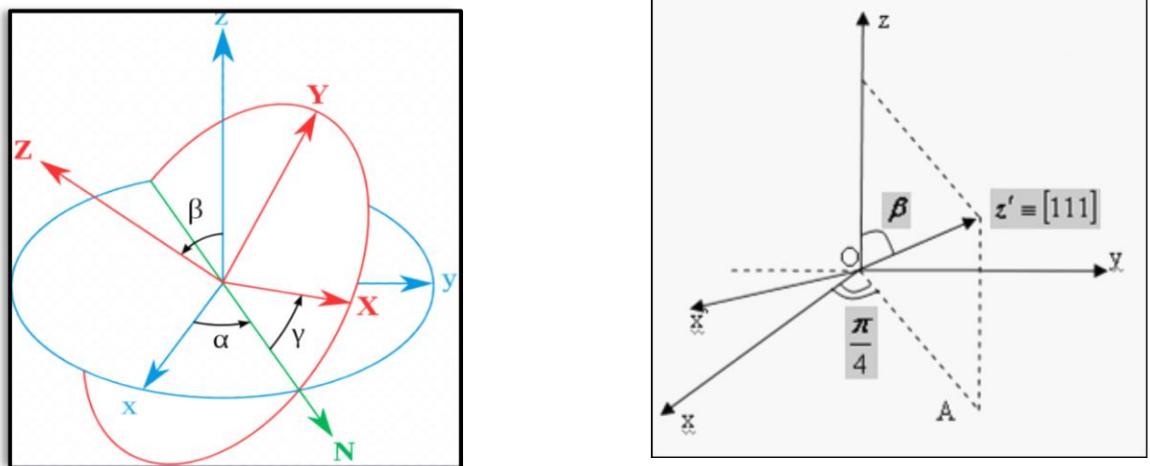


Рисунок 4.3 - (а) Поворот базису XYZ на кути Ейлера; (б) Повернули так, що $Z' = [111]$

Розглянемо плівку КРТ основної кристалографічної установки $[111]$ (Рис. 4.3) на кремнієвій підкладинці. Кристалічна ґратка твердих розчинів КРТ відноситься до $F\bar{4}3m$ класу кубічної сингонії (точкова група симетрії T_d). Для цього класу кристалів вплив симетрії істотно спрощує матрицю п'єзоелектричних модулів d_{ij} . В основній кристалографічній установці для нормальних умов п'єзоелектричні властивості КРТ характеризує матриця п'єзоефіцієнтів (Шаскольская, 1984):

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

Компоненти повздовжнього і поперечного п'єзомодуля – нульові, а зсувні рівні між собою: $e_{14} = e_{25} = e_{36} = e = 0,0136$ Кл м⁻² (Wan et al., 1995). Для порівняння для CdTe $e = 0,034$ Кл м⁻².

Для плівки КРТ [111], основна система координат XYZ трансформується до реальної системи координат X'Y'Z шляхом поворотів на кути Ейлера. У нашому випадку їх значення становлять $\alpha = -45^\circ$, $\beta = 54,73^\circ$, $\gamma = 0^\circ$. Причому величина кута γ визначається з точної орієнтації плівки КРТ у площині XY. При цьому матриця тензору п'єзоефіцієнтів (4.6) у новій системі координат буде мати вигляд:

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{e}{\sqrt{3}} & -\frac{2e}{\sqrt{6}} \\ -\frac{e}{\sqrt{6}} & \frac{e}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{e}{\sqrt{3}} & 0 & 0 \\ \frac{e}{2\sqrt{3}} & \frac{e}{2\sqrt{3}} & -\frac{e}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Третій рядок матриці (4.7) характеризує п'єзоелектричні властивості плівки КРТ, яка вирощена в напрямку $Z' = [111]$, де повздовжній п'єзоефект характеризується модулем $e_{3'3'} = e/\sqrt{3}$, а поперечний $e_{3'1'} = e_{3'2'} = e/2\sqrt{3}$. Зсувні компоненти модуля e у плівці такої орієнтації відсутні. Перетворення тензорів третього рангу здійснюється підсумовуванням індексів що повторюються згідно з правилом Ейнштейна, де матриця переходу приймає вид:

$$R = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

Легко показати, що п'єзовідгук внаслідок термічної деформації $\varepsilon_j = (\varepsilon \ \varepsilon \ \varepsilon \ 0 \ 0 \ 0)^T$ при однорідному нагріві не виникає: $P_i = e'_{ij} \varepsilon_j = 0$. При реалізації неоднорідних граничних умов, коли кремнієва підкладка задає деформацію плівки КРТ по осям OX' та OY' та не впливає на деформацію вздовж осі OZ' , тензор деформацій буде мати вигляд: $\varepsilon_j = (\varepsilon_{sub} \ \varepsilon_{sub} \ \varepsilon \ 0 \ 0 \ 0)^T$.

При цьому, індукована поляризація $P_3 = e'_{3j} \varepsilon_j = \frac{e}{\sqrt{3}} (\varepsilon_{sub} - \varepsilon)$ буде відмінна від нуля по осі Z' . Таким чином, якщо приєднати електричні контакти на верхній і нижній поверхнях плівки КРТ [111], можна зафіксувати електричну поляризацію як відгук на деформацію (або на поглинуте ІЧ випромінювання, як джерело термодеоформацій).

Слід зазначити, що індукована механічною або термодеоформацією поляризація не виникає при орієнтації плівки у напрямках $[100]$, $[010]$, $[001]$, тоді як при орієнтації плівки в напрямку $[110]$ та $[310]$ (вісь Z') поляризація повинна з'явитися у площині плівки. Тензори п'єзоефіцієнтів e'_{ij} , деформації ε_j та поляризація P для напрямку $[310]$ наведені нижче (результати для напрямку $[110]$ схожі і не наводяться):

$$e'_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -0.436e & -0.9 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.9e & -0.436e & 0 \\ -0.45e & 0.45e & 0 & 0 & 0 & -0.436e \end{pmatrix}, \quad (4.9)$$

$$\varepsilon_j = (\varepsilon \ \varepsilon_{sub} \ \varepsilon_{sub} \ 0 \ 0 \ 0)^T, \quad (4.10)$$

$$P_3 = e'_{3j} \varepsilon_j = -0.45e(\varepsilon - \varepsilon_{sub}). \quad (4.11)$$

4.3 Неохолоджуваний перетворювач ІЧ випромінювання на основі напівпровідникової структури з п'єзоелектричними властивостями.

Принцип дії запропонованого пристрою, який складається з напівпровідникової підкладки (Si) та епітаксійної плівки вузькозонного матеріалу ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$), базується на використанні п'єзоелектричних властивостей плівки, яка генерує корисний електричний сигнал п'єзоелектричної природи як наслідок механічної деформації на інтерфейсі напівпровідникової структури, яка в свою чергу є наслідком різниці деформаційних потенціалів та лінійних коефіцієнтів розширення підкладки та плівки.

Як відомо, при поглинанні в напівпровіднику випромінювання з довжиною хвилі, що відповідає енергії, більшій за ширину забороненої зони, відбувається збудження як фононної, так і електронної підсистеми кристала, що проявляється в розігріві кристалу та збудженні нерівноважних носіїв заряду. Наступна релаксація фотозбудження призводить до деформації кристалу внаслідок теплового розширення (ϵ_{th}) та дилатації кристалічної ґратки, спричиненої надлишком електронів в зоні провідності (ϵ_{el}). Якщо цей кристал має п'єзоелектричні властивості, то наслідком деформації буде генерація електричного сигналу.

На [Рис. 4.4](#) схематично зображено запропонований перетворювач ІЧ випромінювання. На структуру падає випромінювання широкого спектрального діапазону, тому умова власного поглинання виконується як для підкладки ($<1,1$ мкм), так і для епітаксійної плівки (спектральний діапазон обумовлений складом твердого розчину $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$). Внаслідок теплового розширення на границі підкладка/плівка буде виникати деформація невідповідності, обумовлена різницею коефіцієнтів лінійного розширення $\alpha_{1,2}$ матеріалів: $\epsilon_{\text{th}} = (\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T$, де ΔT – приріст температури на границі. Додаткова деформація буде виникати внаслідок дилатації кристалічних ґраток підкладки та плівки, обумовленої генерацією нерівноважних носіїв: ϵ_{el}

$=1/3 \sum \Delta n \partial \varepsilon_g / \partial p$ (Figielski, 1961). Причому, ґратка $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ буде розширюватися ($\partial \varepsilon_g / \partial p > 0$), а ґратка Si - стискатися ($\partial \varepsilon_g / \partial p < 0$).

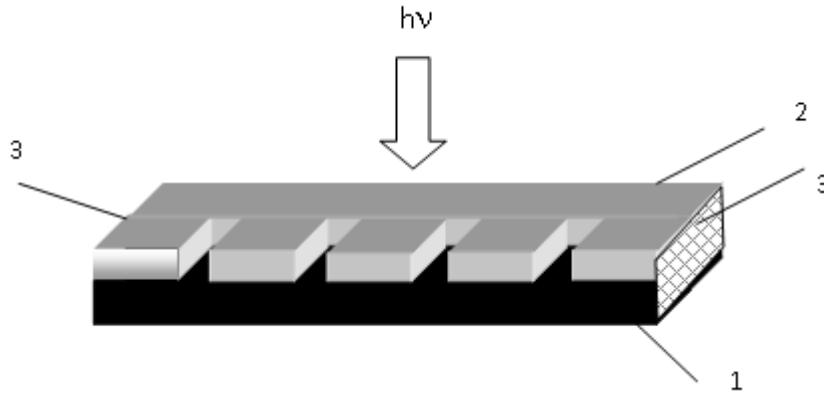


Рисунок 4.4 Макет ІЧ- перетворювача: 1 – напівпровідникова підкладка (Si), 2 – епітаксійна плівка з п’єзоелектричними властивостями ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$), 3 – електричні контакти.

Оцінимо величину корисного електричного сигналу, який виникає внаслідок деформації напівпровідникової структури $\text{Si}/\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ при розігріві інтерфейсу на 0,1 К. Значення фізичних величин, які використані для оцінки, приведені в [Таблиці 4.3](#). Запишемо вираз для механічного напруження, обумовленого деформацією гетерограниці внаслідок відмінності лінійних коефіцієнтів теплового розширення матеріалів підкладки і плівки та генерацією у плівці вільних носіїв заряду ІЧ- випромінюванням:

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{th}} + \sigma_{\text{el}}$$

$$\sigma_{\text{total}} = k (\varepsilon_{\text{th}} + \varepsilon_{\text{el}}) = k \cdot ((\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \Delta T + 1/3 \sum \Delta n \partial \varepsilon_g / \partial p) \quad (4.12)$$

де: $k = E/3(1-2\nu)$, E - модуль Юнга, ν - коефіцієнт Пуассона, $\alpha_{1,2}$ - лінійний коефіцієнт теплового розширення матеріалів підкладки та плівки, $\Delta n = (\beta \cdot \tau \cdot I)/V$ - концентрація фотозбуджених носіїв заряду, β - квантова

ефективність, τ - час життя носіїв заряду, V – об'єм, в якому поглинається випромінювання інтенсивністю I .

