

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Шмід Володимир Ігорович

Прим. № _____
УДК 534.29;

**ДИСЕРТАЦІЯ
ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТОЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ
ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ КРЕМНІСВІХ ГЕТЕРО –
НАНОСТРУКТУР**

104 - фізика та астрономія
10 - природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ В.І. Шмід

Науковий керівник: Коротченков Олег Олександрович, доктор фізико –
математичних наук, професор.

Київ – 2020 р.

АНОТАЦІЯ

Шмід В.І. Фотоелектричні та оптоелектронні властивості функціоналізованих кремнієвих гетеро - наноструктур.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – фізики та астрономія - Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ,

Дисертацію присвячено: встановленню фізичних механізмів оптоелектронних властивостей функціоналізованих кремнієвих епоксидним нанокомпозитом на основі епідіан 5 та гідрофібних і гідрофобних кремнієвих наночастинок; фотоелектричним властивостям плівок SiGe, покритих шарами аморфного та полікристалічного кремнію; фотоелектричним властивостям поверхонь Si із квантовими точками Ge; терагерцовій провідністі надтонких плівок Au на кремнієвих поверхнях, покритих MPTMS; фотоелектричним властивостямsonoхімічно функціоналізованих гетеро-наноструктур Si / Ge;sonoхімічній функціоналізації CaSiO₃–SiO₂–Si; фотоелектричним властивостям гетероструктур Si / ZnO та Si / NiO.

Ключові слова: ультразвуковий перетворювач, кавітація, кремній, наногетероструктура, поверхневий фотоелектричний ефект, час розпаду, фото-е.р.с., нанокомпозитні плівки.

ANNOTATION

Shmid V. Photoelectric and optoelectronic properties of functionalized silicon hetero-nanostructures.

The thesis for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy by specialization 104 - physics and astronomy - Taras Shevchenko Kyiv National University, MES of Ukraine, Kyiv

The dissertation is devoted to: establishment of physical mechanisms of optoelectronic properties of functionalized silicon hetero-nanostructures; photovoltaic properties of SiGe films covered with layers of amorphous and polycrystalline silicon; photoelectric properties of Si surfaces with Ge quantum dots; terahertz conductivity of ultrathin Au films on MPTMS-coated silicon surfaces; photovoltaic properties of sonochemically functionalized hetero-nanostructures of Si / Ge; sonochemical functionalization of $\text{CaSiO}_3\text{--SiO}_2\text{--Si}$; photoelectric properties of heterostructures Si / ZnO and Si / NiO.

Keywords: ultrasonic transducer, cavitation, silicon, nanoheterostructure, surface photovoltaic effect, photovoltage, decay time, nanocomposite films.

List of publications

1. R. Savkina, A. Smirnov1, S. Kirilova1, V. Shmid, A. Podolian, A. Nadtochiy, V. Odarych, and O. Korotchenkov, "Charge - carrier relaxation in sonochemically fabricated dendronized CaSiO₃ – SiO₂ – Si nanoheterostructures", Applied Nanoscience, vol. 9, №5, p. 1047 - 1056, 2019.

<https://doi.org/10.1007/s13204-018-0763-3> (Scimago: Q2)

2. V. Shmid, V. Kuryliuk, A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, and Pei-Wen Li, "Improving Photoelectric Energy Conversion by structuring Si Surfaces with Ge Quantum Dots", Institute of Electrical and Electronics Engineers, p. 92 - 96, 2019.

<https://doi.org/10.1109/ELNANO.2019.8783352>

3. A. Nadtochiy, V. Shmid, and O. Korotchenkov, "Miniature ultrasonic transducer for lab - on - a - chip applications", Institute of Electrical and Electronics Engineers, p. 425 - 429, 2020.

<https://doi.org/10.1109/ELNANO50318.2020.9088851>

4. V. Shmid, A. Podolian, A. Nadtochiy, D. Yazykov, M. Semen'ko, and O. Korotchenkov, "Photovoltaic Characterization of Si and SiGe Surfaces Sonochemically Treated in Dichloromethane ", Journal of Nano - and Electronic Physics, vol. 12, №1, p. 01023 - 4, 2020

[https://doi.org/10.21272/jnep.12\(1\).01023](https://doi.org/10.21272/jnep.12(1).01023) (Scimago: Q4)

5. В. Шмід, С. Назаров, А. Подолян, А. Надточій, та О. Коротченков, "Фото - електричні властивості кремнієвих структур із нанокомпозитним епоксидно-полімерним шаром", Журнал Нано - та Електронної Фізики, т. 10, № 3, с. 02024-6, 2018.

[https://doi.org/10.21272/jnep.10\(2\).02024](https://doi.org/10.21272/jnep.10(2).02024) (Scimago: Q4)

6. Youjin Lee, Dasom Kim, Jeeyoon Jeong1, Jugyoung Kim3, Volodymyr Shmid, Oleg Korotchenkov, Parinda Vasa, Young-Mi Bahk & Dai-Sik Kim, " Enhanced terahertz conductivity in ultra-thin gold film deposited onto (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS)-coated Si substrates", Scientific Reports, vol 9, № 1, p. 1 - 7, 2019.

<https://doi.org/10.1038/s41598-019-51085-0> (Scimago: Q1)

7. V. Melnik, B. Romanyuk , V. Kladko, V. Popov, O. Gudymenko, O. Liubchenko, T. Sabov, O. Oberemok, O. Dubikovskyi, JU. Gomeniuk, O. Kosulia, V. Shmid, A. Podolian, A. Nadtochiy, and O. Korotchenkov, " Formation and Transient Photovoltaic Properties of ZnO/Si Isotype Heterojunctions by Magnetron Sputtering", Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications, Chapter 24, p. 1 - 18, 2020.

https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_24

8. V. Shmid, A. Podolian, A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, B. Romanyuk, V. Melnik, V. Popov, and O. Kosulya, "Photoelectric Properties of SiGe Films Covered with Amorphousand Polycrystalline - Silicon Layers", Ukrainian Journal of Physics, vol. 64, № 5, p. 413 - 422, 2019.

<https://doi.org/10.15407/ujpe64.5.415> (Scimago: Q4)

ЗМІСТ

ЗМІСТ	6
ВСТУП	9
1. ОГЛЯД	16
 1.1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ СОНОХІМІЇ ТА СОНОХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ	16
 1.2. ПАСИВАЦІЯ ПОВЕРХНІ Si TA SiGe	21
 1.3. ТЕРАГЕРЦОВА ОПТОЕЛЕКТРОНІКА	25
 1.3.1. Основні принципи генерації та реєстрації ТГц випромінювання.	25
 1.3.2. Терагерцова провідність.	32
 1.4. Типові режими відгуку зарядів на електромагнітне поле	35
 1.4.1. Відгук Друде	35
 1.4.2. Осцилятор Лоренца	39
 1.4.3. Порівняння зі звичайною кінетикою фотопровідності	40
 1.4.4. Обмеження моделі Друде	43
 1.5. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ	46
2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	48
 2.1. ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ЗАГАСАННЯ ПОВЕРХНЕВОЇ ФОТО – Е.Р.С. МЕТОДОМ ВИМІрюВАЛЬНОГО КОНДЕНСАТОРА.	48
 2.1.1. Загальний опис методу дослідження поверхневої фото - е.р.с. конденсаторним методом.	48

2.1.2. Експериментальна методика вимірювання кінетики загасання поверхневої фото-е.р.с. конденсаторним методом.	52
2.1.3. Методика вимірювання поверхневого розподілу сигналу конденсаторної фото – е.р.с.	66
2.2. Вимірювання ТГц провідності на тонких плівках Au.	67
2.2.1. Нанесення плівок Au на підкладки Si та вимірювання терагерцової провідності.	68
3. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТОЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОЇ ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ	71
3.1. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ IЗ НАНОКОМПОЗИТНИМ ЕПОКСИДНО - ПОЛІМЕРНИМ ШАРОМ	71
3.1.1. ВИСНОВКИ	84
3.2. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК SiGe, ПОКРИТИХ ШАРАМИ АМОРФНОГО ТА ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ	84
3.2.1. ВИСНОВКИ	100
3.3. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХОНЬ Si IЗ КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ Ge	101
3.3.1. ВИСНОВКИ	112
3.4. ТЕРАГЕРЦОВА ПРОВІДНІСТЬ НАДТОНКИХ ПЛІВОК Au НА КРЕМНІЄВИХ ПОВЕРХНЯХ, ПОКРИТИХ MPTMS	112
3.4.1. Висновки	125
4. ФОТО-ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СОНОХІМІЧНО ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ГЕТЕРО-НАНОСТРУКТУР	127
4.1. ФОТО-ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СОНОХІМІЧНО ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ГЕТЕРО-НАНОСТРУКТУР Si / Ge	127

4.1.1. СОНОХІМІЧНА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХОНЬ SiGe ТА Si	129
4.1.2. ФІЗИЧНА КАРТИНА СОНОХІМІЧНОЇ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ У ДИХЛОРМЕТАНІ ТА ХЛОРОФОРМІ	141
4.1.3. Висновки	146
4.2. СОНОХІМІЧНА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ $CaSiO_3-SiO_2-Si$	147
4.2.1. Висновок	153
5. ФОТО-ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОСТРУКТУР Si / ZnO ТА Si / NiO	155
6. ВИСНОВКИ	174
ДОДАТОК І СПИСОК СКОРОЧЕНЬ ТА СПЕЦІАЛЬНИХ ТЕРМІНІВ	179
ПОСИЛАННЯ	181

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дисертаційного дослідження.

З урахуванням потреб сучасної електроніки, альтернативної енергетики та розвитку фундаментальної теорії поверхневих явищ в напівпровідниковых структурах постає питання про більш детальне дослідження складних гетеро - та нано - структур, які були б здатні змінювати свої параметри в залежності від поставлених технічних або експериментальних вимог. Ці потреби може задовільнити створення гетеро - та нано - структур, як первинної ланки, та їх подальша функціоналізація.

Актуальність теми дослідження дисертаційної роботи обумовлена тим,
що:

а) Технології виготовлення високоефективних сонячних батарей досі в значній мірі покладаються на структури на основі кристалічного кремнію (с - Si). Наявні окремі повідомлення стосуються покращення ефективності енергоперетворення у подвійному гетеропереході а - Si / с - Ge_xSi_{1-x} / с - Si, зменшення швидкості рекомбінації у структурі n - Si_{0,85}Ge_{0,15} / p - с - Si при нанесенні на верхній шар пасивуючої плівки гідрогенізованого аморфного а - Si : H, процесів надбар'єрної активації носіїв заряду на гетеропереходах у структурі а - Si / с - Ge_xSi_{1-x} / p - с - Si. Дано робота присвячена новим актуальним дослідженням фото - ЕРС у структурах підкладка с - Si / шар Ge_{0,25}Si_{0,75} при нанесенні на них плівок аморфного Si та полікристалічного Si. Зокрема, в роботі пропонується оригінальний метод функціоналізації поверхонь Si та SiGe шляхом сонохімічної обробки цих поверхонь. Ці дослідження стосуються актуальної області пошуку високоефективних та дешевих методів обробки поверхні при виготовленні елементів фотовольтаїчних пристройів.

б) Для поліпшення електричних характеристик твердотільних пристройів перспективним є використання тонких шарів високомолекулярних сполук. Тонкі покриття водночас можуть слугувати захистом для різноманітних сенсорних елементів та сонячних батарей. Також композити на основі полімерних матриць та нанорозмірного наповнювача широко вивчаються через їх здатність значно змінювати свої електричні та діелектричні властивості залежно від морфології, мікроструктури, розміру, рівномірності розподілу та інших властивостей включень.

в) Розробка сенсорних пристройів, які дозволяють вимірювати, контролювати і керувати різними фізичними величинами, потребує пошуку та дослідження функціональних матеріалів, властивості яких змінюються при дії температури, світла, електричного та магнітного полів тощо. До таких перспективних матеріалів відносяться сонохімічно функціоналізовані кремнієві структури.

г) Активно розробляються нові типи фотодетекторів на міжзонних переходах в низьковимірних гетеро - структурах кремнію та германію. Такі пристройі можуть застосовуватися в волоконно - оптичних лініях зв'язку і системах спостереження з урахуванням вимог швидкодії та чутливості.

д) Хоча фізичні властивості металевих плівок дуже добре вивчені, дослідженням надтонких металевих плівок із товщиною у декілька нм досі приділяється значна увага. Це обумовлено тим, що фізичні та хімічні властивості таких надтонких плівок значно відрізняються від властивостей об'ємних металів. Зокрема, важливе значення мають дослідження оптоелектронних властивостей тонких золотих плівок завдяки їх використанню у виготовленні метаматеріалів та нано - плазмонних пристройів. У цьому контексті, запропонований метод одержання надтонких золотих плівок на кремнієвій поверхні, функціональні властивості якої

покращено введенням молекулярного проміжного шару, є актуальним і важливим з наукової та прикладної точки зору.

Метою роботи є встановлення механізмів функціоналізації та викликаних нею змін оптоелектричних параметрів в кремнієвих гетеронаноструктурах різного типу, включаючи тонкі й надтонкі шари та вбудовані квантові точки.

Для досягнення поставленої мети було визначено такі завдання:

- 1) Дослідження структур, в яких створювався контролюваний вплив на відстань розділення зарядів, вигину приповерхневих зон, рівні пасток і рівні рекомбінацій. Такий вплив був досягнений надточним вирощуванням Ge КТ. Ці ефекти добре видно на кінетиках SPV.
- 2) Аналіз поверхонь Si, модифікованих тонкими шарами. Зокрема, надтонкі плівки золота з плазмонними ефектами, що реєструються при вимірюванні ТГц провідності.
- 3) Аналіз методів удосконалення сигналу фото - ЕРС у структурах Si/ZnO та Si/ZnO/NiO шляхом нарощування плівки ZnO різної товщини.

Характеристика особистості здобувача. Шмід Володимир Ігорович народився 30-го листопада 1993 року в м. Острог Рівненської області. У 2016 році закінчив Київський національний університет імені Тараса Шевченка та отримав диплом магістра за спеціальністю «фізика наносистем». З 2016 року по 2020 рік був аспірантом кафедри загальної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Володіє українською, російською, англійською мовами. За час навчання в аспірантурі

зарекомендував себе як кваліфікований фізик - експериментатор, здатний розв'язувати складні експериментальні задачі у галузі фізики складних напівпровідникових систем. Під час проходження аспірантури активно проводив лабораторні роботи та семінари з фізики для студентів хімічного факультету та факультету інформаційних технологій. Пройшов стажування в Сеульському національному університеті. Приймав участь у створенні нового лабораторного обладнання.

Держбюджетна науково - дослідницька тема № 19БФ051 - 05 "Розробка фізичних зasad функціоналізації наноструктурованих матеріалів на основі карбону, напівпровідникових гетероструктур та поруватого кремнію". Номер держреєстрації 0119U100303, термін виконання 2019 - 2021 р.р. Виконана на кафедрі загальної фізики.

Праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. R. Savkina, A. Smirnov1, S. Kirilova1, V. Shmid, A. Podolian, A. Nadtochiy, V. Odarych, and O. Korotchenkov, "Charge - carrier relaxation in sonochemically fabricated dendronized CaSiO₃ – SiO₂ – Si nanoheterostructures", Applied Nanoscience, vol. 9, №5, p. 1047 - 1056, 2019.

<https://doi.org/10.1007/s13204-018-0763-3>

2. V. Shmid, V. Kuryliuk, A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, and Pei-Wen Li, "Improving Photoelectric Energy Conversion by structuring Si Surfaces with Ge Quantum Dots", Institute of Electrical and Electronics Engineers, p. 92 - 96, 2019.

<https://doi.org/10.1109/ELNANO.2019.8783352>

3. A. Nadtochiy, V. Shmid, and O. Korotchenkov, "Miniature ultrasonic transducer for lab - on - a - chip applications", Institute of Electrical and Electronics Engineers, p. 425 - 429, 2020.

<https://doi.org/10.1109/ELNANO50318.2020.9088851>

4. V. Shmid, A. Podolian, A. Nadtochiy, D. Yazykov, M. Semen'ko, and O. Korotchenkov, "Photovoltaic Characterization of Si and SiGe Surfaces Sonochemically Treated in Dichloromethane ", Journal of Nano - and Electronic Physics, vol. 12, №1, p. 01023 - 4, 2020

[https://doi.org/10.21272/jnep.12\(1\).01023](https://doi.org/10.21272/jnep.12(1).01023)

5. B. Шмід, С. Назаров, А. Подолян, А. Надточій, та О. Коротченков, "Фото - електричні властивості кремнієвих структур із нанокомпозитним епоксидно-полімерним шаром", Журнал Нано - та Електронної Фізики, т. 10, № 3, с. 02024-6, 2018.