Таблиця 4.3

Значення фізичних величин, які використані для оцінки

	Si	Cd _{0.2} Hg _{0.8} Te
Густина ρ , кг м ⁻³	2330	7600
Пружні константи C_{11} , ГПа	166	53,9
C_{12} , ГПа	64	37,8
C_{44} , ГПа	79.6	20,4
Модуль Юнга E , ГПа	187	79.84
Коефіцієнт Пуассона μ	0,27	0,305
Коефіцієнт лінійного розширення α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	2,3	4,7
Залежність ширини забороненої зони від тиску $\partial\epsilon_g/\partial p$, 10 ⁻³⁰ м ³	-2,9	16
П'єзомодуль d_{ik} , Кл/Н	-	$8 \cdot 10^{-12}$
Діелектрична проникність ϵ	12	18,5
Теплоємність C_p , Дж кг ⁻¹ К ⁻¹	702	167

Груба оцінка його величини дає ~16,8 кПа при умові, що випромінювання поглинається на ділянці площею 1мм x 1мм, товщина плівки Hg_{1-x}Cd_xTe складає $h = 3$ мкм, падаюче випромінювання модулюється з частотою 1кГц. Відповідно сила, з якою тонка, напружена плівка діє на підкладку, дорівнює добутку $F = \sigma \cdot h$ (Preissig, 1989). Якщо на таку плівку нанести електричні контакти (як показано на Рис.4.4), то внаслідок п'єзоефекту на контактах виникне різниця потенціалів, яку можна записати у вигляді $u = q/C = (F d_{ij})/(\epsilon \epsilon_0 S/a)$, де S – площа контакту, a – відстань між контактами, ϵ - діелектрична проникність матеріалу плівки, d_{ij} - п'єзомодуль матеріалу плівки. Якщо прийняти площу контакту рівною 1 мм² та відстань між контактами 1 мм, то різниця потенціалів між контактами складатиме ~ 2 В м⁻¹ або 2 мВ. Природа цього поля є п'єзоелектричною.

* * *

Отже, проведені дослідження дозволили запропонувати фотоперетворювач ІЧ випромінювання на основі гетероструктури HgCdTe на неузгодженій підкладці з вбудованим електричним полем на гетерограниці, яке дозволяє розділити носії заряду, пригнічуючи в такий спосіб процес рекомбінації, та зареєструвати сигнал фотоЕРС навіть при кімнатній температурі. Було визначено, що величина залишкових деформацій в такій структурі досягає десятків МПа (див. пункт 4.1) і в умовах анізотропного обмеження індукує поле п'єзоелектричної природи до 80 В см^{-1} (оцінено за допомогою виразів (4.9)-(4.12)).

Зауважимо, що в деформованих п'єзоелектрично активних гетероструктурах, вирощених на поверхнях з високим індексом, таких як $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}/\text{GaSb}$ (Caridi et al., 1990) або $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (Andre et al., 1990), спостерігалися вбудовані п'єзоелектричні поля, що перевищують зазвичай 100 кВ см^{-1} . П'єзоелектричне поле $\sim 18 \text{ ,кВ см}^{-1}$ викликається термодеоформацією від криогенного охолодження (від 300 до 77 К) гібридних інфрачервоних пристроїв HgCdTe/Si, виготовлених на поверхнях (111) HgCdTe (Wan et al., 1995).

В досліджуваних структурах вбудоване електричне поле можна підсилити шляхом створення варизонних шарів на інтерфейсі, які також створюють електричне поле $E_{\text{variband}} = \frac{1}{e} \frac{dE_g}{dx}$, яке виштовхує носії в об'єм плівки. Попередні дослідження структур на підкладках GaAs та Si з варизонними шарами на інтерфейсі показали, що фотовольтаїчний сигнал при кімнатній температурі реєструється тільки для зразків HgCdTe/CdTe/ZnTe/Si, тоді як для зразків на підкладці з арсеніду галію він відсутній. Очевидно, для такої структури вбудоване поле скомпенсоване.

В наступному пункті будуть описані результати дослідження прототипу ФПП на основі структури HgCdTe/CdTe/ZnTe/Si.

4.4 Мультиспектральний (MWIR, LWIR) неохолоджуваний фотовольтаїчний перетворювач на основі напруженої гетероструктури $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ ($x=0,33$).

Гетероструктури на основі КРТ (Рис. 4.5) були вирощені методом молекулярно-променевої епітаксії з проміжним CdTe/ZnTe буферним шаром на [310]-орієнтованій Si підкладинці (Yakushev, 2011). Шари КРТ були вирощені зі збільшенням складу x до поверхні (див. Рис. 4.5). При переході до буферного шару вміст Cd також збільшувався (як показано на Рис. 4.5). Аналіз впливу варізонних широкозонних шарів на час життя та спектральні характеристики фотопровідності отриманої гетероструктури показав, що поверхневою рекомбінацією можна знехтувати оскільки параметр $a \sim 16 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} > 10^4 \text{ см}^{-1}$ (див. вираз 3.6 Розділу 3).

Прототип детектора ІЧ випромінювання (далі - фотоприймального пристрою ФПП) для дослідження спектрального відгуку був виготовлений на базі структури $\text{Hg}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}\text{Te}/\text{Si}$ з площею приймаючої світло області $\sim 1 \text{ мм}^2$, площею електрода $\sim 0,01 \text{ мм}^2$, і міжелектродною відстанню $\sim 1 \text{ мм}$ (див. Рис. 4.5). Концентрація та рухливість носіїв заряду становила $p=9.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ та $\mu_p=260 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$.

Для прототипу ФПП було отримано спектральний розподіл фоточутливості $S_V(\lambda)$ на ІЧ спектрометрі SPM-2 з призмою NaCl при кімнатній температурі ($T = 300 \text{ K}$), у фотовольтаїчному режимі, в діапазоні довжин хвиль (1-15) мкм. Сигнал детектувався нановольтметром УНІПАН - 232 В. Джерелом інфрачервоного випромінювання був глобар нагрітий до 1350 K . В якості зразкового, по відношенню до об'єкта дослідження, був задіяний піроелектричний датчик марки ПМ-4. Спектральний розподіл чутливості зразка визначався для двох опорних частот модуляції світлового потоку $f_{\text{мод1}} = 40 \text{ Гц}$ і $f_{\text{мод2}} = 338 \text{ Гц}$ за методикою синхронного детектування сигналу.

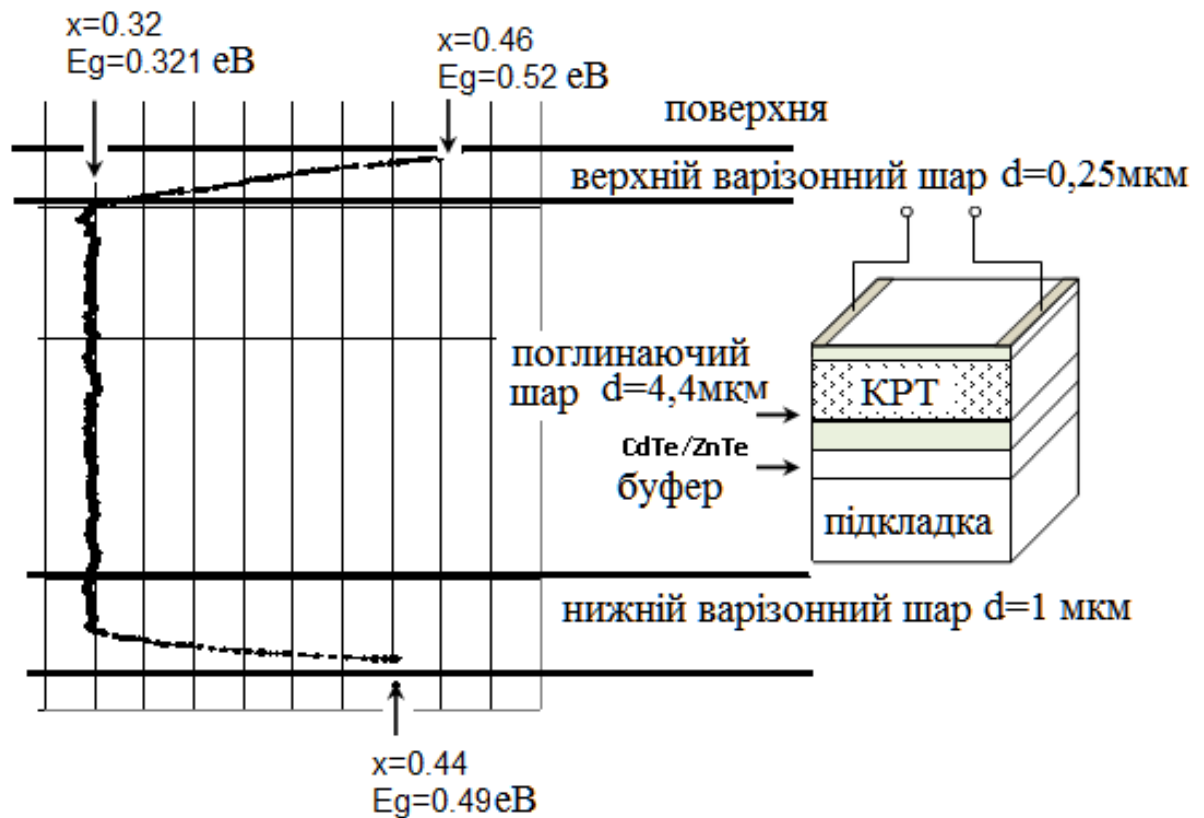


Рисунок 4.5 - Схематичне зображення типової гетероструктури $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ з фотолітографічно нанесеними металевими контактами на поверхні та енергетична діаграма області з варізонними шарами. Градієнт ширини забороненої зони на поверхні характеризується параметром $a \sim 16 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. (Savkina et al., 2015)

Встановлено, що ФПП на основі гетероструктури $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ в режимі фото-ЕРС є фоточутливим в діапазонах MWIR (середній інфрачервоний діапазон $3 \div 5 \text{ мкм}$) та LWIR (далекій інфрачервоний діапазон $8 \div 12 \text{ мкм}$) при кімнатній температурі. Величина фото-індукованої напруги залежить від інтенсивності та спектрального складу падаючого випромінювання $I(\lambda)$. На **Рис. 4.6** представлено спектральну залежність фоточутливості типового зразка ФПП $S(\lambda)$ в діапазоні MWIR. Підвищення частоти модуляції падаючого випромінювання з 40 Гц до 338 Гц приводило до росту фоточутливості ФПП в MWIR та зменшенню – в LWIR спектральному

діапазоні (див. Вставку до Рис. 4.6). До підвищення фоточутливості зразка ФПП приводило також його охолодження до температури рідкого азоту 80 К. Встановлено залежність фоточутливості елементу напруженої гетероструктури $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ від товщини фоточутливого шару та умов теплового