[https://doi.org/10.21272/jnep.10\(2\).02024](https://doi.org/10.21272/jnep.10(2).02024)

6. Youjin Lee, Dasom Kim, Jeeyoon Jeong1, Jugyoung Kim3, Volodymyr Shmid, Oleg Korotchenkov, Parinda Vasa, Young-Mi Bahk & Dai-Sik Kim, " Enhanced terahertz conductivity in ultra-thin gold film deposited onto (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS)-coated Si substrates", Scientific Reports, vol 9, № 1, p. 1 - 7, 2019.

<https://doi.org/10.1038/s41598-019-51085-0>

7. V. Melnik, B. Romanyuk , V. Kladko, V. Popov, O. Gudymenko, O. Liubchenko, T. Sabov, O. Oberemok, O. Dubikovskyi, JU. Gomeniuk, O. Kosulia, V. Shmid, A. Podolian, A. Nadtochiy, and O. Korotchenkov, " Formation and Transient Photovoltaic Properties of ZnO/Si Isotype Heterojunctions by Magnetron Sputtering", Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications, Chapter 24, p. 1 - 18, 2020.

https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_24

8. V. Shmid, A. Podolian, A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, B. Romanyuk, V. Melnik, V. Popov, and O. Kosulya, "Photoelectric Properties of

SiGe Films Covered with Amorphousand Polycrystalline - Silicon Layers", Ukrainian Journal of Physics, vol. 64, № 5, p. 413 - 422, 2019.

<https://doi.org/10.15407/ujpe64.5.415>

Опубліковані праці апробаційного характеру:

1. V. Shmid, " Transient surface photovoltage in nano-ZnO films sputtered onto Si substrates", International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO - 2019), Lviv, 2019, p. 588.
2. V. Shmid, "Passivation of SiGe Surfaces by Collapsing Bubbles at the Surface / Reactive Etchant Interface" XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids(eISPCS'20), Lviv, 2020, p. 24.
3. V. Shmid, " SPV decays of silicon structures with composite epoxy - polymer films", Summer school International research and practice conference: NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS (NANO-2017), Migove-Chernivtsi region, 2017, p. 73.
4. V. Shmid, Miniature ultrasonic transducer for lab - on - a - chip applications, 2020, IEEE 40th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRONICS AND NANOTECHNOLOGY (ELNANO), Kyiv, 2020, p. 425.
5. V. Shmid, Improving Photoelectric Energy Conversion by structuring Si Surfaces with Ge Quantum Dots, 2019 IEEE 39th International Conference on ELECTRONICS AND NANOTECHNOLOGY (ELNANO), Kyiv, 2019, p. 92.
6. В. Шмід, Пристрій для аналізу кінетичних властивостей фотопр.с. в широкому діапазоні частот, Лашкарьовські читання, Київ, 2017, с. 90.
7. В. Шмід, Релаксаційні процеси носіїв заряду у створених сонохімічним методом дендритних гетероструктурах CaSiO₃-SiO₂-Si, Лашкарьовські читання, Київ, 2017, с. 74.

8. В. Шмід, Кінетика фото-EPC кремнієвої поверхні, функціоналізованої SDS, Лашкарьовські читання, Київ, 2019, с. 45.

I. ОГЛЯД

1.1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ СОНОХІМІЇ ТА СОНОХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ

Відомо, що ультразвукове опромінення підсилює швидкість протікання хімічних реакцій у розчинах шляхом генерації кавітаційних мікробульбашок із передачею енергії від акустичного перетворювача до пари всередині бульбашки. Опромінення рідини ультразвуком виступає причиною високоенергетичних хімічних реакцій, часто із випромінюванням квантів світла (явище сонолюмінесценції) [1], [2]. Крім того, ультразвук викликає й світіння твердих матеріалів [3], 4.

Основоюsonoхімії та сонолюмінесценції рідин є акустична кавітація: формування, ріст та колапс бульбашки у рідині при опроміненні ультразвуком високої інтенсивності. Колапс бульбашки у процесі кавітації викликає короткочасні інтенсивні локальні збільшення температури та тиску. Оцінки прогнозують температури близько 5000 К, тиски біля 1000 atm, а швидкість нагрівання та охолодження сягає 10^{10} K × s⁻¹. Таким чином, при кавітації можуть досягатись екстремальні фізичні та хімічні умови. Такий метод фокусування енергії та досягнення екстремальних умов забезпечує процес взаємодії сполук у рідкому середовищі. Застосування такої ультразвукової технології варіюється від очищення навколишнього середовища від забруднювачів, до синтезу лікарських засобів для лікування [5].

Суттєвими параметрами sonoхімічної реакції є амплітуда та частота звукової хвилі, температура, поверхневий натяг, тиск пари в бульбашці, вміст газу, густина, а також стінки та геометрія реактора. Взаємопов'язаність цих параметрів, малий розмір та висока частота генерації мікробульбашок робить

теоретичні дослідженняsonoхімічних реакцій доволі складними. Проте, певне розуміння даного явища наразі досягнуто в роботах [6], [7], [8], [9].

Для ультразвукового опромінення розчину використовуються різні пристрої, серед яких ультразвукові ванни, ультразвукові реактори із прямим підведенням опромінення та потокові реактори. Як правило, в якості джерела ультразвуку виступає п'єзокерамічний перетворювач, до якого прикладається висока **напруга змінного струму** із ультразвуковою частотою (15 – 50 кГц). Очищаючі ультразвукові ванни забезпечують низькі інтенсивності опромінення, що обмежує її використання для sonoхімічних дослідів. Найбільш зручними для проведення sonoхімічних реакцій є sonoхімічні реактори із прямою подачею акустичної потужності.

Пояснення явищ протікання sonoхімічної реакції та виникнення сонолюмінесценції здебільшого базується на теорії гарячої бульбашки. Як вже зазначалося, при проходженні ультразвуку у середовищі спостерігається процес зародження та росту акустичної бульбашки. При досягненні бульбашкою максимального розміру відбувається явище колапсу, спричинене молекулярними силами та поверхневим натягом. У процесі росту всередині бульбашки накопичується «гарячий» газ, енергія якого вивільняється у процесі руйнування бульбашки. Осциляції газової бульбашки, викликані акустичним полем, добре описуються рівнянням Релея - Плессета (Rayleigh - Plesset equation, RPE) [10].

Такі умови в реагуючий суміші здатні значно пришвидшити протікання хімічної реакції. Sonoхімічні реакції базується на використанні умов високих температур та тисків в бульбашці. Кінетичні дослідження засвідчили, що мають місце два процеси, що розвиваються у внутрішній газовій фазі бульбашки та у рідкій фазі на поверхні бульбашки. Останній відповідає за нагрівання рідини та формування мікро струменів на поверхні бульбашки. Оскільки на кінцевому етапі колапсу бульбашки різко збільшується

температура й тиск, це призводить до дисоціації всередині бульбашки складових рідини із формування OH, O, H₂O₂. Після завершення колапсу вони розчиняються у рідині та окислюють розчинені у рідині речовини. Цей процес здебільшого і визначає протіканняsonoхімічної реакції описаної в роботах [10], [11], [12], [13].

В роботах Савкіної зі співавторами [14], [15] показано, що кавітаційна обробка кремнієвих зразків здатна суттєво модифікувати морфологію поверхні, а також її оптичні та структурні властивості. Після sono - обробки протягом 15 - 30 хв. на поверхні Si було зареєстровано нано - та суб - нанорозмірні структурні особливості, а також дендрито - подібні об'єкти. Дослідження хімічного складу та оптичних властивостей sono - структурованих поверхонь кремнію виявило суттєву оксидацію поверхні зразків. Зокрема, вагова доля оксигену на поверхні невідпалених зразків Si сягала 12 % [14].

Кавітаційна обробка відпалених зразків Si формує на їх поверхні комплексної оптичної системи з перехідним шаром, чий показник заломлення та коефіцієнт екстинкції близькі до відповідних параметрів SiO₂ та SiN_x [14]. На можливість створення композитної структури Si / CaSiO₃, що інтегрує наноструктурний кремній та силікат кальцію, з використанням sonoхімічної обробки також вказано в роботі [15].

Показано також, що sonoхімічно створені на поверхні Si нано - структурні особливості демонструють фотолюмінесценцію в області 500 – 900 нм. Повідомлялось про спостереження слабкої смуги випромінювання з максимумом на 1,7 еВ до відпалу зразків. Після відпалу sono - оброблених зразків при 980 °C в атмосфері спостерігався інтенсивні піки фотолюмінесценції на 565 нм (\approx 2,2 еВ) та 750 нм (1.65 еВ) [16]. У той же час, зразки, sono - оброблені та відпалені при температурі 1100 °C в інертній атмосфері, виявляли смугу фотолюмінесценції лише біля 2.2 еВ. Такі

особливості можна спів ставити із процесами випромінювальної рекомбінації у SiO_2 , оскільки смуги фотолюмінесценції в області 2,1 - 2,3 еВ та біля 1,7 еВ традиційно спостерігаються в збагаченій кремнієм SiO_x ($x < 2$) матриці, виробленій різними способами – PECVD [17], імплантациєю [18], термічним випаровуванням кремнієвого монооксиду в вакуумі [19].

Досліджено вплив ультразвукового опромінення зразків під час імплантациї іонів Si^+ та N^+ на формування Si - нанокластерів в шарах SiO_2 [20]. Для аналізу синтезованих структур використано методи фотолюмінесценції та мас - спектрометрії вторинних іонів. Спостережено зсув максимуму фотолюмінесцентного випромінення в область коротких довжин хвиль та підвищення його інтенсивності в зразках, імплантованих під дією ультразвукової обробки. Цей ефект пов'язується із соно - активованим формуванням вакансійних кластерів в області імплантациї іонів, які впливають на кінетику кластеризації Si. Формування оксинітридної фази на межі поділу Si- нанокристал - SiO_2 після додаткової імплантациї іонів азоту призводить до підвищення інтенсивності та зсуву максимуму смуги фотолюмінесцентного випромінення у короткохвильову область.

Наявні також результати комплексних досліджень ефекту наноструктурування Si при дії ультразвукової кавітації в рідкому азоті [21]. Встановлено, що обробка зразків ультразвуком, що концентрується в кавітаційних порожнинах кріогенної рідини, призводить до наноструктурування їх поверхні та розширення діапазону фоточутливості Si. Наноструктури залежно від типу підкладки мали розміри в межах від 30 нм до 70 нм. Розширення діапазону фоточутливості кремнію пояснюється вбудовуванням азоту в гратку матриці.

З іншого боку, за характером акустичної дії та за функціональними можливостями застосування акустостимулювані ефекти в напівпровідникових кристалах розподілено на три класи [22]:

1) динамічні, які спостерігаються в процесі акустичного навантаження зразка;

2) залишкові акустостимульовані ефекти, які досягаються тривалою акустичною обробкою зразка;

3) інформаційні, які виникають за одночасної з акустичною хвилею дією на зразок іншого високоенергетичного агента, коли роль акустичної дії зводиться до інформаційної модуляції процесів релаксації нерівноважної структури дефектів.

Досліджено акустостимульовані зміни акустичних, електрофізичних і фотоелектричних властивостей напівпровідниківих кристалів за дії ультразвуку [23]. Зокрема, виявлено акустопровідність та інверсію типу провідності, акустополяризацію, дисперсію ультразвукових хвиль, акустичну емісію. Показано можливість покращення фізичних характеристик матеріалу та їх стабільності. У радіаційно - опромінених зразках Si та Ge виявлено й ідентифіковано "акустоактивні дефекти", які характеризуються наявністю метастабільних станів. Акустостимульований перехід між станами супроводжується повторно-оборотними змінами електрофізичних характеристик. Виявлено позитивні ефекти соно - обробки за технологічних операцій виготовлення p - n переходів. Показано можливість акустостимульованого посилення процесів самоорганізації.

В роботі відомого науковця Хіддінга [24] підкреслюється, що гідриди кремнію (моносилан, silane, SiH_4) є основними прекурсорами для промислового отримання електронного та сонячного кремнію та кремнієвих наночастинок. Перетворення моносилану в Si та гідроген вимагає запозичення енергії. Наприклад, виробництво епітаксіального чи колоїдного Si із моносилану потребує високих температур (сотні градусів), тисків (декілька сотень бар), що здорожує та уповільнює процес виробництва при застосуванні таких методів, як CVD.Хоча використання трисилану (Si_3H_8)

забезпечує на порядок вищі темпи нарощування Si у порівнянні із SiH₄ при порівняно низьких температурах, ~400 °C [25], все ж використання силанів у розчині [26], [27] має свої переваги, дозволяючи позбутися вимог високих вакууму, температури та тиску. Спираючись на останній факт, в серії робіт [28],[29],[30],[31] показано, що введення ультразвуку у розчин із гідридами кремнію (Si₃H₈ та циклопентасилан Si₅H₁₀) відкриває новий шлях керованого синтезу кремнієвих наночастинок, кремнієвих полімерів, а також вищих силанів при звичайних атмосферних умовах.

1.2. ПАСИВАЦІЯ ПОВЕРХНІ Si TA SiGe

Різноманітні техніки пасивації кремнієвих пластин є особливо затребуваними наприклад в технологіях сонячної енергії. В даний час, найпоширеніший спосіб пасивації це нанесення тонкого шару відповідної речовини на поверхню пластини. Через стани інтерфейсу виникають дефекти обірваних зв'язків кремнію в тонкому епітаксіальному шарі з товщиною в кілька Å над поверхнею кремнієвої пластини. Ці обірвані зв'язки утворюють кілька рівнів пасток в забороненій зоні, що призводить до рекомбінаційних втрат неосновних носіїв з перебіgom різних процесів[32].

В силу зростаючого часу працездатності кристалічних кремнієвих пластин, рекомбінація на поверхнях елементів і на місцях їх контактів стає їх фундаментальною обмеженістю [33].

У дослідженні [34] було досягнуто формування багатошарових структур графіту навколо кремнієвих матриць за допомогою ультразвукової обробки кремнієвих наночасток / нанодротів в різних органічних рідинах. Так, процес був визнаний найбільш ефективним при використанні коротких галоген - заміщених вуглеводів, таких як хлороформ (CHCl₃) та дихлорметан (CH₂Cl₂).

У дослідженнях методів полірування поверхні кремнію з використанням рідкої хімічної реакції [34], було показано, що відповідний розчин $\text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ може зменшити шорсткість поверхні і, в свою чергу, зменшити вплив поверхневих дефектів. Цей метод полірування дозволяє краще пасивувати поверхню, але також збільшує відбивну здатність. У регулюванні розподілу пасивація - відбивання головну роль грає час полірування. Найважливіше тут завдання – визначити оптимум між ефектом пасивації і захоплення світла. Оптимум був визначений приблизно в 1000 с, коли пірамідо подібну поверхню кремнію спочатку вигладжують і мінімальний час життя неосновних носіїв піднівся до максимального значення в 223 мкс. При подальшій обробці починали з'являтися структурні дефекти, так само сильно зростала відбиваюча здатність, а час життя неосновних носіїв різко падав до 116 мкс.

Нано секундне опромінення кремнієвого зразка, поміщеного в хлороформ, дає результат у вигляді утворення стабільної колоїдної суспензії коричневого кольору. Результати роботи [35] показують, що при розкладанні молекул хлороформу поблизу великих наночастинок кремнію формуються багатошарові наноструктури графіту. Відбувається це внаслідок утворення радикалів CH_3 і їх взаємодії з вуглеводневими полімерами, що утворилися в якості проміжного продукту, а потім з графітовими структурами. Так само, це може відбуватися через гідрування поверхні кремнію воднем, що виділяється внаслідок термічного розкладання CHCl_3 , з подальшим фотохімічним розщепленням зв'язку $\text{Si} - \text{H}$ при опроміненні світловими імпульсами 355 нм. В результаті утворюються обірвані зв'язки Si з продуктами термічного розкладання хлороформу.

Ключовим моментом в застосуванні германію так само є формування хімічних зв'язків. Як напівпровідник, він імовірно краще кремнію, в силу своїх властивостей з перенесення заряду - рухливість електронів і дірок в

германії більш ніж в два рази вище, ніж в кремнії. З іншого боку, природний оксид кремнію SiO_2 є стабільним, на відміну від GeO_2 , який розчиняється у воді. Напівпровідникові прилади на основі сплавів кремнію з германієм вже виробляються і продаються.

Тривало і рівномірно вивчаються нові шляхи пасивації германію. В основному, це рідинно хімічні сполуки H^- , Cl^- , S^- і лужні покриття (alkaline - textured) вільні закінчень Ge (100) і Ge (111). У роботі [34] було проведено дослідження стабільності даних сполук в навколошньому середовищі. Було показано за вимірюваннями XPS (X - ray Photoelectron Spectroscopy) і SHG (Second Harmonic Generation), що Ge з кінцевими H^- і Cl^- групами піддаються окисленню на повітрі протягом хвилин, причому H^- Ge менш стабільний в навколошньому середовищі, ніж Cl^- Ge (1 + 1 1). SHG - RA (SHG Rotational Anisotropy) надає інформацію про структурні і локальні зв'язки на прихованому інтерфейсі [33]. На довжині хвилі 800 нм, вона показала індиферентність по відношенню до хімічних модифікацій поверхні германію. Це пояснюється нестабільністю H^- і Cl^- закінчень. Лужні та S^- закінчення показали себе значно стабільнішими проти окислення.

Не дивлячись на те що елементи Si та Ge належать до однієї групи (IV) періодичної системи елементів, їх монокристали по різному піддаються щавленню [36]. При взаємодії цих напівпровідників з щавильними (травильними) розчинами відбувається окислення тонкого (1 - 1,2 нм) приповерхневого шару, тобто відбувається процес розчинення який супроводжується хімічним перетворенням. Головна відмінність полягає в тому, що пасивуюча оксидна плівка SiO_2 на відміну від GeO_2 важко піддається подальшому хімічному впливу. В той же час, GeO_2 являється розчиним у гарячій воді (H_2O), перекисі гідрогену (H_2O_2), суміші хлорної кислоти з перекисом гідрогену ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$), суміші сірчаної кислоти з

перекисом гідрогену ($H_2SO_4 + H_2O_2$). Тому в щавильних розчинах, що здатні окислити Ge, та розчинити GeO_2 германієва (Ge) поверхня буде чисто щавитись (відбуватись чисте травлення) зі швидкістю 4 нм / хв, тоді як кремнієва (Si) поверхня лише покривається оксидною плівкою товщиною 1 - 2 нм. Поширений реагент, що здатний розчинити SiO_2 це концентрована плавикова кислота (HF). Тому для виготовлення напівпровідникових приладів що містять як Ge так і Si дуже важливо підібрати оптимальну технологію щавлення, що буде водночас ефективною для кремнію і безпечною для германію.

Колапсація бульбашки при кавітації вивільняє енергію, яка здатна суттєво вплинути на поверхню зразка [37], [38]. У роботі [37] було спостережено, що вміст кисню в рідині (використовувалася вода), безпосередньо впливає на потужність кавітації. Було показано, що найбільш простий і зручний спосіб зниження вмісту розчиненого газу приблизно на одну третину - це додавання дуже невеликої кількості речовини, що зв'язує кисень, наприклад, Na_2SO_3 .

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

Новизна даної роботи полягає в застосуванні sonoхімічного методу для пасивації поверхонь Si та SiGe, при видаленому (витравленому) з них шарі оксиду. Як видно, розробці нових методів пасивації кремнієвих пластин приділяється велика увага. Дослідження sonoхімічного методу пасивації поверхонь Si та SiGe при видаленому з них (витравленому) шарі оксидів є метою даної роботи.

1.3. ТЕРАГЕРЦОВА ОПТОЕЛЕКТРОНІКА

В розвитку сучасних напівпровідникових приладів окрему нішу займає терагерцова оптоелектроніка, що полягає у використанні субміліметрових електромагнітних хвиль, тобто терагерцового (ТГц) електромагнітного випромінювання [39]. Цікавість до цього діапазону випромінювання зустрічається ще в працях початку ХХ століття [40], але технічні труднощі пов'язані з його генерацією і детектуванням не дозволили його детально вивчити. Ці труднощі не подолані в повній мірі й по сьогодні. На даний час, це випромінювання є предметом передових та проривних досліджень сучасної фундаментальної науки. Найперспективніші напрямки цих досліджень це використання ТГц в біології та медицині, проведенні хімічних реакцій, розвиток техніки формування інформативних конфокальних зображень і томографії, проведення досліджень взаємодії ТГц з метаматеріалами та збудження плазмонних хвиль [41], [42].

Електромагнітне випромінення, що в значній мірі припадає на діапазон частот 0,1 - 10 ТГц (діапазон довжин хвиль 1 мм -30 мкм), що знаходиться між мікрохвильовою та інфрачервоною частинами спектру здатне збуджувати унікальні плазмонні властивості металів, які вирощенні на різних підкладках, що є предметом багато численних наукових досліджень в різних галузях оптоелектричних застосувань [43], [44], [45], [46]. В тому числі, ці властивості використовуються у метаматеріалах [47], [48], оптичних антенах [49], [50], [51], [52], для фокусування за дифракційною межею [53], [54]. ТГц технології мають значний потенціал для розвитку над високошвидкісного зв'язку наступного покоління, зважаючи на широкосмуговість випромінювання і здатність передавати значні обсяги інформації [55].

1.3.1. Основні принципи генерації та реєстрації ТГц випромінювання.

Найчастіше, ТГц дослідження базуються на імпульсній схемі генерації та детектування по принципу "накачування та зондування", блок схема якої представлена рис. 1.1. Даний принцип являє собою розділення фемтосекундного лазерного пучка на два пучки, а саме зонduючий та накачувальний. Пучок накачування генерує ТГц імпульс в випромінювачі. Зондуючий пучок здійснює часове стробування детектора, а саме запускає схему реєстрації. Сканування відбувається за рахунок ліній затримки пучка накачки, що забезпечує можливість сканування профілю ТГц імпульса. В подальшому профіль ТГц імпульса перетворюється в частотне (спектральне) представлення за допомогою перетворення Фур'є.

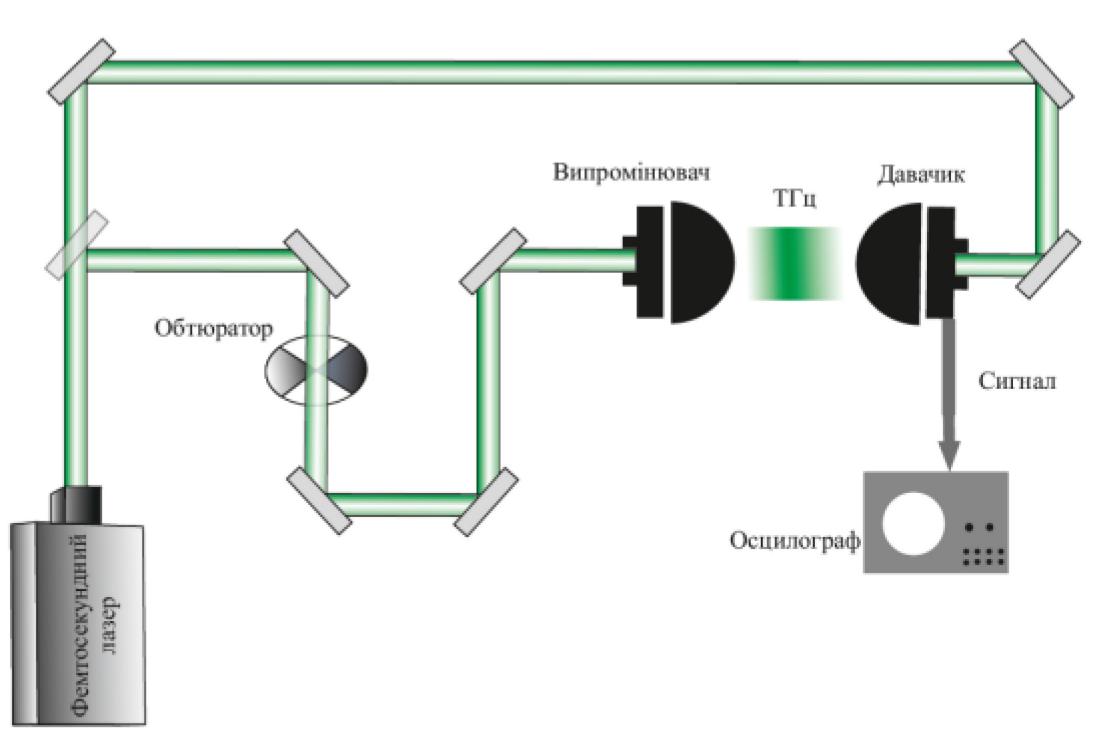


рис. 1.1 Установка для імпульсної генерації та реєстрації ТГц випромінювання.

Фотопровідна (ФП) антена - один з найбільш вживаних елементів для генерації та детектування ТГц хвиль. За допомогою короткоживучих носіїв заряду, що індукуються в ФП антені надкороткими імпульсами, можлива як і реєстрація так і генерація ТГц електромагнітних хвиль. Ескіз використання

ФП антени наведено на рис 1.2 Конструкційно вона складається з двох металевих електродів, що нанесені на напівізоляційну напівпровідникову підкладку. Щілина утворена цими обкладинками являється робочою зоною ФП антени. Для генерації імпульсів до електродів прикладається напруга. Оскільки підкладка є напівізолюючою в щілині накопичується електрична енергія. Надкороткі лазерні імпульси виступають в якості швидкодіючих перемикачів, що замикають електричний контур, чим, в свою чергу, сприяють генерації ТГц імпульса. Власне прискорення руху носіїв заряду в напівпровіднику, безпосередньо, генерує ТГц імпульс [56].

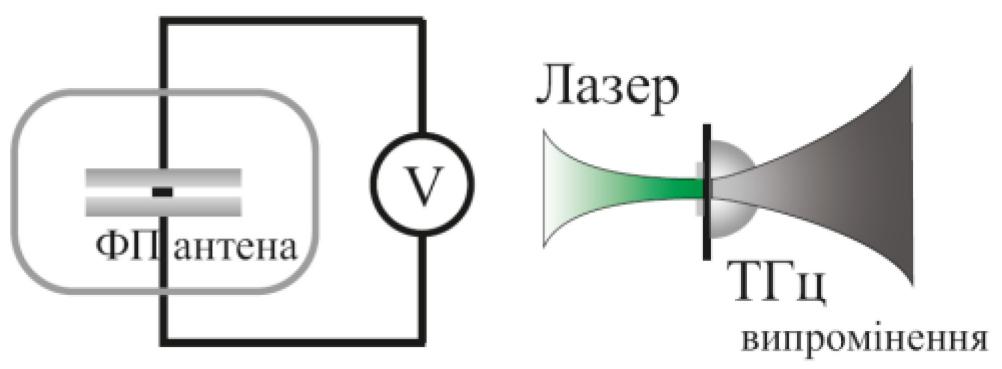


рис 1.2 **фотопровідна антена та діаграма напрямленості ТГц випромінювання цією антеною.**

Більш детально процеси зарядопереносу в такій антені показано на рис. 1.3. У випадку, коли два металевих електроди розташовано близько один до одного, заряди протилежного знаку рухатимуться в протилежних напрямках ближче до країв електродів, створюючи сильніше електричне поле. Виявлено, що напруженість електричного поля зростає тим більше, чим менша ширина між електродного проміжку, оскільки вільні заряди в напівпровіднику концентруються біля щілини, збільшуючи густину заряду й, відповідно, напруженість електричного поля [57]. По мірі наближення між електродного проміжку до значення ширини скін - шару (й навіть менше за нього) індуковані світлом струми продовжуватимуть текти в напрямку цього проміжку, що індукує навіть більшу концентрацію зарядів на краях електродів (рис. 1.3). Навіть спрощена еквівалентна схема із керованою

світлом ефективною ємністю, наведена в нижній частині рис. 1.3, ілюструє той факт, що напруженість електричного поля зростатиме навіть при зменшенні між електродного проміжку за межі скін-шару.

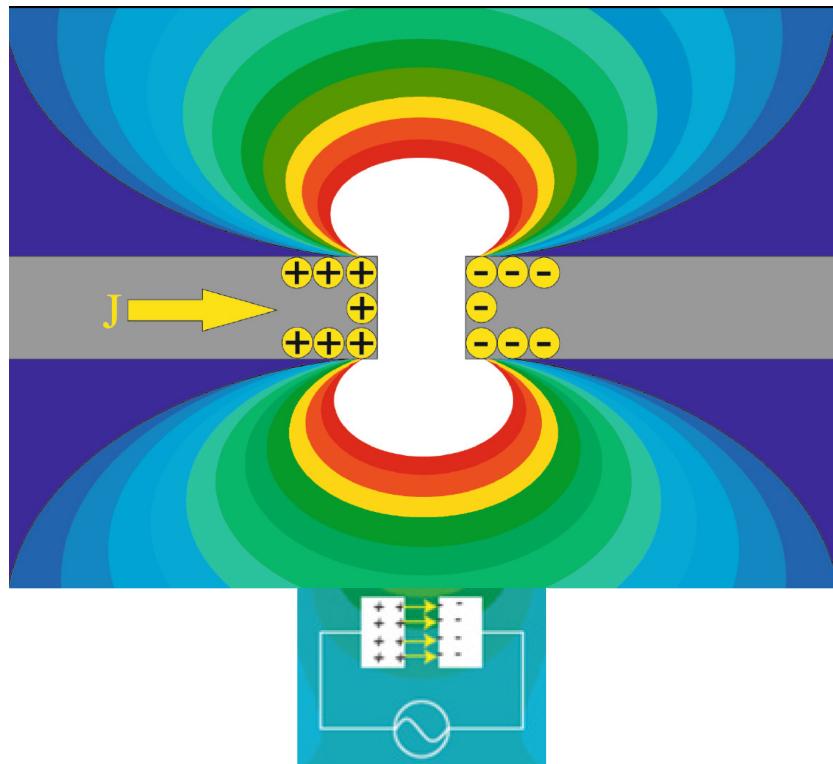


рис. 1.3 Індукований світлом змінний струм J заряджає міжелектродний нано-проміжок, викликаючи збільшення напруженості електричного поля, розподіл якого подано контурними лініями навколо горизонтальних металевих електродів. Еквівалентна схема показана внизу рисунку [58].

Наявність такого нано-проміжку суттєво впливає на коефіцієнт проходження випромінювання, виявляючи безрезонансну $1/f$ - поведінку, де f - частота. Таке зростання напруженості сягає максимального значення 800 при $f = 0,1$ ТГц для ширини між електродного проміжку 70 нм, утричі меншу за глибину скін-шару в металі (для золота ця глибина становить 250 нм на такій частоті). Зважаючи на зареєстроване посилення $|E|^2 \sim 10^5$ та нелінійне посилення $|E|^4 \sim 10^{11}$, подібна структура із нанощілиною є гарною структурою для індукування терагерцових нелінійностей, реєстрації слабких терагерцових сигналів в астрономії, а також детектування наночастинок.

В більшості випадків, в збуджуючому оптичному імпульсі енергія фотонів має бути більшою за ширину забороненої зони підкладки. Вкладом дірок, зазвичай нехтують, оскільки їх рухливість суттєво менша ніж у електронів. Це дає змогу виразити щільність струму таким чином (1.1) .

$$J(t)=N(t) \times e \times m \times E_b \quad (1.1)$$

,де e - заряд електрона, N - густина фото носіїв, μ - рухливість електрона, E_b - електричне поле зміщення.

Густина фото носіїв N визначається зміною лазерного імпульса від часу і тривалістю життя носіїв заряду. Зміна фото струму зумовлює виникнення електромагнітного імпульса, електричне поле якого в наближенні (1.2).

$$E_{\text{ТГц}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{A}{c^2 z} \frac{\partial J(t)}{\partial t} = \frac{Ae}{4\pi\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial N(t)}{\partial t} \mu E_b \quad (1.2)$$

де A - густина в щілині під світлом лазера, ε_0 - діелектрична стала вакууму, c - швидкість світла в вакуумі, z - відстань від точки поля до джерела ТГц випромінення.

Прийнято, що розміри ФП антени незначні по відношенню відстані до точки вимірю поля і що ця точка поля лежить по напряму випромінювання антени.

В енергію ТГц імпульса перетворюється не енергія оптичного імпульсу, а накопичена в зазорі електрична енергія. Це призводить до відсутності обмеження енергії ТГц випромінювання з причини обмеженої енергії лазера збудження. В цьому випадку, перетворення оптичних квантів в **кванти випромінювання** може перевищувати 100 %, але прямо пропорційний зв'язок між енергіями помпування (накачки) і випромінювання залишається, принаймні для слабкого оптичного збудження. При фотозбудженні підкладки ФП антени вона вже не є напівізолюючою, а стає провідником. Екранування поля зміщення фото збудженою областю змінює вираз для фото струму на такий (1.3).

$$J(t) = \frac{\sigma(t)E_b}{1 + \frac{\sigma(t)\eta_0}{1+n}} \quad (1.3)$$

$$E_{\text{THz}} \propto \frac{\partial \sigma(t)}{\partial t} \left[1 + \frac{\sigma(t)\eta_0}{1+n} \right]^{-2} \propto \frac{I}{(1+kI_0)^2} \quad (1.4)$$

$$k = \frac{\kappa(t)\eta_0}{1+n} \quad \text{та} \quad \kappa(t) = \frac{\sigma(t)}{I_0} \quad (1.5)$$

де σ – поверхнева провідність підкладки, η_0 – імпеданс вакуума, n – показник заломлення підкладки.

Провідність підкладки прямо пропорційна інтенсивності збуджуючого лазера. Із виразів (1.2) і (1.3) електричне поле ТГц імпульса (1.4), в якому введено позначення (1.5).

Таким чином, при сильному оптичному випромінювання ТГц випромінювання насичується від подальшого збільшення потужності лазера збудження.