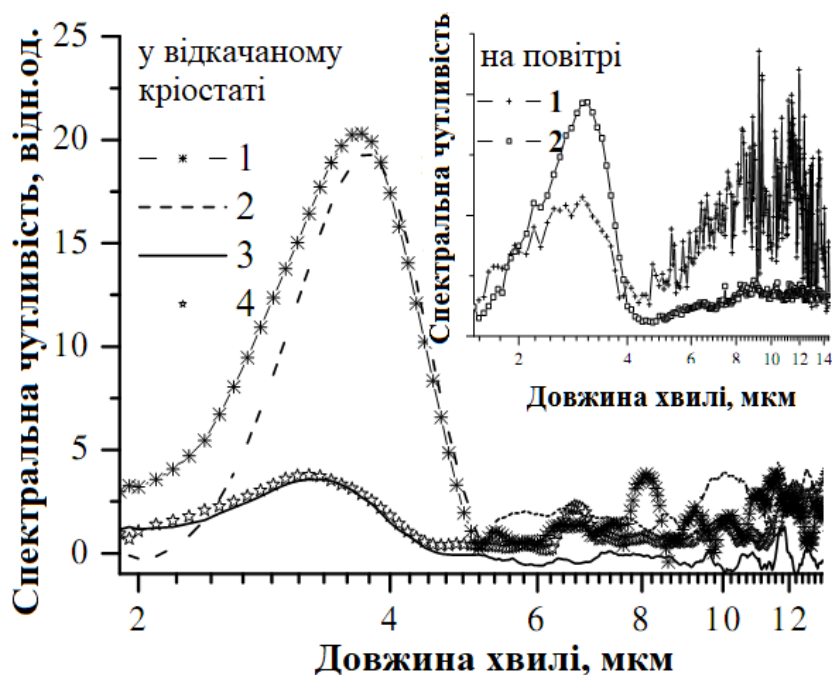


Рисунок 4.6 - Спектральна чутливість зразка ФПП, отримана з відкачаного кріостата при температурі 80 К та частоті модуляції 14 Гц (1) та 338 Гц (2). Криві (3) та (4) отримані при температурі 296 К та частоті модуляції 14 Гц та 338 Гц відповідно. На вставці – спектри, отримані на повітрі: (1) 40 Гц, 296 К; (2) 338 Гц, 296 К. (Kryshtab et al., 2012)

закріплення зразка. Так, зразок закріплений на платформі з низькою теплопровідністю демонстрував описану вище залежність від частоти падаючого випромінювання. В той же час, при розташуванні досліджуваного зразка на масивній металевій платформі у вакуумованій камері частотна залежність фоточутливості не була зафіксована.

Аналіз отриманих результатів дозволяє говорити про електронний

механізми фоточутливості зразка ФПП на основі гетероструктури $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ в MWIR діапазоні та про тепловий механізм – в LWIR діапазоні. Одиночний пік спектральної чутливості $S(\lambda)$ з максимумом біля 3 мкм узгоджується з областю фундаментального поглинання в твердих розчинах КРТ складом $\sim 0,3$ (див. Рис. 4.5). Його «червона» границя відповідає ширині забороненої зони сплаву КРТ з $x = 0,324$, а її довгохвильовий зсув обумовлений звуженням забороненої зони КРТ при зниженні температури. Зменшення ж величини фотовідгуку зразка ФПП в області $(8 \div 14)$ мкм при збільшенні частоти модуляції випромінювання від 40 Гц до 338 Гц свідчить про теплову природу фоточутливості на цій спектральній ділянці.

Вивчення інтегральної фоточутливості в діапазоні довжин хвиль ($\lambda = 1 \div 4$ мкм) при опроміненні модульованим потоком показало відсутність частотної дисперсії в діапазоні 10 Гц - 4 кГц. Залежність від частоти модуляції проявлялась при $f_{\text{мод}} > 5$ кГц. Як видно з Рис. 4.7, частота відсічки зразка ФПП та часова константа на рівні $0,7 \cdot S$ складають відповідно 50 кГц та 20 мксек.

Були також досліджені (Kryshtab et al., 2016) залежності фоточутливості типового зразка ФПП на основі гетероструктури $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ від потужності падаючого випромінювання (Рис.4.8 (а)) та від температури (Рис.4.8 (б)). Точки на рисунках отримані експериментально, лінії показують результат математичного моделювання.

Залежність вольт-ватної чутливості зразка ФПП в температурному діапазоні від 250 К до 300 К має нелінійний характер зростання з тенденцією до насичення при підвищенні потужності падаючого випромінювання W (див. Рис.4.8 (а)). Нелінійність вольт-ватної залежності задовільно апроксимується сигмоїдною функцією больцманівського типу, що очевидно означає вплив додаткових факторів на генераційно-рекомбінаційні процеси та фоточутливість в

досліджуваній структурі. Виявна здатність досягає максимального значення ($D_{\lambda}^* \sim 10^{10} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$) при температурі 250 К. При цьому воно перевищує на порядок відповідне значення, отримане при температурі 300 К - $\sim 10^9 \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$. Встановлено також, що ультразвукова обробка ($f_{\text{уз}} = 3 \text{ МГц}$) тривалістю до 1 години призводить до підвищення на порядок величини фоточутливості зразка ФПП на основі гетероструктури $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ в області власного поглинання, що при розрахунках показує також підвищення на порядок

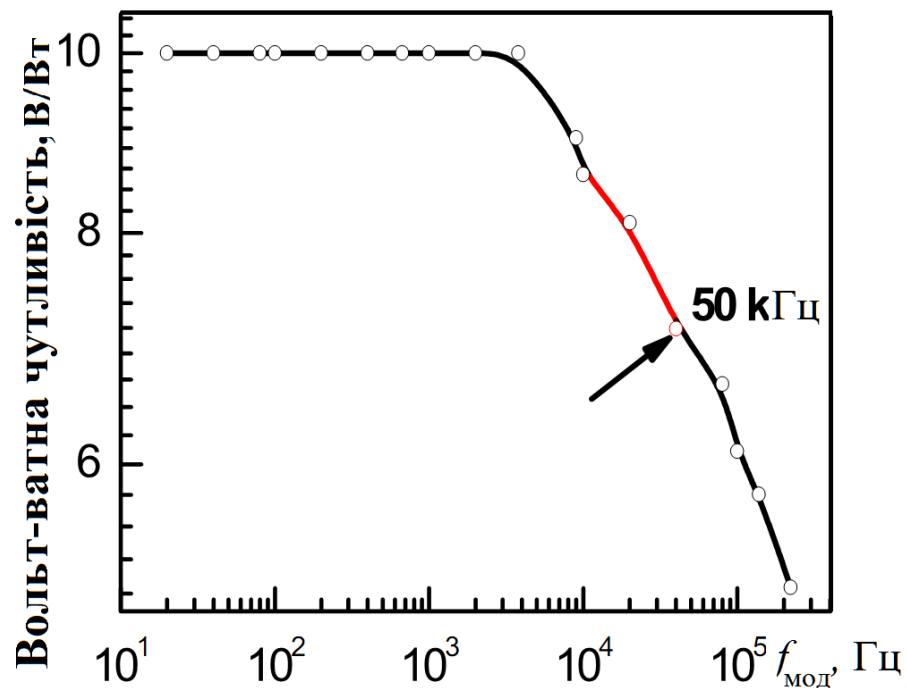


Рисунок 4.7 - Частотна залежність вольт-ватної чутливості $S(f_{\text{мод}})$ типового зразка ФПП на основі гетероструктури $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ ($S = 235 \text{ мВ/Вт}$ при $W = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/мм}^2$). (Kryshtab et al., 2016).

величини виявної здатності. Підвищення температури до 333 К призводить до зменшення фоточутливості та відповідно, виявної здатності зразка ФПП, а залежність від потужності падаючого випромінювання набуває лінійного характеру (див. [Рис.4.8 \(а\)](#), крива 3).

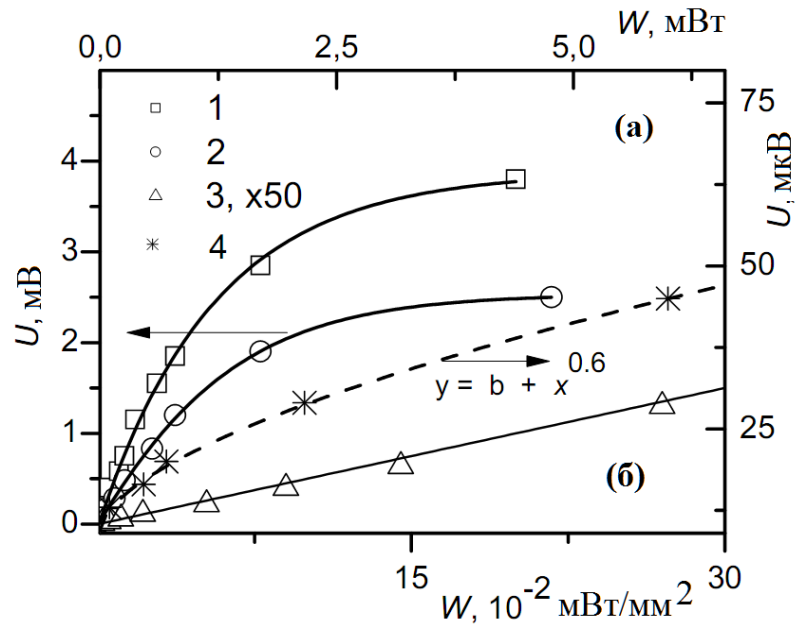


Рисунок 4.8 (а) – Експериментальна залежність фоточутливості типового зразка ФПП на основі гетероструктури $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ від потужності падаючого випромінювання: 1 – 273 К, 2 – 292 К, 3 – 333 К. Крива 4 представляє вольтову чутливість зразка ФПП до опромінення CO_2 лазером ($\lambda = 10,6$ мкм) при 296К.

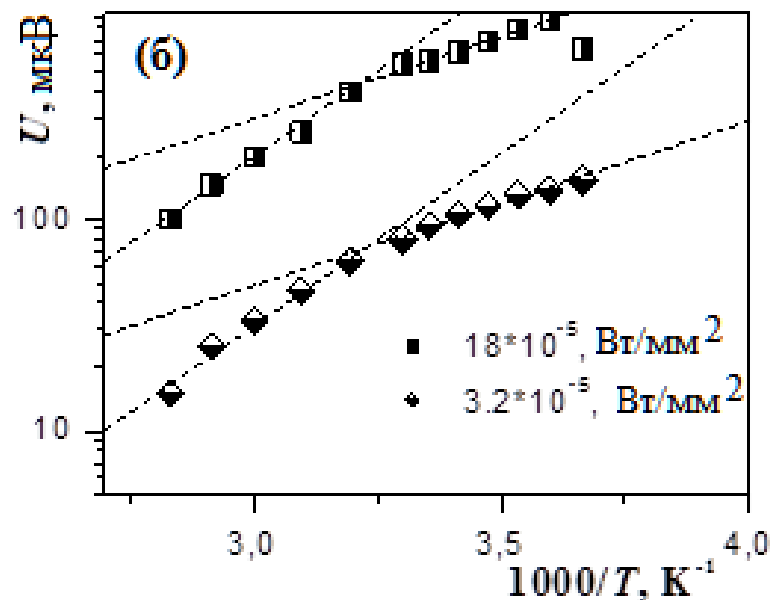


Рисунок 4.8 (б) - Температурна залежність фоточутливості типового зразка ФПП на основі гетероструктури $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ при різних потужностях падаючого випромінювання.

Прототип ФПП є чутливим до випромінювання CO_2 лазера ($\lambda = 10,6$

мкм) на рівні $\sim 0,04$ В/Вт при потужності лазерного променя 1 мВт у фокусній плямі. Залежність фоточутливості ФПП від потужності падаючого випромінювання характеризується в цьому випадку аллометричною функцією (див. [Рис. 4.8 \(а\)](#), крива 4).

Температурна залежність фоточутливості типового зразка ФПП на основі гетероструктури $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{Si}$ при різних потужностях падаючого випромінювання показана на [Рис. 4.8 \(б\)](#). Вона носить активаційний характер $\propto \exp(-E/2kT)$ з енергією активації $E_1 = 0,325\text{eV}$ та $E_2 = 0,606\text{ eV}$. Енергія активації, визначена з температурних залежностей фотовідгуку прототипа (див. [Рис. 4.8\(б\)](#)) відповідає ширині зони поглинаючого шару КРТ ($0,325\text{ eV}$) та верхнього варизонного шару КРТ ($0,606\text{ eV}$) досліджуваної структури.

4.5 Висновки до Розділу 4.

На прикладі напівпровідникових гетероструктур на основі твердих розчинів HgCdTe, вирощених на узгоджених та неузгоджених підкладках (CdZnTe, GaAs та Si) були розглянуті механічні напруження σ , які виникають в результаті деформації гетерограниці внаслідок відмінності параметрів кристалічної ґратки та лінійних коефіцієнтів теплового розширення матеріалів підкладки і плівки. Встановлено, що в структурах, вирощених на підкладках GaAs та Si, присутні залишкові деформації, які призводять до утворення вбудованих електричних полів п'єзоелектричної природи.

Для плівок HgCdTe, які знаходяться в умовах анізотропного обмеження деформації з боку підкладинки, шляхом перетворення кристалографічної системи методом кутів Ейлера знайдені тензори п'єзоефіцієнтів для напрямків [111] та [310] орієнтації плівки, поява ненульових додаткових компонентів в яких вказує на відмінну від нуля індуковану електричну поляризацію плівки.

Узагальненням проведених досліджень стала запатентована розробка фотовольтаїчного перетворювача ІЧ-випромінювання на основі гетероструктури HgCdTe/Si з вбудованим електричним полем на гетерограниці, яке дозволяє розділяти носії заряду, пригнічуючи в такий спосіб процес рекомбінації, та реєструвати сигнал фото-ЕРС навіть при кімнатній температурі на рівні $\sim 10^9$ см·Гц^{1/2}·Вт⁻¹.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4

- André, R., Deshayes, C., Cibert, J., Dang, L. S., Tatarenko, S., & Saminadayar, K. (1990). Optical studies of the piezoelectric effect in (111)-oriented CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe strained quantum wells. *Physical Review B* 42(17): 11392.
- Ashley, T., Elliott, C. T., & Harker, A. T. 1986. Non-equilibrium modes of operation for infrared detectors. *Infrared Physics*, 26(5): 303-315.
- Berding, M. A., Nix, W. D., Rhiger, D. R., Sen, S., & Sher, A. (2000). Critical thickness in the HgCdTe/CdZnTe system. *Journal of Electronic Materials*, 29(6), 676-679.
- Capper, P. (Ed.). (1994). Properties of narrow gap cadmium-based compounds (No. 10). EMIS Data reviews Series (London: INSPEC).
- Caridi, E. A., Chang, T. Y., Goossen, K. W., & Eastman, L. F. (1990). Direct demonstration of a misfit strain-generated electric field in a [111] growth axis zinc-blende heterostructure. *Applied physics letters*, 56(7), 659-661.
- Datskos, P. G., Rajic, S., & Datskou, I. (1998). Photoinduced and thermal stress in silicon microcantilevers. *Applied Physics Letters*, 73(16), 2319-2321.
- Figielski, T. (1961). Photostriction effect in germanium, *Phys. Status Solidi* 1, 306-316.
- Grbovic, D., Lavrik, N. V., Datskos, P. G., Forrai, D., Nelson, E., Devitt, J., & McIntyre, B. (2006). Uncooled infrared imaging using bimaterial microcantilever arrays. *Applied Physics Letters*, 89(7), 073118.
- Jacobs R N, Almeida L A, Markunas J, Pellegrino J, Groenert M, Jaime-Vasquez M, Mahadik N, Andrews C, Qadri S B, Lee T, and Kim M 2008 *Journal of Electronic Materials* 37 1480.
- Kalinowski, P., Mikołajczyk, J., Piotrowski, A., & Piotrowski, J. (2019). Recent advances in manufacturing of miniaturized uncooled IR detection modules. *Semiconductor Science and Technology*, 34(3), 033002.

- Kryshtab, T., Savkina, R., Sizov, F., Smirnov, A., Kladkevich, M., & Samoylov, V. (2012). Infrared radiation detection by a piezoelectric heterostructure at room temperature. *physica status solidi c*, 9(8-9), 1793-1796.
- Kryshtab, T., Savkina, R. K., Smirnov, A. B., Kladkevich, M., & Samoylov, V. (2016). Multi-band radiation detector based on HgCdTe heterostructure. *physica status solidi (c)*, 13(7-9), 639-642.
- Lee, D., Carmody, M., Piquette, E., Dreiske, P., Chen, A., Yulius, A., ... & Tennant, W. E. (2016). High-operating temperature HgCdTe: A vision for the near future. *Journal of Electronic Materials*, 45(9), 4587-4595.
- Niedziela, T., & Ciupa, R. (2000). Optimization of parameters of (hg, Cd) Te n⁺-p photodiodes for 10.6-μm spectral region operati at near-room temperatures. *Electron Technology*, 33(4), 542-547.
- Norton, P. (2002). HgCdTe infrared detectors. *Optoelectronics review*, (3), 159-174.
- Piotrowski, J., & Rogalski, A. (2004). Uncooled long wavelength infrared photon detectors. *Infrared Physics & Technology*, 46(1-2), 115-131.
- Preissig, F.J. von, (1989). Applicability of the classical curvature-stress relation for thin films on plate substrates, *J. Appl. Phys.*, 66, 4262–4268.
- Rogalski A (2006) Symposium on Photonics Technologies for 7th Framework Program, Wroclaw.
- Rogalski, A. (2019). Characterization of infrared detectors. In *Infrared and Terahertz Detectors* (pp. 49-70). CRC Press.
- Rogalski, A. (2020). HgCdTe photodetectors. In *Mid-infrared Optoelectronics* (pp. 235-335). Woodhead Publishing.
- Rogalski, A., Kopytko, M., Martyniuk, P., & Hu, W. (2020). Comparison of performance limits of HOT HgCdTe photodiodes with 2D material infrared photodetectors. *Opto-Electronics Review*, 82-92.
- Savkina, R.K., Sizov, F.F., Smirnov, A.V., Deriglazov, V.A., Yakushev, M.V. (2011). IR uncooled photovoltaic cell on basis of Cd_xHg_{1-x}Te/Si (x = 0,3) *Applied Physics* 4, 58–64.

- Sizov, F. (2015). IR-photoelectronics: photon or thermal detectors. *Outlooks, Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 12, 26-52.
- Sizov, F. F., Smirnov, A. B., Savkina, R. K., Deriglazov, V. A., & Yakushev, M. V. (2012). Narrow-gap piezoelectric heterostructure as IR detector. *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*. 15 (1), 65-71.
- Tkhorik Yu L and Khazan L S 1983 *Plastic Deformation and Misfit Dislocations in Heteroepitaxial Systems* (Kiev: Naukova Dumka) [in Russian].
- Velicu, S., Badano, G., Selamet, Y., Grein, C. H., Faurie, J. P., Sivananthan, S., ... & Ashokan, R. (2001). HgCdTe/CdTe/Si infrared photodetectors grown by MBE for near-room temperature operation. *Journal of electronic materials*, 30(6), 711-716.
- Wan, C. F., Luttmmer, J. D., List, R. S., & Strong, R. L. (1995). Piezoelectric effects in HgCdTe devices. *Journal of electronic materials*, 24(9), 1293-1297.
- Патент України на корисну модель № 40000 від 25.03.09. Ф.Ф. Сизов, Р.К. Савкіна, О.Б.Смірнов. Неохолоджуваний фотовольтаїчний фотоприймальний пристрій ІЧ випромінювання // Промислова власність - 2009.-№6.
- Сизов Ф.Ф. Фотоэлектроника для систем видения в невидимых участках спектра.- Киев: Академперіодика, 2008.
- Шаскольская М. П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, с. 1984.
- Якушев, М.В., Д.В. Брунев, В.С. Варавин, С.А. Дворецкий, А.В. Предеин, И.В. Сабинина, Ю.Г. Сидоров, А.В. Сорочкин, А.О. Сусяков. 2009. Гетероструктуры CdHgTe на подложках Si(310) для инфракрасных фотоприемников. *Автометрия* 45(4): 23-31.

РОЗДІЛ 5

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІВ GaAs ШЛЯХОМ КАВІТАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ В РІДКОМУ АЗОТІ

Актуальність розробки нових методів нітридізації поверхні GaAs з метою отримання твердих розчинів на його основі поряд з відомими методами на основі хімічних і плазмових технологій (Berkovits et al., 2007), (Maßmeyer et al., 2018) зумовлена ефективністю застосування сполук III-V_{1-x}-N_x в мультиспектральних фотодетекторах і високоефективних сонячних елементах (Sciana et al., 2008). Особливістю сполуки GaAs_{1-x}N_x є негативний та достатньо великий параболічний коефіцієнт $b = -7$ еВ (Tisch et al., 2002) у феноменологічному виразі залежності енергетичної щільності від величини складу $E_g(x)$ (див. Рис.5.1).

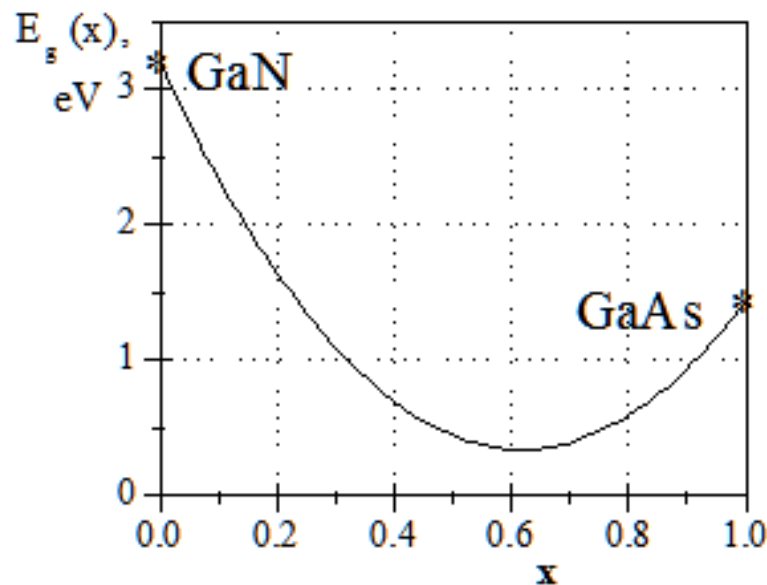


Рисунок 5.1 - Ширина забороненої зони GaAs_{1-x}N_x в залежності від складу твердого розчину: $E_g(x) = x \cdot E_g^{\text{GaAs}} + (1-x) \cdot E_g^{\text{GaN}} - b \cdot x \cdot (1-x)$, $E_g^{\text{GaAs}} = 1.44$ eV, $E_g^{\text{GaN}} = 3.2$ eV, $b = 7.5$ eV. (Tisch et al., 2002)

Ізоелектронне заміщення лише одним відсотком азоту в GaAs зменшує ширину забороненої зони на 200 меВ, що розглядають як ефект гігантського викривлення («giant band gap bowing»), який є наслідком різниці розмірів атомів N і As, а також електронегативності N ($3.04 \text{ eV}^{-1/2}$), яка перевищує відповідні значення для Ga ($1.81 \text{ eV}^{-1/2}$) та As ($2.18 \text{ eV}^{-1/2}$). Електронегативність наведена за шкалою Л. Полінга, яка основана на енергії зв'язку при утворенні складної речовини з простих (Tantardini & Oganov, 2021). Додавання азоту призводить до утворення нового матеріалу та можливості створення на його основі сонячних батарей, в яких ККД (ефективність перетворення сонячної енергії в електричну) досягне 40%, в той час як звичайні кремнієві фотоелементи дають ефективність вдвічі меншу (López et al., 2011). В той же час, продуктивність пристроїв на основі $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ обмежена тим, що досяжним є тільки низький вміст азоту, який схильний до кластеризації в цьому матеріалі.