Збільшення поля зміщення призведе до діелектричного пробивання підкладки. Пробивання ФП антени може спричинятися полем чи тепловим пробиванням. Останнє є наслідком нагрівання підкладки фотострумом і поглинанням світла лазера збудження. Теплове пробивання на відміну від діелектричного досить повільне і розвивається секунди і навіть хвилини.

При використанні ФП антени як детектора ТГц випромінювання відрізняється підключенням її двох електродів до сенсора струму, замість джерела живлення. Регулюючи час затримки між ТГц імпульсом і оптичним імпульсом зондування можна виміряти електричне поле між смужковими електродами ФП антени стробуючи по часу оптичний імпульс (для установки на рис. 1.1).

Наявність в певний проміжок часу в активній області ТГц і оптичних імпульсів, призводить до створення струму між двома електродами за

рахунок приведення в рух фотоіндукованих носіїв заряду полем ТГц імпульса. Індукований полем струм можна виразити, як (1.6). Сканування по часу дає діаграму профіля ТГц імпульса.

$$\bar{J} = \bar{N}e\mu E(\tau) \quad (1.6)$$

де N - середня концентрація електронів, τ – час затримки зондуючого імпульса відносно ТГц.

Період ТГц коливання становить 1 пс. Типовий імпульс становить коливання поля від частини періоду до кількох періодів. Детектування ТГц імпульсів (дивись вираз (1.6)) реєструє їх поле, а не інтенсивність. При вимірюванні реєструється не тільки амплітуда а і фазова інформація ТГц імпульса.

Робочі характеристики ФП антени залежать головним чином від матеріалу підкладки, топографії активної області антена, лазерного імпульсу збудження. Для збільшення швидкості відгуку ФП антени для матеріалу підкладки застосовують матеріали з коротким часом життя носіїв заряду (низькотемпературний GaAs, легований Si).

Швидкість відгуку суттєва для генерації і реєстрації ТГц імпульсів. Висока рухливість носіїв також сприяє ефективності генерації ТГц хвилі. Високий темновий опір підкладки забезпечує напругу пробивання антени. Ще один ключовий елемент ФП антени – область щілини де відбувається лазерне збудження вільних носіїв заряду. Саме в цій області відбувається генерація і детектування ТГц хвиль. Для збільшення потужності антени необхідно точно розраховувати розподілення поля в зазорі щоб забезпечити більше значення поля пробивання [58]. Важливу роль також відіграє розподіл світла збудження в щілині. ФП антени з меншими зазорами більш чутливі але більші щілини забезпечують більшу потужність випромінювання. Велика активна область може знизити ефект екранування.

Вирішальною для оптимізації передачі хвиль між антеною і вільним простором є форма антени. Є дві групи антен щодо частотних характеристик – резонансні і не резонансні. Приклад резонансної антени – диполь, який випромінює хвилі близько резонансної частоти.

Нерезонансна антена має широкий діапазон частотної характеристики. Приклади нерезонансної конфігурації антен – спіраль, логарифмічно періодична антена.

1.3.2. Терагерцова провідність.

Відкриття збільшення коефіцієнту проходження електромагнітної хвилі скрізь періодичну, впорядковану систему нано-розмірних отворів фактично відкрила нову еру нано-оптики [59]. Вивчення цього захоплюючого явища інтенсивно проводилось протягом останніх десятиліть. Воно виявило, що збудження поверхневих плазмонів та їх зворотня взаємодія зі світлом забезпечують додаткову проникність електричного поля [60], [61], [62], [63], [64], [65] , що відрізняється від випадку, розглянутому науковцем Бете у роботі [66]. Ключовий висновок цих досліджень оптичного відгуку металевих наноструктур (система отворів чи щілин, металеві наночастинки, тощо), стосується фактично нового погляду на застосування (перевідкриття) поверхневих плазмонних поляритонів (SPP), що є квантом колективних осциляцій зарядів, збуджених електромагнітним полем. Завдяки недовговічним за своєю природою SPP електромагнітне поле концентрується всередині об'єму із лінійними розмірами, меншими за довжину хвилі, та виявляє мінімальні енергозатрати, що забезпечує величезне посилення електричного поля. Такі особливі властивості SPP забезпечили яскраві застосування у плазмонних хвилеводах [67], [68], фотонних приладах [69], [70], детектуванні окремих молекул [71], [72], [73], [74], [75], , біосенсорах [76] [77].

Концентрація електромагнітного поля і відповідне його посилення зосереджено в малій області, менший за довжину хвилі [78], [79], [80], [81], [82], [83]. Тому було багато спроб поширити цю область на більші довжини хвиль, зокрема у терагерцовий частотний діапазон. Однак, величезні негативні значення дійсної частини діелектричної функції обмежують збудження SPP, тому ступінь концентрації поля в цьому випадку вважалася недостатньою. Це ускладнення було подолане формуванням періодичної металевої структури із періодом, меншим за довжину хвилі. У цьому випадку збуджуються псевдо (spoof) поверхневі плазмони, запропоновані дослідником Пендрі зі співавторами [84], [85]. Це відкриття розширило область явищ посилення поля на більші довжини, зокрема у ТГц частотний діапазон, в якому метал можна розглядати як досконалій електричний провідник.

Інтенсивні дослідження природи явища виявили ефект взаємодії поверхневого заряду, відомого як антеннний ефект [79], [81], [84], [86] та ємнісний ефект [87], [88], [89], [90] які обидва призводять до концентрації та посилення поля.

Вільні носії заряду виявляють різноманітні властивості в напівпровідниках та напівпровідникових наноструктурах залежно від температури, морфології, кристалічної структури, зонної будови, діелектричної функції (діелектричної сталої), величини електрон - фононної взаємодії тощо. У об'ємному напівпровіднику з великим значенням діелектричної функції при середньому рівні електрон - фононної взаємодії вільні носії заряду ефективно екроновані один від одного. При цьому електрони й дірки існують як вільні заряди із достатньою високою рухливістю. Для матеріалів із сильною електрон - фононною взаємодією взаємодія електронів з граткою веде до утворення поляронів, носіїв, що оточені локальними деформаціями гратки. Полярони мають більшу ефективну масу й

відповідно меншу рухливість у порівнянні із не взаємодіючим з граткою носієм. Нарешті, у матеріалах зі зменшеною діелектричною проникністю утворюються зв'язані електронно - діркові пари, екситони, що термічно руйнуються при збільшенні температури.

Щодо морфологічних особливостей виділяють декілька режимів поведінки носіїв заряду. Розглянемо об'ємний матеріал, в якому існують вільні електрони. Зі зменшенням розмірів до величини R , суттєво меншої борівського радіусу екситону, спостерігається ефект сильного конфайнменту носіїв заряду. У цьому режимі ефективна ширина забороненої зони зростає і з'являються дискретні енергетичні рівні. Для трохи більших за розміром структур, коли величина R більша за борівський радіус, але менша за довжину вільного пробігу електрона (1.7), електрони вільно рухатимуться, але в межах області конфайнменту.

$$r_B < R < l_f \quad (1.7)$$

Загальною характеристикою носіїв заряду, що можуть перебувати в одній із зазначених вище форм, є те, що вони виявляють певний відгук у низькочастотній області електромагнітного спектру:

1) енергія зв'язку екситонів, як в об'ємному, так і низькорозмірному випадку, припадає на інтервал мeВ значень; відгук вільних носіїв заряду та поляронів визначається їх взаємодією з фононами, що призводить до рандомізації імпульсу носіїв. Ця рандомізація типово реалізується у субпікосекундному діапазоні часу, викликаючи дисперсію діелектричного відгуку в області енергій мeВ діапазону.

2) діелектричний відгук у тому самому енергетичному діапазоні модифікується для носіїв заряду, які виявляють різні типи явищ переносу (стрибковий перенос чи перенос у не кристалічних напівпровідниках).

Тим самим, це надає можливість зондування носіїв заряду в області енергій мeВ діапазону (чи, еквівалентно, в ТГц області частот), дозволяє детально вивчати їх властивості шляхом спостереження чітких спектральних слідів у ТГц області частот. Інакше кажучи, ТГц спектроскопія забезпечує безконтактне зондування частотно - залежної провідності, яка визначається ключовими параметрами, зокрема, густину заряду та рухливістю носіїв заряду.

1.4. Типові режими відгуку зарядів на електромагнітне поле

В цьому пункті розглянемо основні фізичні процеси відгуку заряду на електромагнітне поле, які мають вплив на ТГц дослідження.

1.4.1. Відгук Друде

В об'ємному середовищі терагерцовий відгук вільних носіїв заряду, які можуть з'явитися як з домішок, так і внаслідок фотозбудження через заборонену зону, часто може бути описаний в рамках Друдівської функції відгуку. Результат можна отримати в рамках декількох моделей опису руху зарядів в кристалі, наприклад використовуючи кінетичне рівняння Больцмана та співвідношення Кубо - Грінвуда [91]. Розглянемо модель, яка включає лише один релаксаційний параметр. Незважаючи на простоту, вона добре описує перенос заряду в спектральному діапазоні від МГц до оптичних частот в різних матеріалах [92].

Відгук Друде можна отримати із простої напівкласичної моделі переносу заряду. У цій моделі заряди прискорюються під дією зовнішнього електричного поля $\vec{E}(t)$ згідно рівняння руху (1.8)

$$\frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = -\frac{e}{m} \vec{E}(t) \quad (1.8)$$

де \bar{r} - усереднене зміщення зарядів, γ - демпфуючий коефіцієнт чи коефіцієнт розсіювання, e - заряд електрону, m - ефективна маса носія зарядів.

Для заданої концентрації носіїв заряду N діелектрична функція ε_D - відгуку на осцилююче електричне поле $\vec{E}(t)$ з частотою $\omega = 2\pi\nu$ може бути знайдена з рівняння (1.8). Результатом є добре відомий відгук Друде (1.9).

$$\varepsilon_D = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.9)$$

де ε_∞ - фонова (background) діелектрична проникність.

Друдівський відгук характеризується Лоренціанівським резонансом, центрованим на нульовій частоті із шириною лінії γ , що характеризує коефіцієнт розсіювання носіїв, який, у свою чергу, дорівнює оберненому часу релаксації τ , щодо процесу розсіювання. Амплітуда діелектричного відгуку визначається плазмовою частотою ω_p , що визначається як (1.10).

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \quad (1.10)$$

,де N – густина заряду, а ε_0 – електрична стала.

Дійсна частина ε_D перетинає нульову точку на екраниованій плазмовій частоті $\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{\varepsilon_\infty}$. Будуючи частотну залежність оберненого діелектричного відгуку $1/\varepsilon_D$, також відомого як функцією діелектричних втрат, ми отримаємо пік, центрований на ω_{sp} .

Друдівський відгук також можна виразити через комплексну електропровідність матеріалу виразом (1.11).

$$\sigma_d = \frac{\sigma_{dc}}{1 - i\omega\tau} \quad (1.11)$$

$$\sigma_{dc} = \frac{Ne^2\tau}{m} \quad (1.12)$$

У виразі (1.11) параметр σ_{ds} дає значення dc (постійної) провідності матеріалу згідно моделі Друде і її можна виразити, як (1.12).

Спостережуваний відгук Друде змінюється залежно від значення коефіцієнту розсіювання і діапазону ТГц частот. Згідно з роботою [93], на рис. 1.4 продемонстровано очікувану частотну залежність діелектричної функції та комплексної провідності. Коли коефіцієнт розсіювання знаходиться всередині частотного діапазону зондуючого випромінювання (зображеного у верхньому ряду рис. 1.4) як дійсна, так і уявна частини відгуку є визначеними та дисперсними. У цьому випадку можна визначити обидва параметри Друдівської моделі – плазмову частоту та коефіцієнт розсіювання. Якщо маса носія відома, такий аналіз дозволяє визначити концентрацію носіїв заряду N із плазмової частоти та рухливість носіїв $\mu = e/m\gamma$ із коефіцієнту розсіювання γ .

Якщо ж коефіцієнт розсіювання значно перевищує частотний діапазон зондуючого ТГц випромінювання (нижній ряд на рис. 1.4), наведений аналіз дозволяє визначити лише dc провідність σ_{dc} . При цьому дійсна частина провідності обмежена, а уявна – зовсім незначна. Діелектрична ж функція є суттєво уявною із тривіальною частотною залежністю типу $1/\omega$. У цьому випадку неможливо незалежно визначити концентрацію носіїв заряду та коефіцієнт розсіювання. У багатьох експериментах із фотогенерованими носіями умови фотозбудження дозволяють оцінити концентрацію носіїв. Тоді ТГц дані дозволяють в рамках Друдівської моделі визначити рухливість носіїв заряду (чи коефіцієнт розсіювання, якщо ефективна маса носія відома).

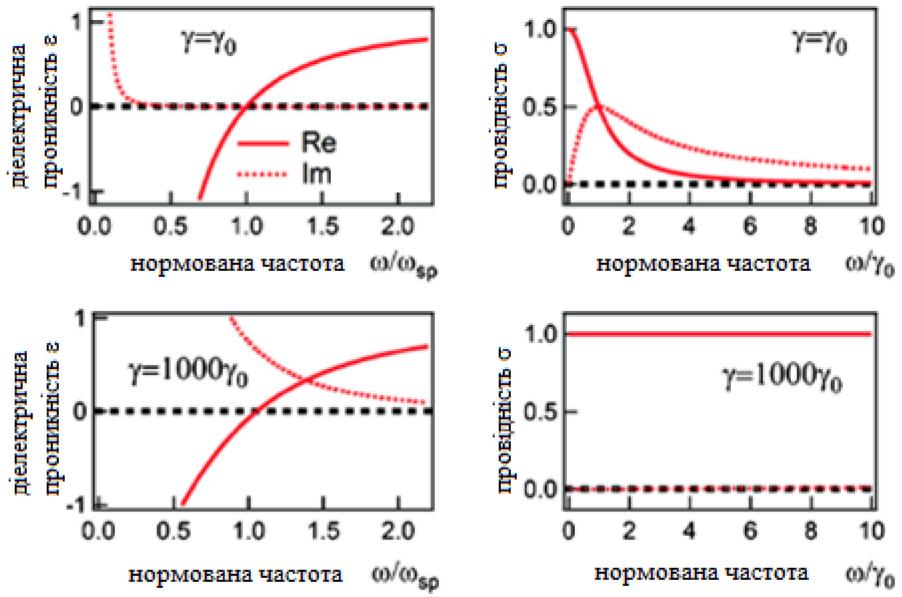


рис. 1.4 Відгук Друде для двох режимів коефіцієнту розсіювання відносно до частотного вікна зондуочого випромінювання.

На рис. 1.4 продемонстровано відгук Друде для двох режимів коефіцієнту розсіювання відносно до частотного вікна зондуочого випромінювання. Верхній ряд: комплексна діелектрична функція ϵ та електропровідність σ для відносно низького значення коефіцієнту розсіювання γ . Нижній ряд: те саме для дуже високого значення коефіцієнту розсіювання γ . Суцільні та пунктирні лінії відповідають дійсній та уявній частині функцій відгуку відповідно. γ_0 – одиниця частоти. Частотна вісь для електропровідності нормована на γ_0 , а для діелектричної функції – на екраниовану плазмову частоту ω_{sp} при ϵ_∞ , взятій рівній 1. [93].

Носії заряду у багатьох напівпровідниках виявляють характерні часи розсіювання ($\tau = 1/\gamma$) у декілька сотень фемтосекунд, що відповідає ширині Друдівського піку біля 1 ТГц. Такий відгук легко аналізується з використанням ТГц імпульсів, генерованими фотопровідними антенами чи кристалами ZnTe, що дозволяє визначити дійсну та уявну частину діелектричного відгуку у широкому спектральному діапазоні, більшому за 1 ТГц.

Таким чином, якщо модель Друде застосовна, ТГц спектроскопія може бути використана для одночасного визначення двох ключових параметрів, пов'язаних із електропровідністю – плазмової частоти та коефіцієнту розсіювання носіїв заряду. Значення рухливості носіїв заряду μ та концентрації носіїв заряду N знаходяться наступним кроком, якщо ефективна маса носія відома.

1.4.2. Осцилятор Лоренца

Додатково до відгуку вільних носіїв заряду, описаного вище, спостерігається також другий тип ТГц відгуку із резонансом при певній частоті. ТГц спектральний діапазон включає багато фундаментальних збуджень – обертання, коливання та низькоенергетичні електронні переходи в молекулах, колективні моди в конденсованій речовині, фонони, плазма, магнони, енергетичні щілини, пов'язані з надпровідністю [94], [95], внутрішньо екситоні переходи [96], [97]. Відгук із резонансом при певній частоті описує також ряд інших збуджень, зокрема відгук ефективного середовища [98], плазмонний відгук [99], відгук Друде - Сміта [100], відгук, пов'язаний з так званим дисперсним переносом [101].