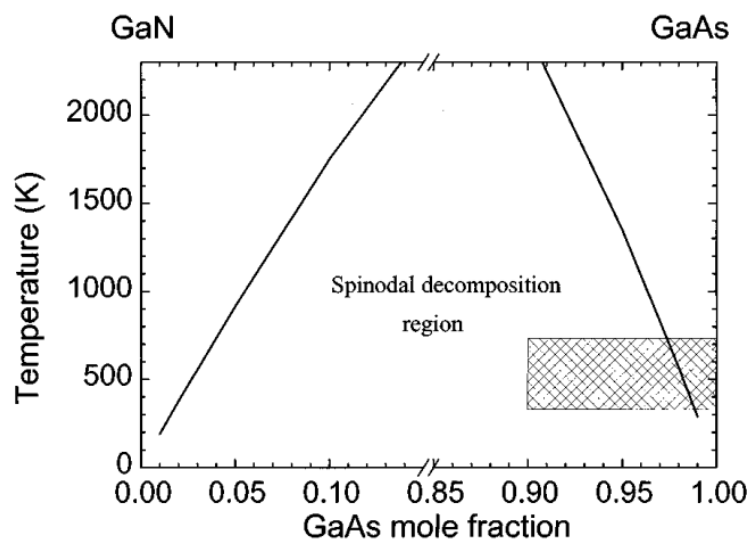


Рисунок 5.2 - Розрахований діапазон спінодального розпаду $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ (Qiu et al., 1997). Заштрихована область показує діапазон існування однофазного твердого розчину, отриманого експериментально.

Вважається, що рівноважна розчинність азоту в GaAs становить близько 2%. Технологічні труднощі отримання твердих розчинів у всіх інтервалах складу обумовлені різною кристалічною структурою GaAs (сфалерит) і GaN (вюрцит) та різною хімічною спорідненістю елементів III групи до миш'яку та азоту. Велика різниця параметрів решітки між GaAs та GaN ($\sim 20\%$) призводить до існування обширного розриву змішуваності та спінодального розпаду цього сплаву (див. [Рис.5.2](#)).

Механізми входження азоту в GaAs досі викликають дискусії. Як показали дослідження, представлені в роботі (Volz et al., 2009), ефективність входження залежить від таких факторів, як вибір прекурсорів, співвідношення газових фаз, температура, а також може бути пов'язана з поверхневими взаємодіями. В роботі (Qiu et al., 1997) показана можливість отримати твердий розчин $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ зі складом до 10%. Причому, при кімнатних температурах такі розчини (при $x > 1,5\%$) є нестабільними, або «замороженими», оскільки швидкість їх розкладання визначається дифузійною рухливістю атомів, яка зменшується при зниженні температури. Роботи останніх років (Sterzer et al., 2016), (Maßmeyer et al., 2018) показали можливість отримання розчину із складом 3-4 % шляхом оптимізації умов росту (MOVPE).

Отже, в цьому розділі розв'язувалася задача розвитку нового низькотемпературного способу нітридизації та структурування поверхні GaAs методом кавітаційної обробки в результаті кумуляції УЗ енергії в середовищі-посереднику (рідкому азоті) з метою керованого синтезу на його поверхні твердого розчину $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$.

5.1. Досліджені зразки та застосовані методики.

Були досліджені нелеговані, високоомні ($\rho > 10^7$ Ом см), (001) орієнтовані пластини арсеніду галію діаметром близько 40 мм та товщиною 420 ± 10 мкм, вирощені методом Чохральського. Зразки розрізали на

квадрати $5 \text{ мм} \times 5 \text{ мм}$ і очищали протягом 10 хвилин у етанолі, а потім у дистильованій воді. Встановлено, що початкова шорсткість поверхні зразків була близько 1 нм. Шорсткість визначалася методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на декількох випадково обраних ділянках 2×2 мкм. На краях зразка наносились металеві смужки (сплав Cu-Ni). Про їх роль мова йшла в пункті 2.2.3.

Поверхню напівпровідника досліджували методами оптичної мікроскопії (NV2E, Carl Zeiss Jena), електронної (JSM-6490 microscope supplemented by energy dispersive X-ray analysis) та атомно-силової мікроскопії (Digital Instruments NanoScope IIIa, що працює в режимі «tapping mode»), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) та спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС). Спектри комбінаційного розсіювання світла зразків GaAs у вихідному стані та після кавітаційної обробки реєструвалися за стандартною методикою при кімнатній температурі на установці, зібраній за принципом “back-scattering” геометрії на базі дифракційного спектрометра ДФС-24 (Horiba Jobin-Yvon LabView). Реєстрація розсіяного світла здійснювалася охолодженням фотоелектронним помножувачем у режимі лічби фотонів. Спектри КРС збуджувалися Ar^+ -лазером із довжиною хвилі $\lambda=514,5 \text{ нм}$. Потужність збуджуючого випромінювання не перевищувала 50 мВт. Спектральна ширина щілини складала 2 см^{-1} . У такій конфігурації поглинання максимальне при одночасному зниженні рівня пружного розсіювання світла, що покращує співвідношення сигнал/шум.

Вивчалися також спектральні ($\lambda = (0,5-2) \text{ мкм}$) залежності фоточутливості в режимі фото-ЕРС для зразків у вихідному стані та після УЗ обробки. Вимірювання проводилися при слабкому рівні збудження на частоті 300 Гц селективним підсилювачем з синхронним детектором. Зразки освітлювалися рівномірно, а приконттактні області були захищені.

5.2 Дослідження морфології та елементного складу поверхні кристалів GaAs після кавітаційної обробки в рідкому азоті

Перш за все необхідно було визначити оптимальні режими кавітаційного впливу на напівпровідникову мішень в умовах низьких температур. Для цього вивчалася морфологічні особливості та елементний склад поверхні досліджуваного матеріалу після обробки в УЗ реакторі.

5.1.1 Морфологія поверхні.

Було виявлено, що вплив на напівпровідникову підкладку з боку кавітуючої рідини призводить до структурування поверхні, характер якого залежить від тривалості та частоти УЗ впливу. На [Рис. 5.3](#) показані

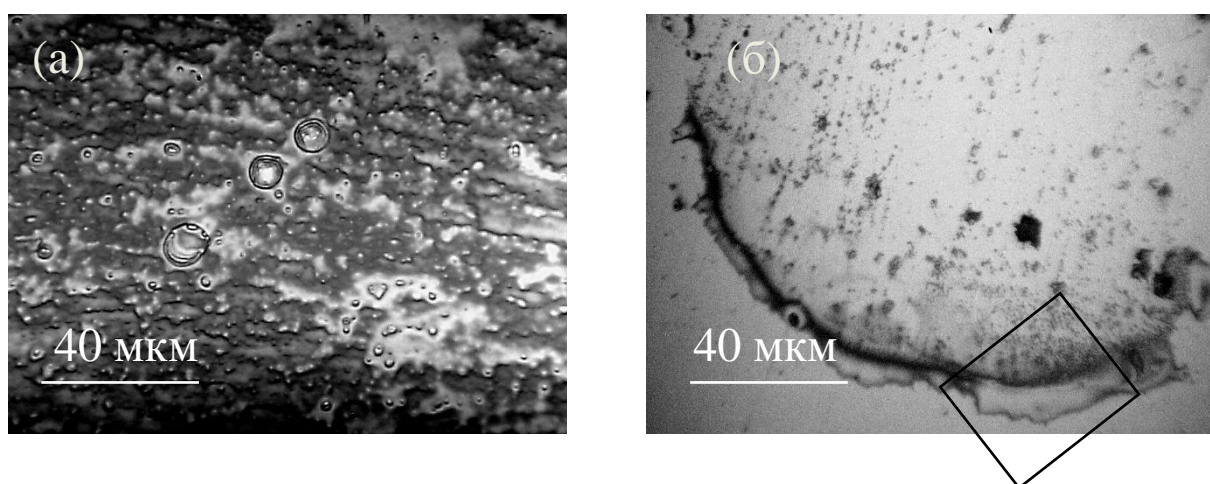


Рисунок 5.3 - Оптичні мікрофотографії зразків GaAs, опромінених в УЗ реакторі, 15 Вт/см²: (а) - при 1-3 МГц, 50 хвилин; (б) при 6 МГц, 15 хвилин (Savkina & Smirnov, 2010).

оптичні мікрофотографії зразків, опромінених при різних акустичних параметрах. Було встановлено, що УЗ обробка (15 Вт/см², 1-3 МГц) мінімальної тривалості 5-10 хвилин приводила до появи точкових хаотично розташованих заглиблень на поверхні. При підвищенні тривалості обробки до 50 хвилин при тій же частоті та максимальній потужності спостерігалася

утворення субмікронного рельєфу – хвилеподібних структур з невеликими округлими опуклостями ([Рис. 5.3 \(а\)](#)). Зафіксовані окремо розташовані концентричні структури з діаметром до 10 мкм. Середня висота рельєфу, оцінена за даними АСМ, складала 300 - 500 нм, при тому що модифікована область знаходиться нижче рівня вихідної поверхні.

Підвищення УЗ частоти до 6 МГц приводило до зміни характеру впливу кавітаційної обробки на поверхню досліджуваного матеріалу. Спостерігалось утворення окремо розташованих, великого діаметру (від 100 до 1000 мкм), кратероподібних об'єктів, наноструктурованих всередині (див. [Рис. 5.3 \(б\)](#)). Дослідження АСМ виявили наявність обода навколо структурованої області (див. [Рис. 5.4 \(а\)](#)). Характер модифікації поверхні при зменшенні інтенсивності ультразвуку при тих же частотах (3 та 6 МГц) є більш випадковим із порушенням безперервності. Також на поверхні спостерігаються невеликі ямки (як від уколів).

На [Рисунку 5.4 \(б\)](#) показана наноструктурована поверхня всередині кругової області далеко від ободу. Інтер'єр області, оточеної ободом, знаходиться нижче вихідної поверхні, про що свідчить профіль поверхні, відміченої на [Рис.5.4 \(а\)](#) і показаний на вставці до [Рис.5.4 \(в\)](#). Висота ободу відносно вихідного рівня поверхні складає ~75 нм. Реконструкція поверхні методом атомної силової мікроскопії дозволила виділити чотири групи структур із типовими висотами 4,5 нм, 25 нм, 50 нм та 75 нм. Гістограми розподілу наноструктур по висоті показані на [Рисунку 5.4 \(г\)](#) та [5.4 \(д\)](#). Середній латеральний розмір структур складає 200-250 нм.

Таким чином, 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. На основі теоретичних та експериментальних досліджень взаємодії кавітуючих бульбашок з

поверхнею твердого тіла можна стверджувати, що вплив мікроструменя є загальним фізичним механізмом, відповідальним за

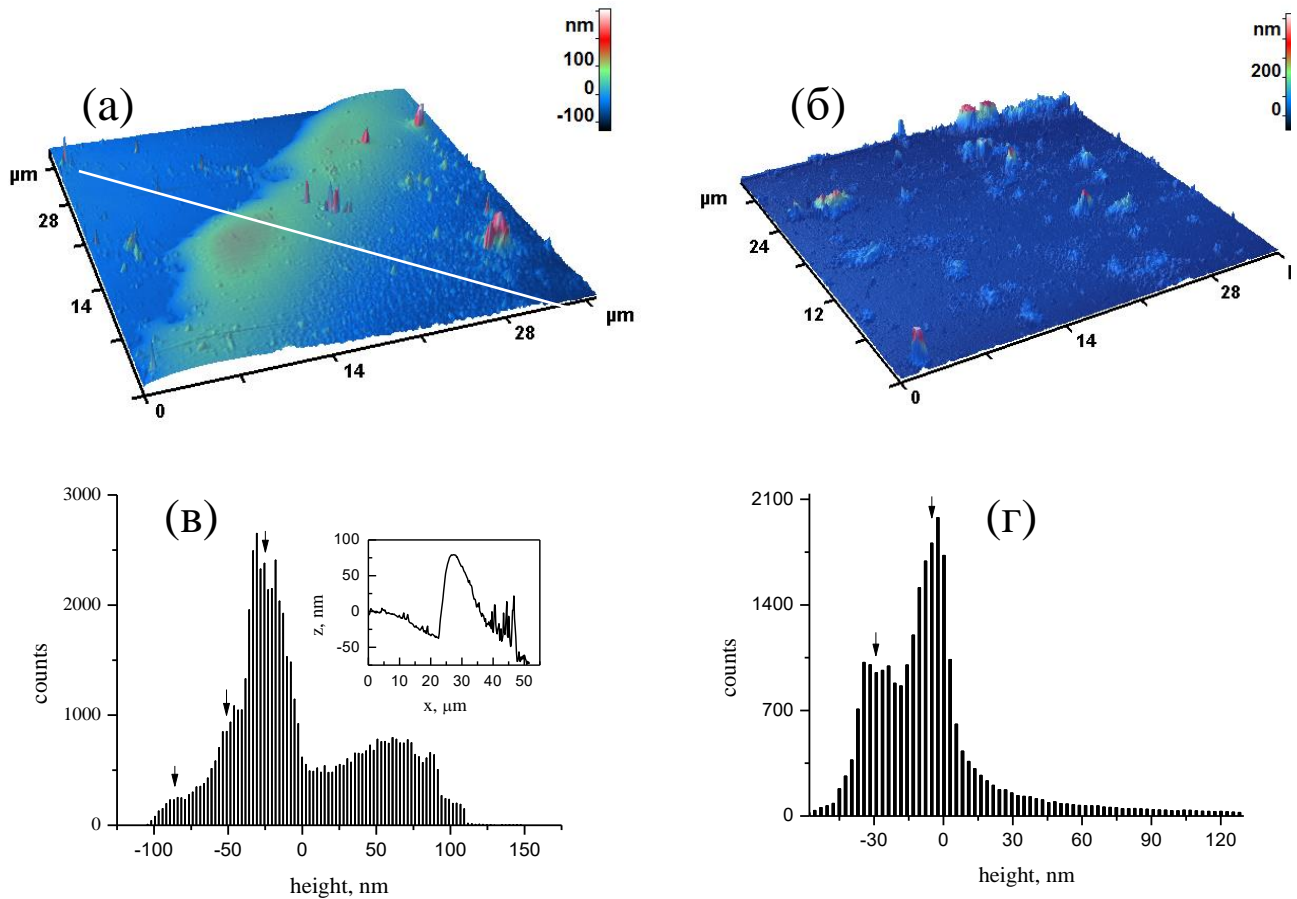


Рисунок 5.4 - АСМ реконструкція поверхні зразка GaAs, опроміненого в УЗ реакторі, 15 Вт/см^2 та 6 МГц: (а) – частина поверхні, окреслена на [рис.5.3\(б\)](#); (б) – наноструктурована поверхня всередині кругової області далеко від ободу; (в) and (г) – гістограми розподілу наноструктур по висоті. Вставка: профіль поверхні, відміченої на [Рис.5.4 \(а\)](#) (Savkina & Smirnov, 2010).

ефект кавітації поблизу твердої поверхні. Схема утворення мікроструменя при схлопуванні кавітаційної бульбашки (Sarkar et al., 2018), а також експериментальне спостереження цього явища (Lauterborn & Bolle, 1975)

показані на [Рис. 5.5](#). Потенційна енергія бульбашки в півперіод розтягнення перетворюється на кінетичну енергію струменя рідини, який передає її атомам підкладки в місці удару. Тут поверхневий рельєф генерується “первинними” бульбашками, що утворюються безпосередньо в рідині, і “вторинними” бульбашками, які утворюються на місці ударів струменів. Вони представляють собою неглибокі порожнини

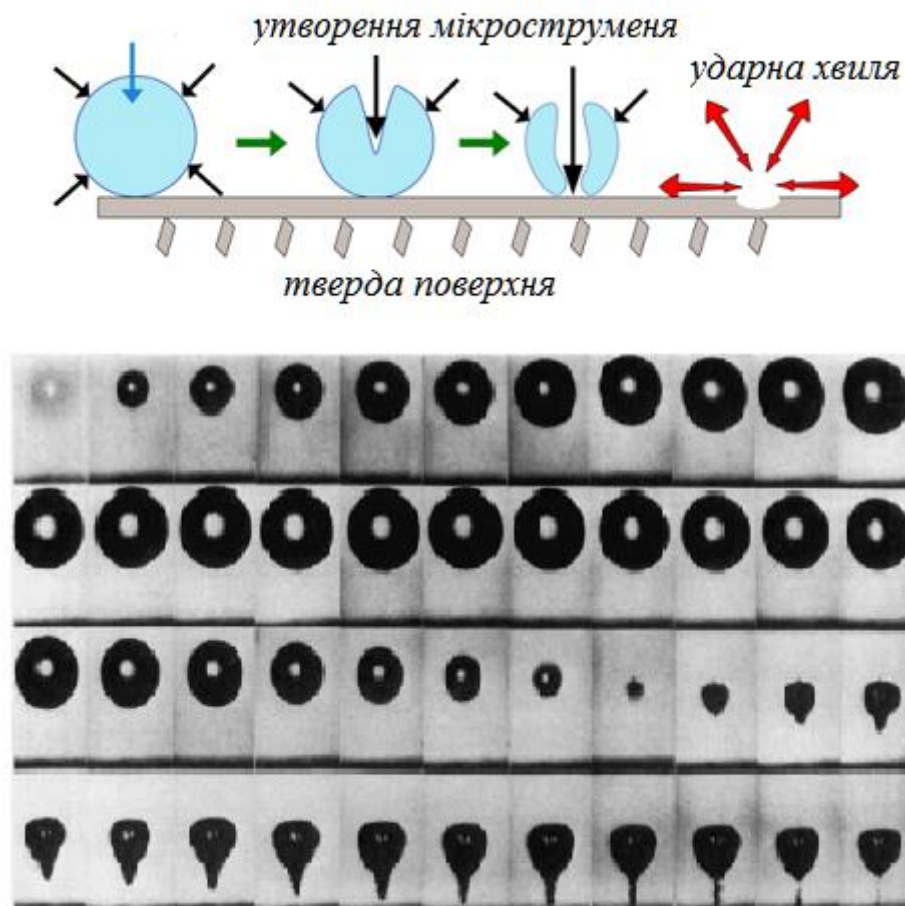


Рисунок 5.5 - Схема утворення мікроструменя при схлопуванні кавітаційної бульбашки, а також експериментальне спостереження цього явища (швидкість зйомки 75000 кадрів/сек, максимальний радіус бульбашки - 2 мм, відстань до поверхні – 4.9 мм). Рисунок адаптований з робіт (Sarkar et al., 2018) та (Lauterborn & Bolle, 1975).

та кругові візерунки відповідно (Brujan et al., 2002). Оскільки ми маємо справу з мультибульбашковою кавітацією в акустичному полі, можлива взаємодія між бульбашками з утворенням малих або великих компактних скупчень. Відмінною характеристикою великих скупчень є те, що вони спостерігаються в полі стоячої хвилі, і можуть притягуватися поверхнею, часто виглядаючи як прикріплені до поверхні під впливом поверхневого натягу півкулі (Mettin, 2005).

Очевидно, поверхневий рельєф, зображений на Рис. 5.3 (а), створюється в результаті ударів мікроструменя під час руйнування як «початкових», так і «вторинних» бульбашок. У той же час рельєф поверхні, показаний на Рис. 5.3 (б), є демонстрацією колективної поведінки бульбашок. Цілком можливо, що незначне збільшення частоти з 3 МГц до 6 МГц призводить до виконання умови стоячої хвилі з утворенням великих скупчень бульбашок в експериментальній комірці. Згідно слідів на поверхні (Рис. 5.3 (б)), ми маємо справу з великими скупченнями з максимальним радіусом до одиниць міліметрів.

5.1.2 Характеристика поверхні за допомогою мікроаналізу з електронним зондом - енергетично-дисперсійна рентгенівська спектроскопія

Було встановлено, що атоми газів (включаючи азот) можуть бути імплантовані в порошки металів в результаті кавітаційної обробки (Arata and Zhang, 2002). Беручи до уваги, що загальновизнаним фізичним механізмом, відповідальним за ефекти на поверхні твердих тіл, які занурені в кавітуючу рідину (Suslick et al., 1999), є виникнення мікроструменів при схлопуванні кавітуючої бульбашки, можна очікувати, що в нашому експерименті також відбувається змішування матеріалу в місцях ударів і існує ймовірність включення атомів азоту в GaAs у модифікованій області.

Атомний склад мікроструктурованих поверхонь арсеніду галію досліджували за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Хімічний склад зразків вивчався на численних випадково обраних ділянках 5×5 мкм.

Було виявлено неоднорідний характер включення атомів азоту в решітку підкладки (від 5% до 7,5%) з одночасним порушенням стехіометричного складу GaAs після кавітаційного впливу. Аналіз також показав високу концентрацію кисню та вуглецю для азотованих ділянок. У той же час для деяких регіонів, далеких від металевих смуг, атоми азоту не виявлені, а виявлені незначні піки, що відповідають наступним елементам: P, S, K, Cl та Ca. Точне походження цих елементів невідоме, але можна припустити, що вони можуть бути витіснені зі стінок експериментальної комірки, а також безпосередньо з технічного азоту.

5.3 Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла кристалів GaAs після кавітаційної обробки в рідкому азоті.

Отже, виявлено, що в процесі кавітаційного впливу на поверхню напівпровідника відбувається її мікро- і наноструктуризація, а також зміна стехіометричного складу підкладки та її нітридизація. Для дослідження останнього ефекту ми застосували метод комбінаційного розсіювання світла. Спектр комбінаційного розсіювання світла арсеніду галію у вихідному стані має одномодовий характер. Спостерігається смуга КРС при 292 см^{-1} , яка відповідає розсіюванню першого порядку на поздовжніх оптичних фонах (LO1) (Рис. 5.6 (а), крива 1).