Найпростіший опис відгуку із резонансом при певній частоті досягається в моделі осцилятора Лоренца із включенням коефіцієнту розсіювання. Це є прямим узагальненням моделі Друде, коли в рівняння (1.8) включається консервативна сила (restoring force). При цьому діелектрична функція описується виразом (1.13).

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{A}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (1.13)$$

,де A – амплітуда, ω – резонансна частота, а γ визначає ширину резонансу.

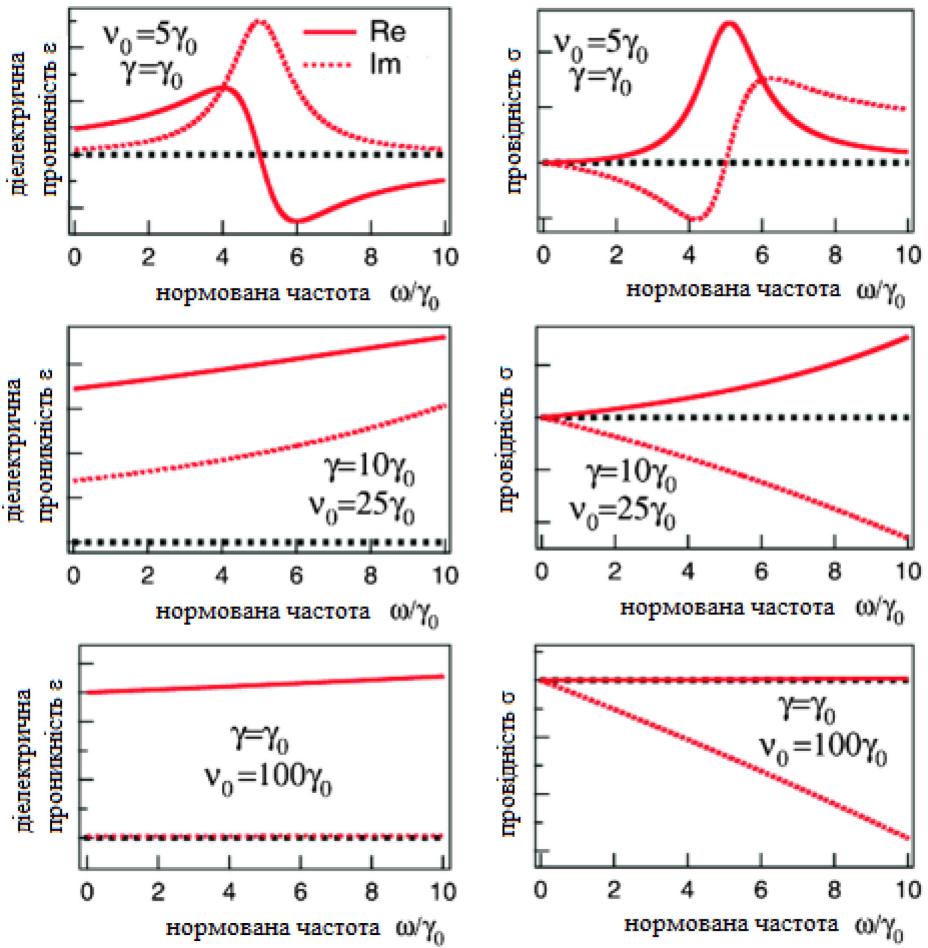


рис. 1.5 Резонансний відгук для різних ширин ліній та резонансних частот.

На рис. 1.5 продемонстрований відповідний відгук для різних значень параметрів. Резонансний відгук для різних ширин ліній та резонансних частот відносно до частотного вікна зондуючого випромінювання. Верхній ряд: комплексна діелектрична функція ε та електропровідність σ для повністю резонансного відгуку. Середній ряд: низькочастотний бік резонансу. Нижній ряд: повністю нерезонансний відгук. Суцільні (пунктирні) лінії відповідають дійсній (уявній) частині функцій відгуку. γ_0 – одиниця частоти. Частотні осі нормовано на γ_0 . Діелектричний відгук зсунуто на ε_∞ [93].

1.4.3. Порівняння зі звичайною кінетикою фотопровідності

ТГц спектроскопія накачування-зондування є потужною методикою вивчення переносу заряду як у однорідних, так і в неоднорідних матеріалах. Тому варто порівняти її зі звичайними вимірами кінетики фотопровідності (часопролітний, time-of-flight, метод) [102], [103], [104]. У цій методиці вимірюється перехідний струм, обумовлений прикладанням статичного електричного поля та короткого оптичного імпульсу. Коротко обговоримо загальні риси та відмінності згаданих двох методик.

У вимірах звичайної кінетики фотопровідності часова еволюція фотоіндукованого струму визначається двома факторами – густину рухомих носіїв заряду, створених фотозбудженням, та їх відгуком на прикладене статичне електричне поле. На рис 1.6 а) демонструється проста часова залежність перехідного струму. При цьому припускається, що відгук носіїв слідує моделі Друде із коефіцієнтом розсіювання γ_0 , а заселеність зони провідності електронами описується сходинковою функцією зі сходинкою в момент часу $t = 0$. Перехідний струм на рис. рис 1.6 а) розраховано згідно [105]. Струм зростає експоненціально зі сталою часу, що визначається коефіцієнтом розсіювання електронів. Як наслідок, часова еволюція струму залежна від типу фото - матеріалу, механізму переносу заряду та динамікою заселення енергетичних рівнів. Ускладнена часова залежність фотоструму спостерігається при наявності локалізації зарядів та стрибкового механізму їх переносу [106], [107], [104], екситонних ефектів [103].

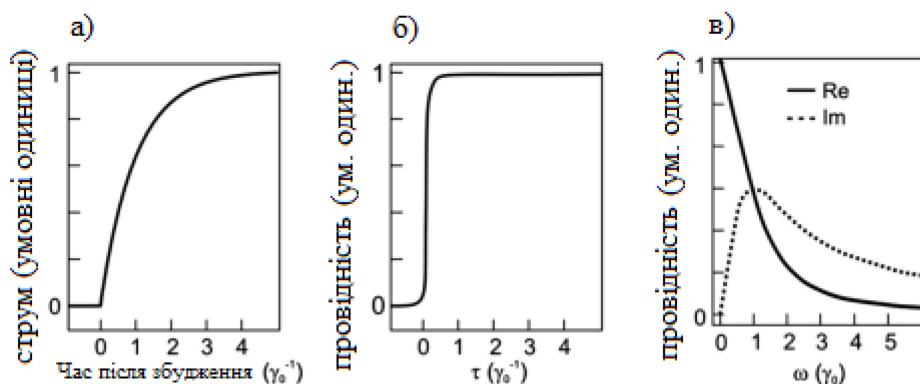


рис 1.6 Часова залежність сигналів

На рис 1.6 зображено часову залежність сигналів у випадку звичайної перехідної фотопровідності а) та б) THz-TDS (THz time-domain spectroscopy (TDS)) вимірюваних. Обидва – для Друдівського електронного газу, що збільшує свою густину в момент часу $t = 0$ сходинковим чином [93].

У типовому експерименті накачування-ТГц зондування оптичний імпульс накачки створює збудження зразка, що зондується пікосекундним ТГц імпульсом у момент часу τ після фотозбудження. У цьому випадку зондується часово-залежна провідність матеріалу з використанням перехідного електричного поля $E(t)$, а не статичного поля. Зазвичай використовується двовимірна реєстрація терагерцового зонduючого електричного поля у часи t і τ після фотозбудження. Зручніше подати ці виміри у вигляді часово - та частотно - залежності провідності $\sigma(\omega)$, тобто частотно-залежної провідності, що залежить параметрично від часу τ після фотозбудження. Якщо $\sigma(\omega, \tau)$ змінюється достатньо повільно з часом протягом ТГц зонduючого імпульсу (типово ~ 1 пс), можна визначити квазі - стаціонарну провідність $\sigma(\omega, \tau)$, що, як і на рис. 1.5, відбиває виключно діелектричний відгук матеріалу. Динаміка заселення, як правило, визначається незалежно із вимірюваними залежності від τ – верхній графік на рис 1.6 б). Це – одна із головних відмінностей між вимірюваними ТГц(THz) - TDS та звичайної фотопровідності. Для останньої як відгук фотозбудженого зразка, так і його часово - залежна заселеність рівнів проявляються у перехідному струмі залежно від часу після фотозбудження. Варто відзначити, що у загальному випадку, коли $\sigma(\omega, \tau)$ змінюється за часи, коротші довжини терагерцового імпульсу, таке просте розділення внесків неможливе і часова еволюція ТГц полів може бути досить комплексною [108], [105], [109].

Імпульсний характер терагерцового електричного поля у вимірах ТГц(THz) - TDS також визначає розмір області, в якій зондується

електропровідність. Наприклад, спрощена оцінка термічної швидкості електрона при кімнатній температурі ($\sim 10^5$ м/с) означає, що протягом тривалості терагерцового циклу в 1 пс рух зарядів зондується лише в області $<10^5$ м/с $\times 10^{-12}$ с = 10^{-7} м = 100 нм. Завдяки короткому часу та малій просторовій області, в яких визначається ТГц провідність, вона виявляється слабо чутливою до дефектів, що заважають рухові носіїв на великих відстанях. Як наслідок, рухливість носіїв, знайдена із ТГц вимірювань, зазвичай визначають верхню межу ефективності переносу заряду [110].

1.4.4. Обмеження моделі Друде

Хоча модель Друде в багатьох випадках задовільно описує частотно - залежну провідність, повідомлялося про декілька конкретних випадків, коли електронний відгук на осцилююче поле вимагає удосконалення моделі. Наприклад, провідність легованого кремнію n - i p - типу при малих концентраціях заряду виявляє відхилення від відгуку Друде у ТГц спектральному діапазоні. Навпаки, експериментальні дані добре описуються рамками моделі Девідсона-Кола [111], [112] формулою (1.14).

$$\sigma_d = \frac{\sigma_{dc}}{(1-i\omega\tau)^\beta} \quad (1.14)$$

У формулі (1.14) параметр $\beta \neq 1$ описує відхилення від поведінки в рамках моделі Друде і може бути розглянуто, як міра відхилення від відгуку носіїв, що описуються одним часом розсіювання рис 1.7. Для малих концентрацій заряду експериментальні дані можна описати виразом (1.14) з $\beta \approx 0,8$. Лише зі зростанням концентрації до 10^{17} см⁻³ спостерігалось повернення до поведінки Друде із $\beta = 1$.

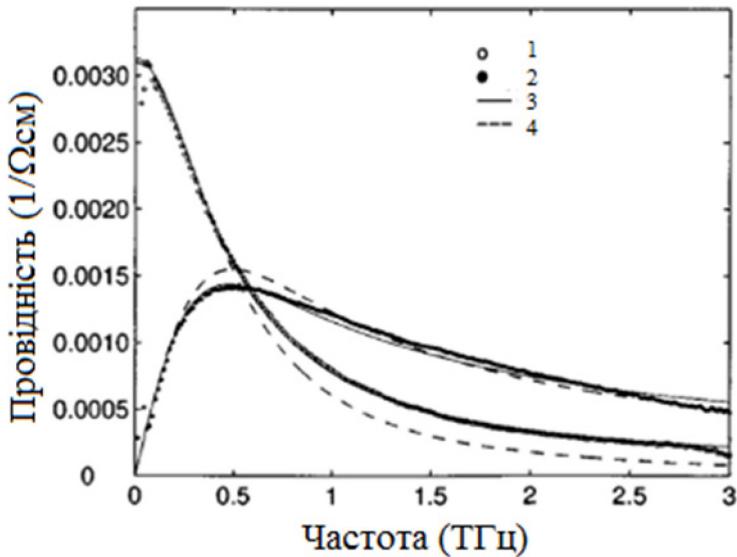


рис 1.7 Дійсна та уявна частини експериментально вимірюної провідності пластини Si n-типу

На рис 1.7 дійсна та уявна частини експериментально вимірюної провідності пластини Si n - типу (точки) разом із апроксимаціями в моделі Девідсона - Кола (суцільні лінії) та моделі Друде (пунктир) [113].

Інший приклад, коли модель Друде використовується з обережністю, пов'язаний із дуже високими концентраціями носіїв. У цьому випадку процесами розсіювання між електронами та дірками вже не можна нехтувати. Як наслідок, час розсіювання й, відповідно, рухливість зменшуються зі зростанням концентрації носіїв. Цей ефект найбільш виражений в матеріалах з невеликим значенням дійсної частини діелектричної проникності ϵ_1 , оскільки вільні носії при цьому менш екрануються один від одного. Наприклад, в кремнії (мала ϵ_1) стократне збільшення концентрації носіїв від 10^{21} до 10^{23} м^{-3} зменшує час розсіювання приблизно на ту саму величину. Навпаки, в діоксиді титану (велика ϵ_1) подібне збільшення концентрації майже не впливає на розсіювання [114].

Нарешті, застосовність моделі Друде залежить від сили електрон - фононної взаємодії. У наближенні слабкої взаємодії електрони, маючи ефективну масу, розсіюються із поглинанням чи випроміненням фононів.

Коли електрон - фононна взаємодія сильнішає, слід включити у розгляд локальну деформацію гратки навколо зарядженого носія заряду. Навпаки, наближення вільних носіїв заряду передбачає наявність жорсткої кристалічної гратки. В реальній ситуації електричне поле, створюване носієм заряду, зміщує іоны гратки із вузлів, створюючи поляризаційне поле в околиці вузла. Носій заряду та деформація гратки формують квазічастинку полярон. Сила зв'язку характеризується константою Фрьоліховської взаємодії α , що характеризує енергію електрон - фононної взаємодії. Потенціальна яма, створена поляризаційним полем, заважає рухові полярону, оскільки він має «тягнути» поле за собою. Це збільшує ефективну масу носія (масу полярона). Для достатньо слабкого зв'язку ($\alpha \ll 6$), хвильова функція носія залишається протяжною, зв'язок дещо збільшує полярону масу, залишаючи прийнятними Друде - подібні транспортні властивості носія, як показано, наприклад, у вимірах ТГц(THz)-TDS на сапфірі [115]. При $\alpha \gg 6$ потенціальна яма достатньо глибока, щоб локалізувати хвильову функцію носія, тобто заряд захоплюється у ямі. У цьому наближенні перенос заряду відбувається за рахунок тунелювання чи перестрибування носія, а електропровідність не описується рамками моделі Друде.

Таким чином, перенос заряду може бути описано двома ідеалізованими випадками – когерентним, зонеподібним переносом в делокалізовані стани та некогерентним стрибковим переносом з одного локалізованого стану в інший. Ці механізми перенося відрізняються температурними залежностями рухливості носіїв. Оскільки рухливість термічно активується у стрибковій провідності, вона зростає з температурою. Навпаки, рухливість зазвичай зменшується зі зростанням температури при зонеподільному переносі, враховуючи збільшення розсіювання носія на фононах при зростанні температури.

1.5. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Актуальність теми дослідження дисертаційної роботи тим, що

а) Використання тонких шарів високомолекулярних сполук в перспективі дасть змогу покращити електричні характеристики та розширити сферу застосування твердотільних пристройів. Тонкі покриття водночас можуть слугувати захистом для різноманітних сенсорних елементів та сонячних батарей. Також композити на основі полімерних матриць та нанорозмірного наповнювача широко вивчаються через їх здатність значно змінювати свої електричні та діелектричні властивості залежно від морфології, мікроструктури, розміру, рівномірності розподілу та інших властивостей включень.

б) Розробка сенсорних пристройів, які дозволяють вимірювати, контролювати і керувати різними фізичними величинами, потребує пошуку та дослідження функціональних матеріалів, властивості яких змінюються при дії температури, світла, електричного та магнітного полів та ін. До таких перспективних матеріалів відносяться сонохімічно функціоналізовані кремнієві структури.

в) Інтенсивно розробляються нові типи фотодетекторів на міжзонних переходах в низьковимірних гетеро-структуратах кремнію і германію. Такі пристрой можуть застосовуватися в волоконно - оптичних лініях зв'язку і системах спостереження. З урахуванням вимог швидкодії та чутливості.

Метою роботи є встановлення механізмів структурної модифікації та викликаних нею змін оптоелектричних параметрів в кремнієвих гетеро – наноструктурах.

Для досягнення поставленої мети було визначено такі завдання:

1) Дослідження структур в яких створювався контролюваний влив на відстань розділення зарядів, вигину приповерхневих зон, рівні пасток і рівні рекомбінацій. Такий влив був досягнений надточним вирощуванням Ge КТ. Ці ефекти добре видно на кінетиках SPV.

2) Аналіз поверхонь Si, модифікованих тонкими шарами. Зокрема надтонкі плівки золота з плазмонними ефектами, що реєструються ТГц провідністю.

3) Створення сенсорних елементів на основі Si з епітаксійним шаром ZnO.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ЗАГАСАННЯ ПОВЕРХНЕВОЇ ФОТО - Е.Р.С. МЕТОДОМ ВИМІрюВАЛЬНОГО КОНДЕНСАТОРА.