Спектр модифікованого протягом 50 хв зразка має складну структуру і підтверджує включення атомів азоту в решітку GaAs. У діапазоні 200–300 см^{-1} ми спостерігаємо збільшення інтенсивності та червоний зсув частоти фононної моди LO1 до 281 см^{-1} (Рис. 5.6а, крива 2), що може бути пов'язано

з ефектом легування та деформації решітки (Prokofyeva et al., 1998). Крім того, розсіювання на поперечних оптичних фонах (TO1), яке заборонено для

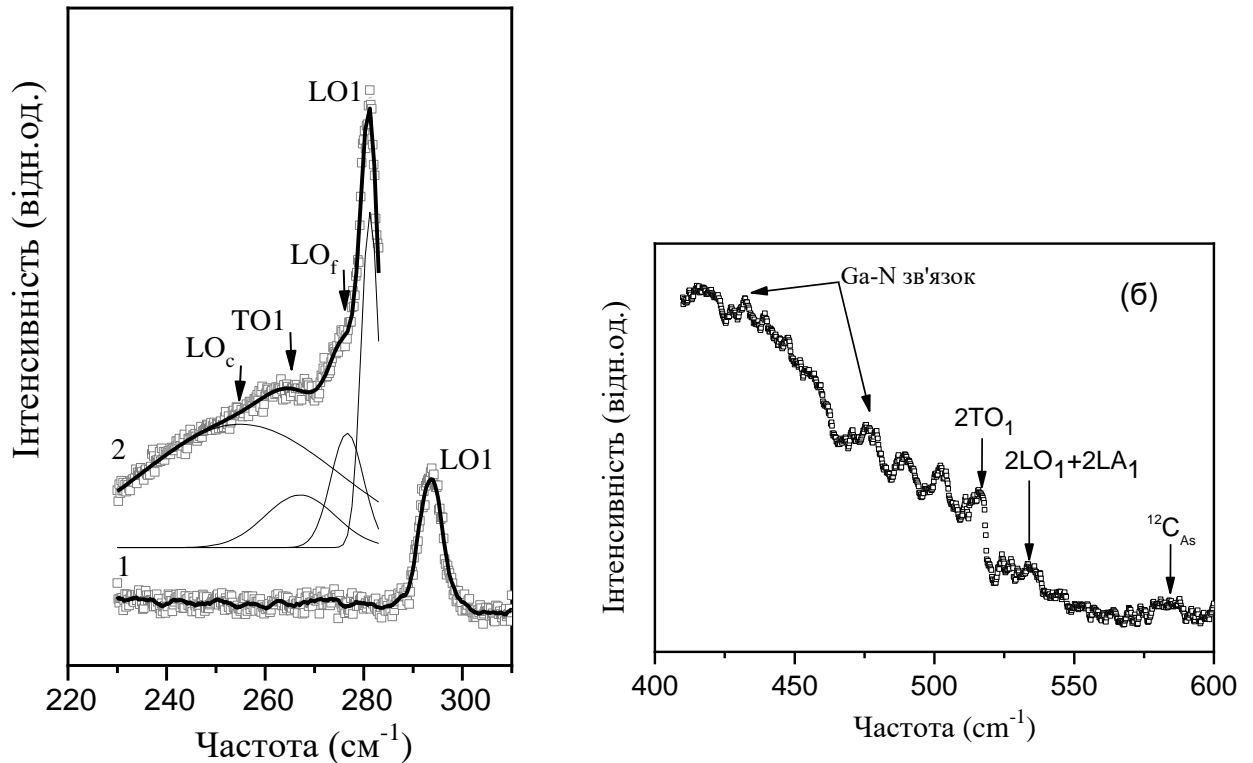


Рисунок 5.6 Спектри КРС типового досліджуваного зразка GaAs у вихідному стані та після кавітаційної обробки (Savkina & Smirnov, 2010).

структури «цинкової обманки» в геометрії зворотного розсіювання, спостерігається в спектрах КРС при 267 cm^{-1} . Наявність слабкої смуги TO1 вказує на структурне розупорядкування та відхилення від стехіометрії зразка після кавітаційної обробки, що підтверджується результатами дослідження енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії.

В низькочастотній області відносно моди TO1 спостерігається плече поблизу 255 cm^{-1} , яке ідентифікують як сильно обмежений GaAs-подібний фон LOc (Mintairov et al., 1997). Таке обмеження може бути здійснене

атомами N. Широка смуга з центром близько $\sim 250 \text{ см}^{-1}$ може також свідчити про аморфізацію поверхні GaAs в результаті кавітаційної обробки (Mishra et al., 2011). Ми також спостерігаємо додаткову лінію (LO_f) на кілька см^{-1} лівіше за моду LO_1 . Для визначення положення компонент, які складають спектр КРС, була застосована процедура підгонки з використанням функції Лоренца.

Аналіз спектрів КРС в діапазоні частот $> 300 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 5.6 (б)) виявляє появу локального коливання поблизу 475 см^{-1} і слабкий пік поблизу 426 см^{-1} , які можна пов'язати з Ga-N-зв'язками (Prokofyeva et al., 1998), (Mintairov et al., 1997), (Page et al., 2003). Особливості на спектрах КРС на частотах вище 490 см^{-1} обумовлені розсіюванням другого порядку на GaAs-подібних оптичних фононах. Вони позначені відповідним чином на Рис.5.6 (б).

Добре відомо, що існує кореляція між положенням моди LO_1 та значенням x для $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Однак у нашому випадку важко однозначно визначити концентрацію азоту для частотного положення смуги 281 см^{-1} (LO_1). Відповідно до даних, наведених в (Mintairov et al., 1997), розташування смуги LO_1 відповідає $x > 5\%$. За результатами аналізу енергетично-дисперсійної спектроскопії визначено концентрацію азоту на рівні $x = 5\% - 7,5\%$. Таким чином, його значення перевищує межу розчинності ($x = 2\%$) і має відбуватися впорядкування азоту.

Існує декілька поглядів на процес входження азоту в решітку арсеніду галію при перевищенні межі розчинності. Аналіз комбінаційного розсіювання світла $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($x \sim 5\%$) в рамках моделі поляризованості дозволив авторам роботи (Mintairov et al., 1997) запропонувати механізм впорядкування атомів N та As у тригональні $(\text{GaN})_m(\text{GaAs})_n$, $n = m = 1$ надграткові кластери. Напруження, індуковане упорядкованими мікрокластерами $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, призводить до тригональної деформації зв'язків GaAs та змінює правила відбору фононів LO_1 та TO_1 матриці GaAs. Це добре узгоджується з появою в нашому випадку моди TO_1 .

Більше того, спостереження додаткових ліній (LO_c) та (LO_f) в низькочастотній області відносно коливальної моди оптичного фонона LO_1 , може бути прийнято як свідчення місцевого впорядкування N атоми в ґратці сплаву.

Інший механізм запропоновано в роботі (Page et al., 2003) – утворення збагачених азотом доменів з двома або більше атомами N навколо незбуреного положення Ga. Було показано, що $GaAs_{1-x}N_x$ з x вище межі розчинності демонструє двомодовий комбінований сигнал Ga-N, який розрізняє зв'язки -N, виділені в GaAs-подібній матриці, та коливання Ga – N у N-збагаченому домені. Ga-N-зв'язки всередині N-збагаченого домену зазнають більшої деформації розтягу, щоб відповідати параметру ґратки GaAs, ніж ті, що розподілені рівномірно в регулярних положеннях решітки. Відповідні моди КРС реєструються при 425 і 475 cm^{-1} і корелюють з нашими спостереженнями.

Нарешті, щодо вуглецю та кисню, виявлених методом ЕДС, - існує імовірність їх включення в решітку GaAs. Додатковий пік при 583 cm^{-1} можна пояснити локальними коливаннями, що створюються C на місці As (Wagner et al., 1992). В той же час, однозначно виявити появу оксидів на поверхні GaAs не вдалося.

Таким чином, дані спектроскопії КРС підтвердили включення атомів азоту в решітку GaAs з утворенням зв'язків Ga-N та локальним впорядкуванням атомів N у решітці сплаву. Порушення правил відбору, а також зсув положень GaAs-подібних коливальних мод та появу додаткових мод у спектрі КРС зразків після УЗ обробки в кавітуючій рідині можна пов'язати з утворенням сплаву $GaAs_{1-x}N_x$ зі складною мікроструктурою, яка залежить від концентрації азоту та характеру включення азоту в решітку GaAs. Для додаткового підтвердження утворенням $GaAs_{1-x}N_x$ та визначення значення складу x твердого розчину був застосований метод дослідження спектроскопії поверхневої фото-ЕРС.

5.4 Дослідження спектрів поверхневої фото-ЕРС

Було встановлено, що у вихідному стані зразки досліджуваних кристалів були практично не фоточутливі. Обробка зразків GaAs в рідкому азоті привела до появи сигналу фото-ЕРС в широкому спектральному діапазоні λ - від 0,5 мкм до 2 мкм. Відповідні спектри показані на [Рис. 5.7 \(а\)](#) та [\(б\)](#). Для визначення положення та інтенсивності компонент, які складають спектр фоточутливості, була застосована процедура підгонки з використанням функції Лоренца. Отримані спектри мають складну форму та можуть бути описані трьома лоренціанами. Енергія, визначена для кожного лоренціана, представлена в [Таблиці 5.1](#), з даних якої видно, що енергетичне положення піка А для GaAs близьке за значенням до величини ширини забороненої зони E_g (GaAs) = 142 еВ. Розширення діапазону фоточутливості для арсеніду галію відбувається переважно в довгохвильову область $E < E_g(\text{GaAs})$.

Таблиця 5.1

Енергетичне положення піків спектрів фото-ЕРС, показаних на [Рис.5.7](#)

Положення піка	А	В	С
GaAs, після 30 хв. обробки 1,44 еВ		1,12 еВ	0,96 еВ
GaAs, після 60 хв. обробки 1,4 еВ		1,09 еВ	0,86 еВ

Відомо, що умовою виникнення фото-ЕРС в напівпровідниковому кристалі є просторове розділення нерівноважних носіїв заряду. Отже, можна припустити, що сигнал фото-ЕРС, який реєструється, обумовлений неоднорідністю, внесеною в напівпровідник в результаті обробки в кавітуючій рідині. Електричне поле, що утворюється в області неоднорідності (в нашому випадку – по хімічному складу), прискорює нерівноважні носії заряду, які внаслідок відмінності рухливостей

просторово розділяються. Для арсеніду галію та твердого розчину нітридів елементів, що його складають, ефект тільки підсилюється