2.1.1. Загальний опис методу дослідження поверхневої фото - е.р.с. конденсаторним методом.

Природа явища генерації основної складової фото-е.р.с описана в роботі [116] полягає в наступному. При освітленні напівпровідникової структури світлом з енергією фотонів, що перевищує ширину забороненої зони, або достатньою для іонізації дефектних рівнів, відбувається генерація рухливих нерівноважних електронів та дірок. Під дією електрических полів областей просторового заряду, які існують на поверхнях напівпровідникової структури та на гетеропереходах, відбувається просторове розділення фото - генерованих електронів та дірок. Цей процес схематично зображеній на рис 2.1.

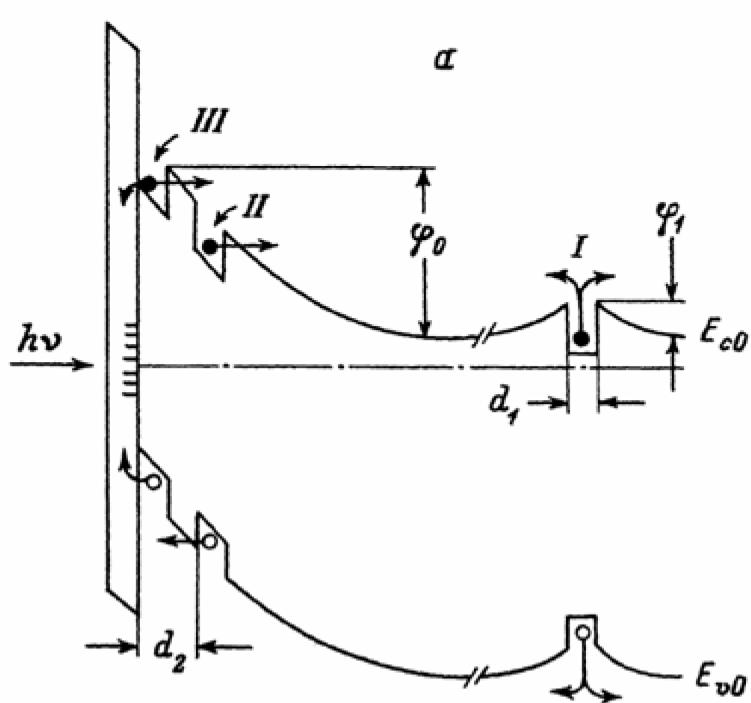


рис 2.1 Схематичне зображення формування поверхневої foto-e.p.c. за рахунок просторового розділення foto - генерованих носіїв заряду [116]

В результаті виникає зміна потенціалу освітленої поверхні напівпровідникової структури, яку називають поверхневою foto - e.p.c., більш відомої в світовій літературі як **surface photovoltage** (SPV). За відсутності фотохімічної активності викликана освітленням зміна потенціалу поверхні дорівнює зміні поверхневої роботи виходу [117] Для забезпечення мінімального впливу на досліджувані структури найбільш широкого використання здобули безконтактні методики вимірювання поверхневої foto - e.p.c. В методі Кельвіна [118],[119] відносна зміна робот виходу і, відповідно, поверхнева foto - e.p.c. при сталому освітленні визначається шляхом вимірювання контактної різниці потенціалів між вібруючим електродом та напівпровідником, як це зображено на рис. 2.2.

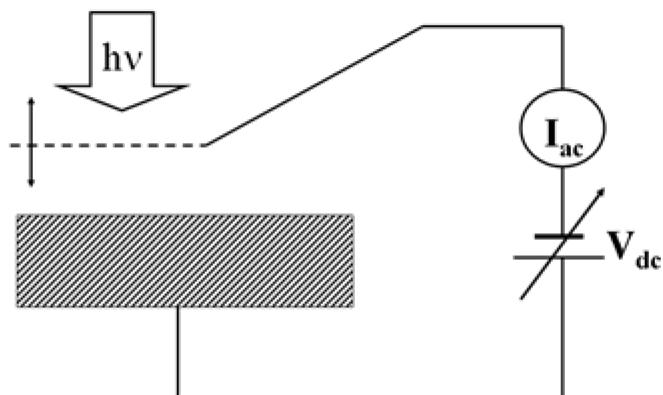


рис. 2.2 Метод Кельвіна вимірювання поверхневої foto - e.p.c.

В конденсаторному методі прозорий для світла провідний електрод і досліджувана напівпровідникова структура разом з тонкою діелектричною пластиною між ними утворюють фіксований плоский конденсатор рис. 2.3.

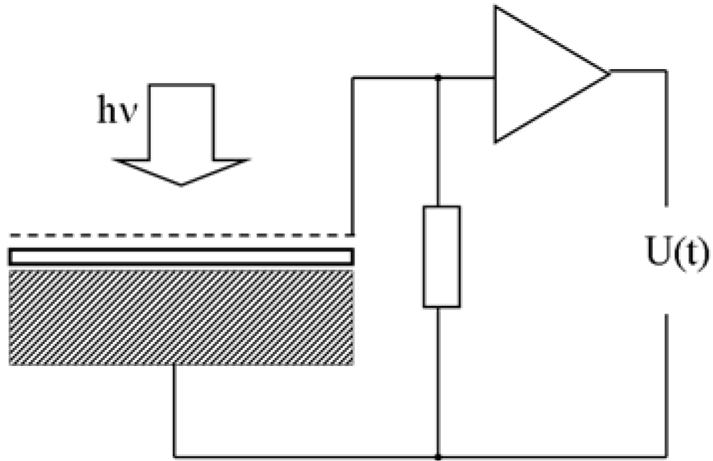


рис. 2.3 Конденсаторний метод вимірювання поверхневої фото - е.р.с.

В роботі [120] викладно наступні принципи вимірювання поверхневої фото-е.р.с. Викликана модульованим світлом зміна поверхневого потенціалу напівпровідникової структури викликає зміну заряду на напівпрозорій для світла обкладці конденсатора і, відповідно, появу фотоструму через опір навантаження, ввімкнений між обкладками конденсатора. Величина фотоструму прямо пропорційна до величини поверхневої фото - е.р.с. Поверхневу фото - е.р.с., яку вимірюють конденсаторним методом, часто називають конденсаторною фото - е.р.с. Очевидно, що викликані освітленням швидкі процеси перезарядки на поверхнях або на границях поділу в напівпровідникових структурах, повинні супроводжуватись швидкими змінами поверхневої фото - е.р.с. Важливо відмітити, що використання саме конденсаторного методу вимірювання поверхневої фото - е.р.с. дозволяє достатньо просто реалізувати вимірювання часових залежностей поверхневої фото-е.р.с. в широкому інтервалі часів релаксації [121].

Основні характеристики, які отримуються конденсаторним методом можна поділити на статичні і кінетичні. Статичні отримуються при незмінному світовому потоці, промодульованому періодично з низькою частотою. До результатів, отриманих статичними методами, можна віднести спектральні залежності фото - е.р.с., температурні залежності фото-е.р.с., та

інші [122]. В той же час кінетичні характеристики визначаються при високочастотній або імпульсній модуляції світлового потоку. Прикладами результатів, отриманих кінетичними методами, можуть слугувати часові залежності величини фото - е.р.с. при збудженні короткими імпульсами світла та дослідження зсуву фаз між синусоїдальним сигналом фото - е.р.с. відносно світлового потоку, інтенсивність якого змінюється за синусоїдальним законом [123].

Типову схему вимірювальної комірки, яка також використовувалась в даній роботі, наведено на рис. 2.4. В процесі вимірювання генеруюче надлишкові носії заряду світло послідовно проходить через товсту плоско - паралельну кварцову пластину 1), прозорий провідний електрод 2), прозорий діелектрик 4) і поглинається в при поверхневому шарі напівпровідника 3), формуючи поверхневу фото-е.р.с. за рахунок просторового розділення фото - генерованих електронів і дірок. Необхідна жорсткість вимірювального конденсатору забезпечується притисканням до тильної сторони зразка 3) плоско - паралельної металічної пластини 5), яка також створює електричний контакт зі зразком і сприяє підтримуванню незмінною температуру зразка під час вимірювання. Зміна в часі поверхнева фото - е.р.с. викликає струм перезарядки вимірювального конденсатора, який протікає через високоомний резистор навантаження 6), приєднаний між притискним контактом 5) і прозорим електродом 2). Падіння напруги на резисторі 6), яке буде пропорційним до значення поверхневої фото - е.р.с., вимірювалось з використанням широкосмугового підсилювача з високим вхідним імпедансом.

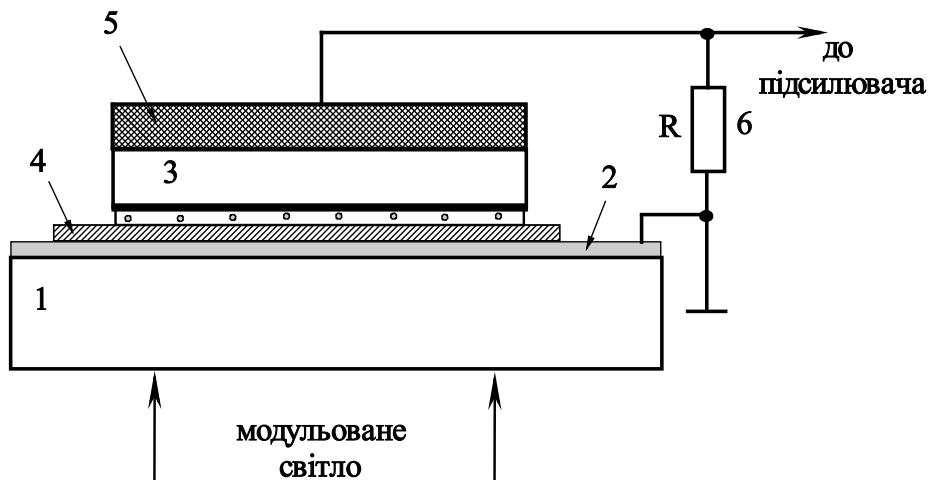


рис. 2.4 Схема комірки для вимірювання поверхневої фото-е.р.с.
конденсаторним методом

1) кварцове скло; 2) прозорий електрод; 3) зразок; 4) прозорий діелектрик; 5)
притискний контакт; 6) високоомний резистор

2.1.2. Експериментальна методика вимірювання кінетики загасання поверхневої фото-е.р.с. конденсаторним методом.

В даній роботі проводились вимірювання кінетики загасання фото-е.р.с. в широкому діапазоні характеристичних часів релаксації з метою з'ясування поведінки нерівноважних носіїв заряду на поверхні або на границях поділу в напівпровідниковых структурах.

Блок - схему експериментальної установки, яку використовували в роботі, наведено на рис. 2.5.

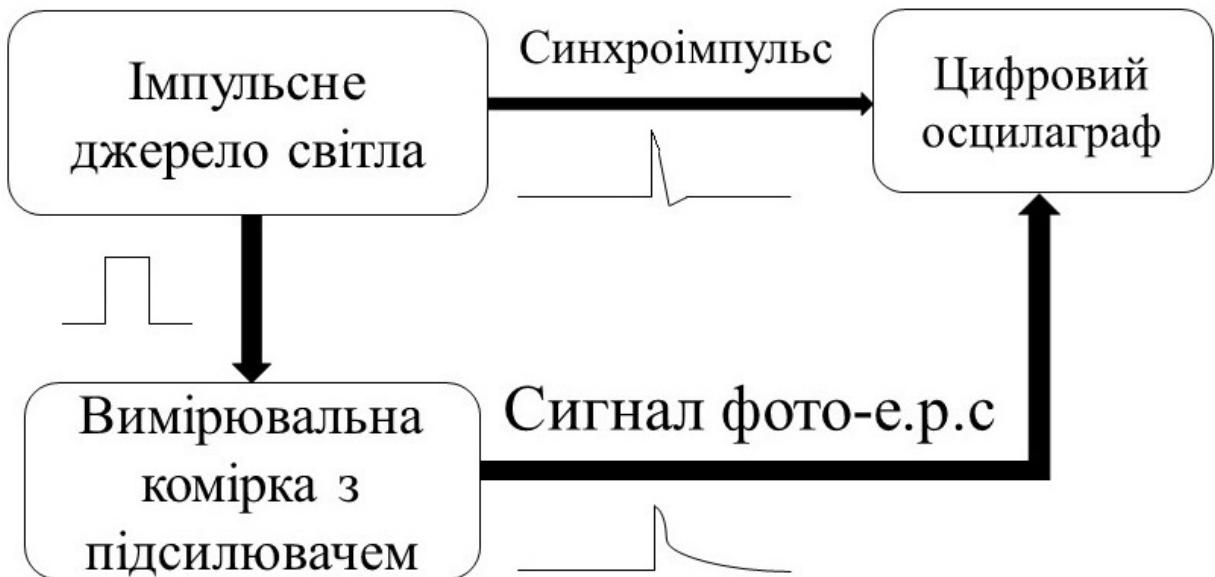


рис. 2.5 Блок - схема експериментальної установки для вимірювання та аналізу кінетичних властивостей фото - е.р.с. в широкому частотному діапазоні.

Підсилений сигнал поверхневої фото - е.р.с. реєстрували широкосмуговим цифровим осцилографом фірми Hameg, моделі НМО1022 (смуга пропускання 100 МГц), синхронізованим від імпульсного джерела світла. Використання такого осцилографа в режимі багаторазового усереднення (3200 разів) дозволяло суттєво зменшити випадкову похибку вимірювання значення величини сигналу поверхневої foto - e.r.c.

Для збудження поверхневої foto - e.r.c. у досліджуваних зразках використовували імпульсні джерела, для яких можна було в широких межах змінювати світлову потужність та тривалість імпульсу світла. В якості імпульсних джерел світла використовували напівпровідникові світло - випромінюючі діоди з піковими довжинами хвиль випромінюваного світла $\lambda = 365 - 630$ нм, варійованою оптичною потужністю $P = 1 - 100$ мВт та фронтами наростання і спаду світлових імпульсів $\tau_r, \tau_f \approx 50$ нс. В якості високо - колімованих імпульсних джерел світла використовували напівпровідникові лазерні діоди з $\lambda = 405$ нм та 630 нм, оптичною

потужністю $P = 100$ мВт та фронтами наростання і спаду світлових імпульсів τ_r , $\tau_f \approx 5$ нс. Для живлення світлодіодів та лазерних діодів використовували генератор прямокутних електричних імпульсів Г5 - 54. В якості імпульсного (тривалість імпульсу ≈ 10 нс) ультрафіолетового ($\lambda = 337$ нм) джерела світла використовували азотний лазер ЛГИ - 21.

Для надійної реєстрації кривих загасання в широкому динамічному діапазоні величин сигналу поверхневої фото - е.р.с. потрібно було забезпечити ефективне екрانування вимірювальної схеми від електромагнітних перешкод, створюваних різноманітними промисловими та побутовим пристроями. Для цього вимірювальна комірка, підсилювач сигналу фото - е.р.с. та джерело живлення, яке складалось з батареї гальванічних елементів, розміщували всередині товстостінного дюралюмінієвого корпусу. Корпус і вимірювальні прилади заземлювались на “сигнальну землю”. Це дало змогу отримати стабільну осцилограму.

Комірка для вимірювання поверхневої фото-е.р.с. мала типову конструкцію, таку як наведено [рис. 2.4](#). Вимірювальний конденсатор був жорстко закріплений на масивній кришці дюралюмінієвого екраниуючого корпусу. Для входу світлового потоку в кришці екраниуючого корпусу було створено квадратний отвір зі стороною 10 мм. Кварцове скло 1) товщиною 3 мм, прозоре в досліджуваному спектральному діапазоні ($\lambda \approx 400 \div 1000$ нм), розміщувалось симетрично відносно отвору. Прозорий електрод 2) було нанесено у вигляді тонкої ($d \approx 200$ нм) плівки FTO (оксид SnO_2 легований фтором F), безпосередньо на внутрішню поверхню кварцевого скла 1). Питомий опір плівки дорівнював $\rho \approx 2,2 \times 10^{-4}$ Ом \times см, а її оптичне пропускання складало 80 % для $\lambda \approx 400 \div 1000$ нм. Рішенням, що забезпечить краще екраниування є прозорий електрод 2) заземляється провідником з алюмінієвої фольги на екраниуючий корпус.

В якості прозорого діелектрика 4) в роботі використовували тонку слюдяну пластинку ($d \approx 40$ мкм). В діапазоні $\lambda \approx 400 \div 1000$ нм вона пропускала 90% падаючого світла. Пластинку виготовляли методом розщеплення конденсаторної слюди типу мусковіт. Перед використанням її хімічно обробляли в киплячій суміші H_2SO_4 та H_2O_2 для видалення з поверхні органічних забруднень.

Досліджуваний зразок 3), орієнтований робочою поверхнею до слюди 4), та плоский металічний електрод 5), розміщений на тильній стороні зразка, притискалися до скла 1) за допомогою спеціально сконструйованого діелектричного кріплення (скло, фторопласт). Силу притискання можна було регулювати в межах 0,5 – 1 Н за допомогою спеціальної пружини. Використовувались два різних типи електрода 5): тип А, тип Б. Електрод типу А представляв собою алюмінієву пластинку площею 141 mm^2 ($7,2 \times 19,6$ мм), з тильної сторони якої для ізоляції приєднані з використанням двосторонньої клейкої стрічки два скляні пластинки товщиною 3 мм. Алюмінієва пластина електрода типу А була вирізана з пластиини від накопичувача типу жорсткого магнітного диску, що забезпечувало майже ідеально плоску поверхню. Електрод типу Б – мідна фольга площею $96,2\text{ mm}^2$ ($6,5 \times 14,8$ мм) на текстолітовій пластині товщиною 10 мм, покрита провідним графітовим лаком. Покриття мідного електрода було нанесене задля покращення омічного контакту з кремнієвою пластиною. Отримане графітове покриття мало матовий чорний колір, що в свою чергу зменшувало відбивання світла, яке б створювало паразитне освітлення зразка. До кожного з електродів приєднані методом пайки тонкі багатожильні провідники в тефлоновій ізоляції.

Виготовлений в роботі і описаний вище вимірювальний конденсатор має дуже малу електричну ємність в залежності від використованої обкладинки та форми зразка і дуже малий вихідний сигнал (одиниці / десятки

мілівольт). Тому для вимірювання і обробки неспотвореного сигналу поверхневої фото - е.р.с. з такими параметрами резистор 6) вибиралася з надвисоким опором (не менше 6,8 ГОм). Для підсилення сигналу з такого резистора була розроблена схема спеціального підсилювача з полосою пропускання до кількох десятків МГц. Схема підсилювача наведена нарис 2.6. На схемі через R1 позначено опір навантаження 6) вимірювального конденсатора.

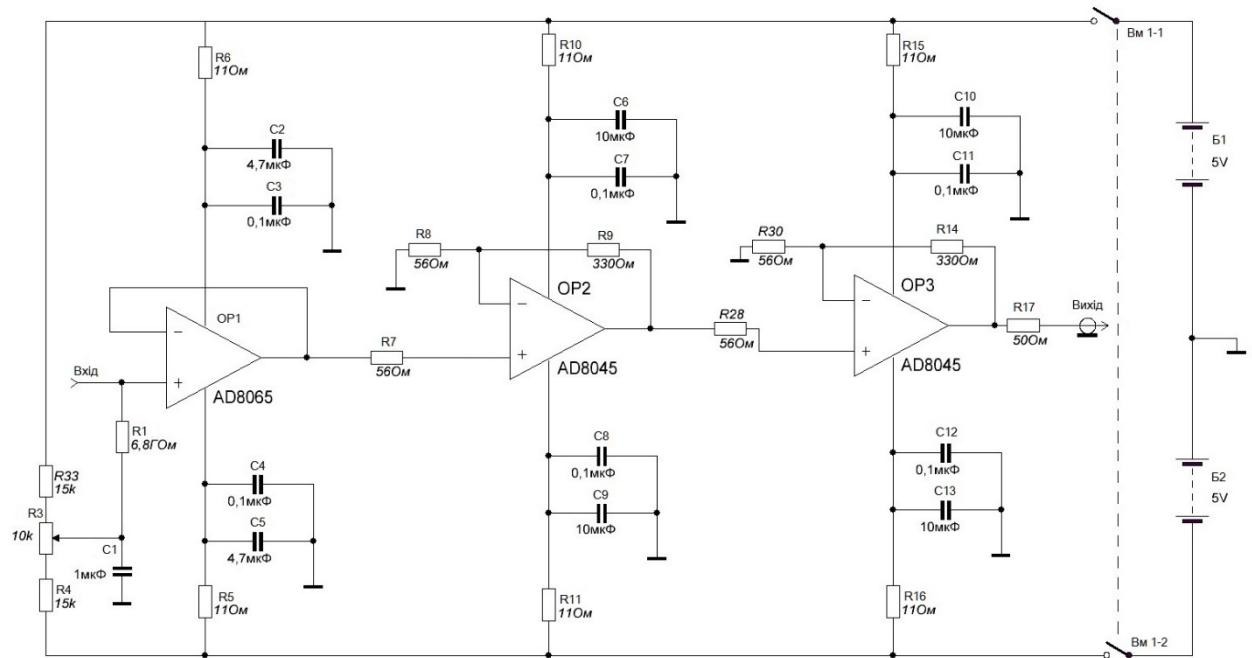


рис 2.6 Схема підсилювача для вимірювання поверхневої фото-е.р.с.

Схема підсилювача наведеного на рис 2.6 реалізована на інтегральних операційних підсилювачах виробництва фірми Analog Devices. Приведені нижче параметри компонентів рис. 2.7, рис. 2.8, рис. 2.10 взяті з офіційної документації на сайті Analog Devices inc [124]

Для первого каскаду підсилення використаний операційний підсилювач AD 8065. Його особливості: максимальна частота в режимі одиничного підсилення 145 МГц, швидкість зміни вихідного сигналу 180 В / мкс, низька напруга зміщення 1,5 мВ, наднизький рівень шуму, дуже високий вхідний опір 1000 ГОм та мала вхідна ємність 2,1 пФ, малий вхідний

струм зміщення 20 пА (типове значення, максимальне до 125 пА), час встановлення з точністю 0,1 % 55 нс. Також мала споживана потужність (6,4 мА в діапазоні напруги живлення 5 – 24 В).

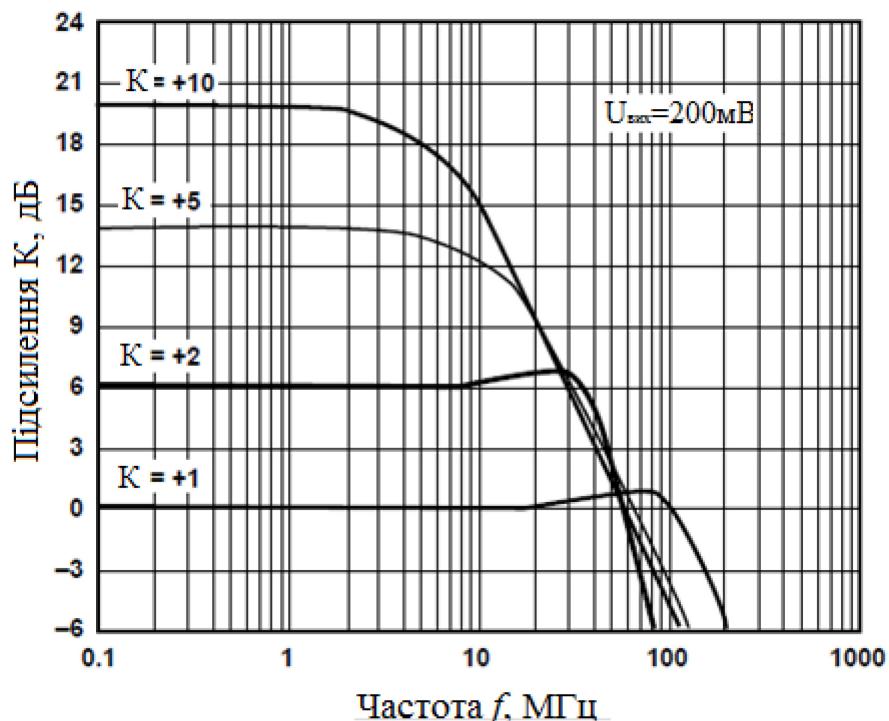


рис. 2.7 Частотні характеристики AD 8065 для різних коефіцієнтів підсилення. Варіант $K=+1$ відповідає включенню по схемі неінвертуючого повторювача [124].

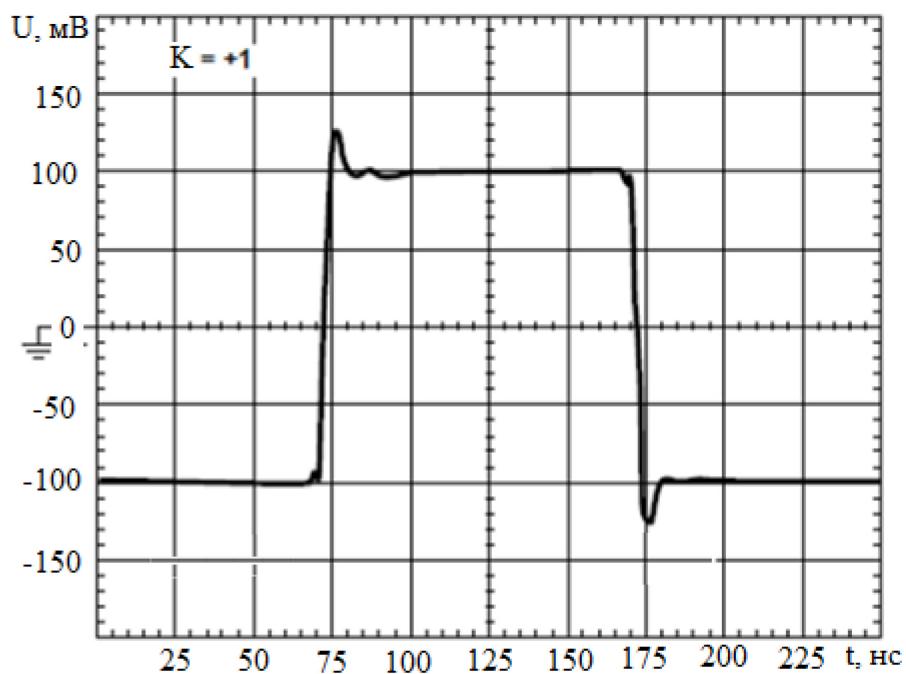


рис. 2.8 Перехідна характеристика AD 8065 в схемі неінвертуючого повторювача для малого ступінчастого сигналу [124].

При випробуванні каскаду на макетній платі було встановлено значний вплив струмів розтікання по платі, що призвело до зниження вхідного опору каскаду до десятків МОм з одночасною нестабільністю зміщення «нуля». Вказаний недолік усунуто шляхом виконанням вхідного контакту мікросхеми без контакту з платою. Для монтажу вхідного провідника та резистора навантаження 6) рис 2.6 вимірювального конденсатора використана опора зі скляної пластини-ізолятора, що зображене на рис. 2.9 . Таке рішення забезпечило досягнення вхідного опору 6,8 ГОм.

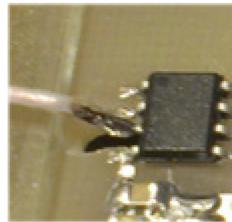


рис. 2.9 Монтаж вхідного провідника першого каскаду

Для другого і третього каскадів підсилення використані операційні підсилювачі AD 8045. Їх особливості: смуга пропускання 1000 МГц, швидкість зміни вихідного сигналу 1350 В / мкс, низька напруга зміщення (200 мкВ), вхідний струм зміщення 20 пА (типове значення, максимальне до 125 пА), низький рівень шуму, вхідний опір (3,6 МОм, 1,3 пФ), час встановлення з точністю 0,1 % 7,5 нс. Мала споживана потужність (15 мА в діапазоні напруги живлення 3,3 - 12 В).

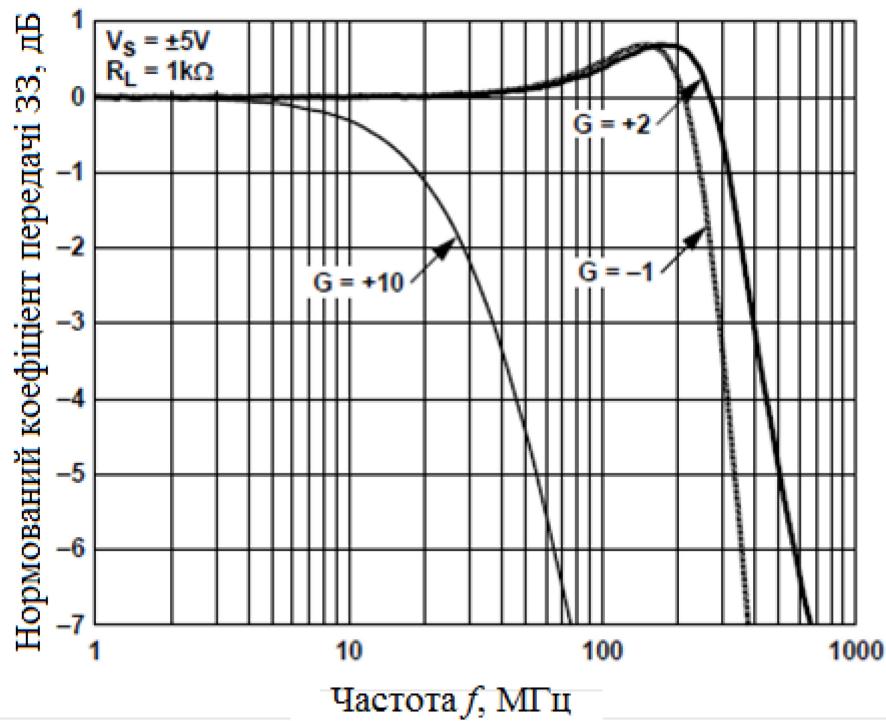


рис. 2.10 Частотні характеристики AD 8045 для різних коефіцієнтів підсилення при замкнутої петлі зворотнього зв'язку (33). Варіант $K = + 2$ відповідає включенню по схемі неінвертуючого підсилювача

Другий та третій каскади виконані по схемі неінвертуючого підсилювача (коефіцієнт підсилення одного каскаду $K = 6,9$ разів). АЧХ при такому включенні лінійна приблизно до 50 МГц. Для збереження такої смуги пропускання і збільшення коефіцієнту підсилення використано два послідовних каскади, для яких загальний коефіцієнт підсилення дорівнював $K = 47$ разів.

Підсилювач сигналу фото - е.р.с. змонтований на спеціально спроектованій односторонній друкованій платі наведено на рис. 2.11.

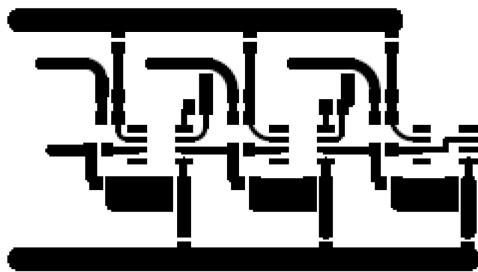


рис. 2.11 Топологія друкованої плати підсилювача сигналу поверхневої foto-e.p.c.

Використання малогабаритних SMD резисторів і конденсаторів зменшило вплив паразитних ємностей та індуктивностей і дозволило реалізувати швидкісні характеристики використаних мікросхем. Блокуючі конденсатори розміщені на відстані не більше 6 мм від виводів мікросхем. Нижня сторона плати – «земля». Для усунення шунтувочого впливу ємностей між сигнальними доріжками на землю, фольга під цими доріжками видалена.

Використані мікросхеми характеризуються дуже малим коефіцієнтом шуму, тому основний вклад в шумовий вихідний сигнал вносить Джонсонівський шум резистора навантаження 6) вимірювального конденсатора рис. 2.4 на вході першого каскаду (номінал 6,8 ГОм).

Низьке значення струму споживання підсилювача (без сигналу – 7 мА) дозволило використати батарейне живлення. Вся схема разом з елементами живлення розміщена в дюралюмінієвому корпусі, що дало можливість значно знизити вплив електромагнітних перешкод на її роботу. Додатковий ефект від відносно масивного металевого корпусу комірки – демпфування температурних змін повітря в приміщенні лабораторії. Це дає змогу зберегти налаштування нуля на виході підсилювача на протязі десятків хвилин.

Для аналізу передачі сигналу поверхневої foto-e.p.c. з вимірювальної комірки на вхід реєструючого осцилографа розглянемо еквівалентну

електричну схему вимірювальної комірки з підсилювачем зображену на рис. 2.12.