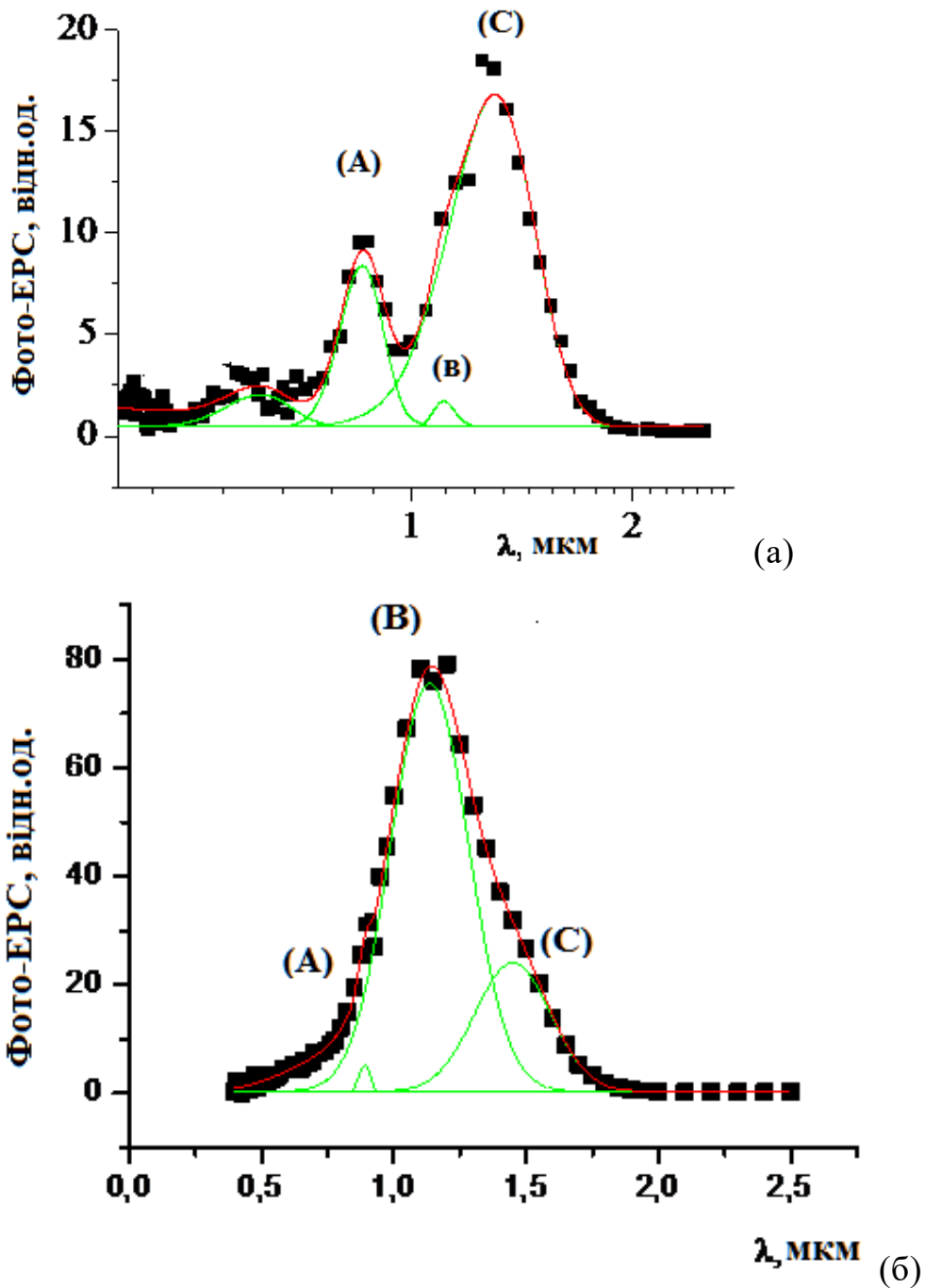


Рисунок 5.7 - Спектральні залежності фотоерс типових досліджених зразків (001) GaAs після кавітаційної обробки в рідкому азоті при 3 МГц: (а) 30 хвилин, (б) 60 хвилин (Savkina & Smirnov, 2015)

внаслідок суттєвої (на порядок величини) відмінності рухливості та дифузійної здатності електронів та дірок в цих матеріалах. Повернемося до спектрального розподілу фото-ЕРС (Рис. 5.7). Якщо припустити, що піки фоточутливості В і С в області (1-2) мкм на спектрі фото-ЕРС (Рис. 5.7) обумовлені поглинанням в $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, тоді, скориставшись виразом для $E_g(x)$ (Tisch et al., 2002), наведеними в підписі до Рис.5.1, можна оцінити відповідні значення x . Вони близькі до значень, отриманих методом ЕДС. Для коректного визначення параметра x зі спектрів фото-ЕРС необхідно враховувати, що розчин $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ по відношенню до GaAs зазвичай знаходиться в стані механічного розтягнення, що впливає на ширину забороненої зони $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ в сторону зменшення (Gorczyca et al., 2005).

5.5 Висновки до Розділу 5

Розвинуто новий низькотемпературний спосіб нітридизації та структурування поверхні GaAs методом кавітаційної обробки в результаті кумуляції УЗ енергії в середовищі-посереднику (рідкому азоті) з метою керованого синтезу на його поверхні твердого розчину $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Методами оптичної, атомно-силової та електронної мікроскопії, а також спектроскопії КРС та поверхневої фото-ЕРС встановлено, що під дією кавітаційної обробки (15 Вт/см^2 , 3-6 МГц, 5 – 10 – 15 – 30 – 50 хвилин) кристалів арсеніду галію відбувається структурування його поверхні на мікронному та нанометровому рівнях. Характерні форми та розміри рельєфу, що утворився, прямо залежать від частоти ультразвуку, який ініціює явище кавітації, і, відповідно, пов'язані з розмірами кавітаційних бульбашок. Вміст азоту в структурованих таким чином шарах GaAs знаходиться на рівні 5-7% і локально - до 14%, відповідно до даних ЕДС аналізу.

Дані спектроскопії КРС підтвердили включення атомів азоту в решітку GaAs з утворенням зв'язків Ga-N та локальним впорядкуванням атомів N у решітці сплаву. Порушення правил відбору, а також зсув положень GaAs-подібних коливальних мод та появу додаткових мод у спектрі КРС зразків після УЗ обробки в кавітуючій рідині можна пов'язати з утворенням сплаву $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ зі складною мікроструктурою, яка залежить від концентрації азоту та характеру включення азоту в решітку GaAs.

Просторове варіювання розподілу азоту призводить до виникнення бар'єрної фото-ЕРС в структурованих шарах арсеніду галію. В обробленому заявленим способом матеріалі відбувається розширення спектрального діапазону фоточутливості GaAs в довгохвильову область до 2 мкм.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ РОЗДІЛУ 5.

- Arata, Y., & Zhang, Y. C. (2002). Intense sonoimplantation of atoms from gases into metals. *Applied Physics Letters*, 80(13), 2416-2418.
- Berkovits, V. L., Paget, D., Karpenko, A. N., Ulin, V. P., & Tereshchenko, O. E. (2007). Soft nitridation of GaAs (100) by hydrazine sulfide solutions: Effect on surface recombination and surface barrier. *Applied Physics Letters*, 90(2), 022104.
- Brujan, E. A., Keen, G. S., Vogel, A., & Blake, J. R. (2002). The final stage of the collapse of a cavitation bubble close to a rigid boundary. *Physics of fluids*, 14(1), 85-92.
- Gorczyca, I., Christensen, N. E., & Svane, A. (2005). Electronic structure of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ under pressure. *Solid state communications*, 136(8), 439-449.
- Lauterborn, W., & Bolle, H. (1975). Experimental investigations of cavitation-bubble collapse in the neighbourhood of a solid boundary. *Journal of Fluid Mechanics*, 72(02), 391.
- López, N., Reichertz, L. A., Yu, K. M., Campman, K., & Walukiewicz, W. (2011). Engineering the electronic band structure for multiband solar cells. *Physical Review Letters*, 106(2), 028701.
- Maßmeyer, O., Sterzer, E., Nattermann, L., Stolz, W., & Volz, K. (2018). Influence of UDMHy on GaAs (001) surface reconstruction before and during growth of Ga (NAs) by MOVPE. *Applied Surface Science*, 458, 512-516.
- Mettin R 2005 Bubble structures in acoustic cavitation Bubble and Particle Dynamics in Acoustic Fields: Modern Trends and Applications, Research Signpost ed A A Doinikov (Kerala: India) pp 1-36
- Mintairov A M, Blagnov P A, Melehin V G, Faleev N N, Merz J L, Qiu Y, Nikishin S A and Temkin H (1997) Ordering effects in Raman spectra of coherently strained $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, *Phys. Rev. B* 56 15836

- Mishra, S., Kabiraj, D., Roy, A., & Ghosh, S. (2011). Effect of high-energy light-ion irradiation on SI-GaAs and GaAs:Cr as observed by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(2), 344–350.
- Pagès, O., Tite, T., Bormann, D., Tournié, E., Maksimov, O., & Tamargo, M. C. (2003). Percolation-based vibrational picture to estimate nonrandom N substitution in GaAsN alloys. *Applied Physics Letters*, 82(17), 2808–2810.
- Prasanta Sarkar, Giovanni Ghigliotti, Marc C. Fivel, Jean-Pierre Franc. Numerical investigation of the dynamics of pressure loading on a solid boundary from a collapsing cavitation bubble. 10th International Symposiumon Cavitation-CAV2018, May 2018, Baltimore, United States. hal-02066205
- Prokofyeva T, Sauncy T, Seon M, Holtza M, Qiu Y, Nikishin S A and Temkin H (1998) Raman studies of nitrogen incorporation in GaAs_{1-x}N_x, *Appl. Phys. Lett.* 73 1409
- Qiu, Y., Nikishin, S. A., Temkin, H., Elyukhin, V. A., & Kudriavtsev, Y. A. (1997). Thermodynamic considerations in epitaxial growth of GaAs_{1-x}N_x solid solutions. *Applied Physics Letters*, 70(21), 2831-2833.
- Savkina, R. K., & Smirnov, A. B. (2010). Nitrogen incorporation into GaAs lattice as a result of the surface cavitation effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(42), 425301.
- Savkina, R. K., & Smirnov, A. B. (2015). Ultrasound-induced nitride formation on the surface of single-crystalline GaAs in cryogenic fluid. *Technical Physics Letters*, 41(2), 164-167.
- Savkina, R. K., & Smirnov, A. B., (2015). Nanostructuring of Si and GaAs by cavitation treatment in liquid nitrogen. *Reports of NAS of Ukraine*, 7, 70-78.
- Ściana, B., Zborowska-Lindert, I., Pucicki, D., Boratyński, B., Radziejewicz, D., Tłaczała, M., ... & Misiewicz, J. (2008). Technology and characterisation of GaAsN/GaAs heterostructures for photodetector applications. *Opto-Electronics Review*, 16(1), 1-7.

- Sterzer, E., Beyer, A., Duschek, L., Nattermann, L., Ringler, B., Leube, B., ... & Volz, K. (2016). Efficient nitrogen incorporation in GaAs using novel metal organic As–N precursor di-tertiary-butyl-arsano-amine (DTBAA). *Journal of Crystal Growth*, 439, 19-27.
- Suslick K S, Fang M M, Hyeon T and Mdleleni M M (1999) Applications of sonochemistry to materials synthesis Sonochemistry and Sonoluminescence ed L A Crum et al (Dordrecht, Netherlands: Kluwer Publishers) pp. 291-320.
- Tantardini, Ch., Oganov, A.R. (2021) Thermochemical electronegativities of the elements. *Nature Communications*, 12, 2087.
- Tisch, U., Finkman, E., & Salzman, J. (2002). The anomalous bandgap bowing in GaAsN. *Applied Physics Letters*, 81(3), 463–465.
- Volz, K., Jörg Koch, Falko Höhnsdorf, Bernardette Kunert, Wolfgang Stolz (2009) MOVPE growth of dilute nitride III/V semiconductors using all liquid metalorganic precursors, *Journal of Crystal Growth*, 311, 2418-2426.
- Wagner, J., Maier, M., Lauterbach, T., Bachem, K. H., Fischer, A., Ploog, K., ... & Kamp, M. (1992). Raman spectroscopy of localized vibrational modes from carbon and carbon-hydrogen pairs in heavily carbon-doped GaAs epitaxial layers. *Physical Review B*, 45(16), 9120.