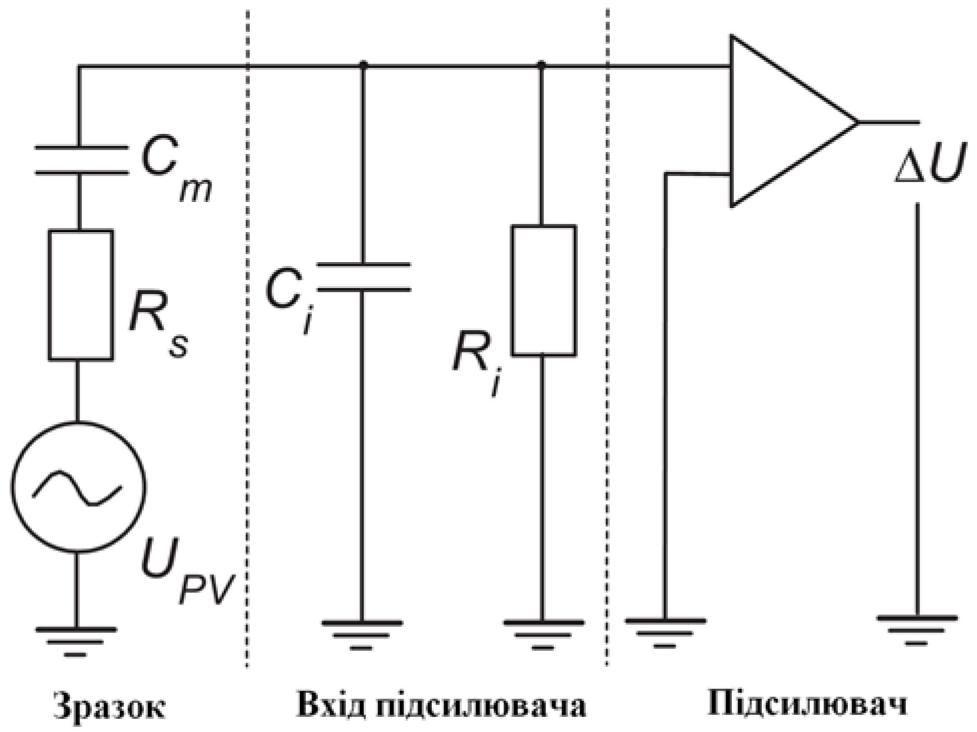


рис. 2.12 Еквівалентна електрична схема вимірювальної комірки з підсилювачем.

На даній схемі сигнал поверхневої фото-е.р.с. U_{pv} зображене як джерело змінної напруги. Через R_s та C_m позначено омічний опір зразка та ємність вимірювального конденсатора, відповідно. Величина R_s залежить від питомого опору та геометричних розмірів зразка. Величина C_m визначається товщиною слюдяної прокладки у вимірювальному конденсаторі та площею поверхні зразка.

Через C_i позначено паралельно з'єднані ємність вхідного каскаду підсилювача та паразитну ємність монтажу. Завдяки ретельному монтажу схеми та вимірювальної комірки паразитною ємністю можна знехтувати і покласти $C_i \approx 2,1 \text{ пФ}$ (ємність вхідного каскаду підсилювача згідно з документацією Analog Devices inc [124]). Через R_i позначено величину паралельно з'єднаних опору вхідного каскаду підсилювача та опору навантаження вимірювальної конденсаторної комірки. Для використаного

нами підсилювача можна покласти $R_i \approx 6$ Гом, оскільки опір вхідного каскаду підсилювача (типове значення ≥ 1000 Гом згідно з документацією Analog Devices inc [124]) набагато перевищує величину опору навантаження вимірювального конденсатора. З точки зору передачі сигналу поверхневої фото - е.р.с. не ідеальність використаного підсилювача зумовлена саме величинами C_i та R_i , які ми і додали на вхід ідеального підсилювача на еквівалентній схемі.

Вводячи позначення k для коефіцієнту підсилення підсилювача, з аналізу еквівалентної схеми отримаємо вираз для розрахунку змінної напруги ΔU , яка реєструється осцилографом на виході підсилювача при заданій величині U_{pv} сигналу поверхневої фото-е.р.с. у зразку, як функцію частоти модуляції світла можна описати формулою (2.1)

$$\Delta U = \kappa \frac{\omega C_m R_i}{\omega C_m R_s + \omega C_i R_i + \omega C_m R_i + i(\omega^2 C_i C_m R_i R_s - 1)} U_{pv} \quad (2.1)$$

де i - уявна одиниця, $\omega = 2\pi f$.

На рис. 2.13 наведено частотну залежність модуля коефіцієнту передачі вимірювальної схеми $K = \Delta U / U_{pv}$, розраховану за виразом (2.1). Було використано типові для досліджуваних в роботі зразків, геометрії вимірювальної комірки та параметрів підсилювача значення $R_s = 1,2$ Ом, $C_m = 50$ пФ, $C_i = 2,1$ пФ, $R_i = 6$ Гом, $k = 47$ разів. При розрахунках K частотна залежність к коефіцієнту підсилення підсилювача не враховувалась, оскільки верхня робоча частота підсилювача (≈ 35 МГц згідно з документацією Analog Devices inc [124]) майже на порядок величини перевищує частоту f_b (див. нижче).

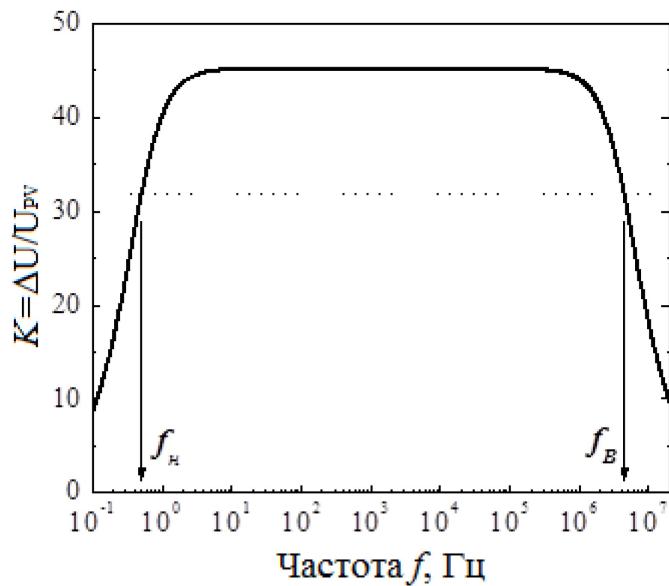


рис. 2.13 Розрахована частотна залежність модуля коефіцієнту передачі вимірювальної схеми.

Позначимо через f_H та f_B частоти, на яких модуль коефіцієнту передачі вимірювальної схеми спадає до величини, що складає 0,707 від максимального на незмінній горизонтальній ділянці. Проаналізуємо найпростіший випадок, коли сигнал поверхневої фото - е.р.с. описується спадаючою експонентою, що можна виразити формулою (2.2).

$$U_{PV}(t) = U_{PV} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.2)$$

де τ - стала часу.

Тоді, скориставшись теорією проходження електричних сигналів крізь пасивні чотириполюсники, можна оцінити найменше τ_{min} та найбільше τ_{max} значення сталох часу, в діапазоні яких можна знехтувати спотворенням форми сигналу поверхневої фото - е.р.с. при проходженні від зразка до виходу підсилювача вирази (2.3) та (2.4) відповідно.

$$\tau_{max} \leq \frac{10}{2\pi f_H} \approx 3c \quad (2.3)$$

$$\tau_{min} \geq \frac{10}{2\pi f_B} \approx 360\text{нс} \quad (2.4)$$

Для всіх експериментальних зразків, в яких проводились дослідження поверхневої фото - е.р.с. в даній роботі, значення сталих часу $\tau_{\text{процесу}}$ задовольняли умовам нерівності (2.5). Таким чином, ми вважали, що спотворення форми сигналу поверхневої фото-е.р.с. за рахунок використаної методики реєстрації можна не приймати до уваги.

$$\tau_{\min} \ll \tau_{\text{процесу}} \ll \tau_{\max} \quad (2.5)$$

Типові амплітудні значення сигналів поверхневої фото - е.р.с., які вимірювались в даній роботі, припадали на діапазон від сотень міковольт до десятків мілівольт. Тому основним джерелом випадкових похибок при реєстрації сигналів поверхневої фото - е.р.с. були випадкові похибки, зумовлені шумами елементів електронної схеми та електромагнітними перешкодами від зовнішніх джерел. Проте застосування багаторазового усереднення (3200 разів) послідовно записаних кривих загасання поверхневої фото - е.р.с. дозволяло зменшити випадкові похибки до значень, менших на три порядки величини від значень сигналу поверхневої фото - е.р.с.

Для визначення характеристичних сталах часу, що описують швидкість релаксації поверхневої фото - е.р.с. після вимикання імпульсного джерела світла, експериментальні криві загасання поверхневої фото - е.р.с. апроксимували кривими, які в загальному випадку описувались сумаюмо експоненціальних доданків представлених формулою (2.6). При точно виставлених параметрах запису кінетики релаксації та відсутності накладання сусідніх імпульсів фото - е.р.с. (не рівноважні заряди з генеровані одним імпульсом світла повністю релаксують до дії наступного імпульса) сталі A_0 , t_0 можна покласти рівними нулю, що дозволяє спростити загальний вираз (2.6) до формули (2.7). Параметри A_0 та t_0 не відповідають за фізичні процеси в зразках, вони обумовлені виключно технологічними параметрами виміру. При аналізі кінетик релаксації фото - е.р.с. константи A_0 та t_0 віднімались як фон виміру.

$$U_{PV} = \sum_{n=1}^N A_n e^{-\frac{t+t_0}{\tau_n}} + A_0 \quad (2.6)$$

$$U_{PV} = \sum_{n=1}^N A_n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \quad (2.7)$$

Кількість доданків в сумі виразу (2.7) підбирали згідно фізичної моделі та експериментально з міркувань досягнення найбільшої збіжності апроксимаційної і експериментальної кривої. Проте не виключено, що модельні уявлення про справедливість закону вигляду (2.7) для будь-якого випадку релаксації поверхневої фото - е.р.с., взагалі кажучи не є зовсім коректними. Наслідком цього може бути поява систематичної похиби, яку взагалі кажучи, неможливо однозначно оцінити.

Можливі вкладники в похибку вимірювання такі:

1. Похибка розрахунку ємності конденсатора вимірювальної комірки. Основні вкладники – товщина слюдяного діелектрика, геометричні розміри пластин конденсатора. Данна похибка призводить до невизначеності в напрузі, яка утворюється на вимірювальному конденсаторі, оскільки напруга на конденсаторі в залежності від заряду обчислюється як $U=Q/C$ відповідно $\Delta U=Q/(\Delta C_2)$.

2. Для побудови бюджету похибок використано підхід запропонований в [125]. Похибка підсилювача. Похибка має такі складові – врахування «неідеальності» операційних підсилювачів, врахування похибок компонентів схеми.

Неідеальність. Всі три каскади підсилювача використовуються в режимі з коефіцієнтом підсилення менше 5, тому в статичному режимі і при низьких частотах похибка за рахунок «неідеальності» становить соті долі процента і не враховується.

2.1.3. Методика вимірювання поверхневого розподілу сигналу конденсаторної фото – е.р.с.

Як було зазначено вище, з аналізу кривих загасання поверхневої фото - е.р.с. можливо зробити певні висновки щодо механізмів перезарядки поверхневих або граничних дефектних станів за рахунок захоплення і рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Однак зазвичай поверхні або границі поділу в напівпровідниковых структурах не є однорідними. Тому вкрай важливо вміти вимірювати не тільки інтегральні (тобто знятих з усього зразка або зі значної його частини) криві загасання поверхневої фото - е.р.с., а також і розподіл сигналу поверхневої фото - е.р.с. по досліджуваній поверхні або границі поділу напівпровідникової структури. Для таких вимірювань було створено спеціальний експериментальний стенд рис 2.14.

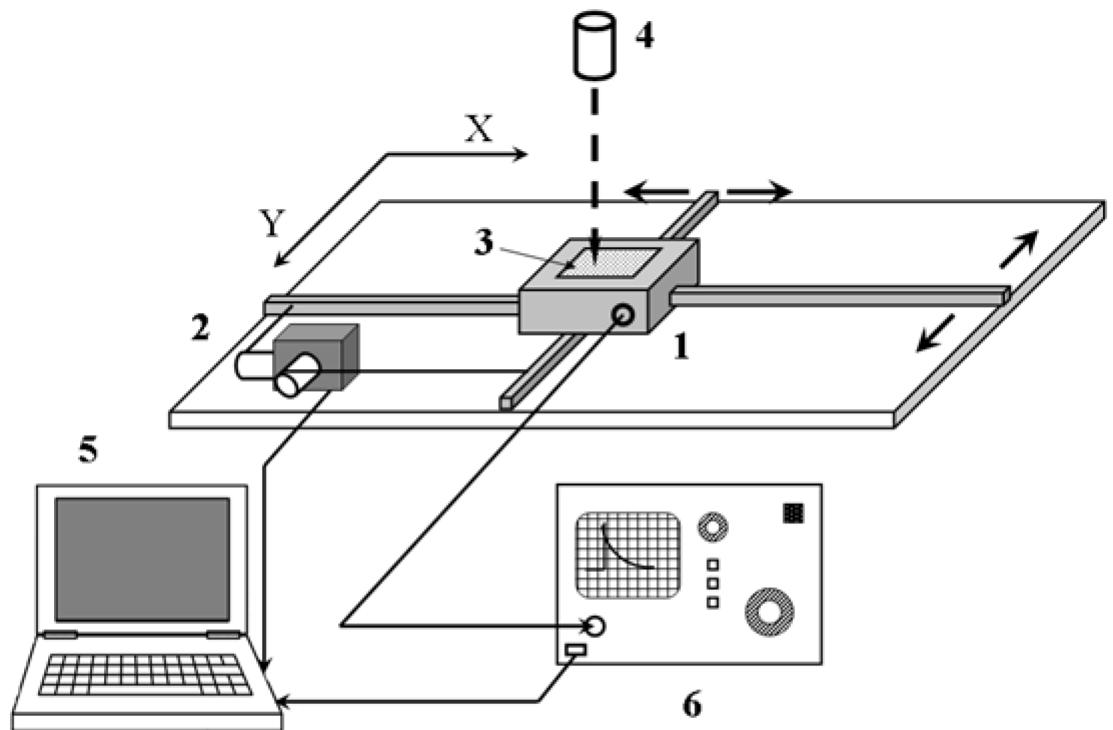


рис 2.14 Схема вимірювання поверхневого розподілу конденсаторної фото - е.р.с

Для вимірювань поверхневого розподілу конденсаторної фото - е.р.с. камера зі зразком 1) кріпилась до направляючих двох координатного самописця 2). Будова камери була такого ж типу, як і для інтегральних вимірювань поверхневої фото - е.р.с. описаної в попередньому підрозділі. Через вхідний отвір 3) сфокусований світловий промінь від імпульсного лазерного діода 4) потрапляв на поверхню зразка, викликаючи сигнал конденсаторної фото - е.р.с. з локальної ділянки поверхні, розмір якої визначався ступенем сфокусованості променю. **Фото збуджувану ділянку** можна вважати **кругом** з діаметром $d \approx 10$ мкм. Для вимірювань використовували лазерні діоди з довжинами хвиль випромінювання $\lambda = 405$ нм та $\lambda = 630$ нм. Двох координатний самописець 2) керувався з комп'ютера 5), що дозволяло програмно переміщувати камеру 1) таким чином, щоб промінь від лазерного діода 4) сканував всю площину вхідного отвору 3). Мінімальний крок сканування по координатам осям X та Y становив 100 мкм. Підсиленій сигнал поверхневої фото - е.р.с. реєстрували аналоговим осцилографом 6) та за допомогою спеціалізованого аналого-цифрового перетворювача записували до пам'яті комп'ютера 5). Обробка масиву отриманих кривих загасання фото - е.р.с. дозволяло отримати **гістограми** розподілу сигналу фото - е.р.с. як за амплітудними значеннями сигналу, так і за характеристичними сталими часу загасання.

2.2. Вимірювання ТГц провідності на тонких плівках Au.

Високопотужні широкосмугові ТГц імпульси для дослідження пропускання були згенеровані шляхом оптичного генерування у призмі з ніобату літію (LiNbO_3) за допомогою використанням фемтосекундних імпульсів (довжина хвилі 800 нм, енергія в імпульсі 2 мДж, довжина імпульсу 100 фс) від титано сапфірового ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$) регенеративного підсилювача на 1 кГц. У фокальній точці в повітрі досягалось електричне

поле із напруженістю у 200 кВ / см [126], яка варіювалась за допомогою двох поляризаторів на основі дротової сітки. Отримані ТГц імпульси передавались системою параболічних дзеркал і фокусувались на кристалі фосфіду галію (GaP) товщиною 0,3 мм чи телуриду цинку (ZnTe) товщиною 1 мм **електронно - оптичного детектування**. Досліди з проходження ТГц імпульсів скрізь зразки з плівками золота (Au) проводились методом часово - роздільної ТГц спектроскопії.

2.2.1. Нанесення плівок Au на підкладки Si та вимірювання терагерцової провідності.

Надтонкі плівки золота наносились на кремнієві підкладки з використанням електронно-променевого випаровування у вакуумі, такий метод нанесення більш відомий як Electron - beam physical vapor deposition (EBPVD). Перед нанесенням плівок кремнієві підкладки очищувались в ультразвуковій ванні із розчином ацетону та ізопропілового спирту ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, isopropyl alcohol (IPA)) протягом 5 хвилин, а потім висушувались в атмосфері азоту (N_2). Після цього підкладки оброблялись у кисневій плазмі (O) при високочастотному полі потужністю 300 Вт, тиску 80 мТорр (в системі CI 107 Па) та швидкості подачі кисню (O_2) $200 \text{ cm}^3 \times \text{хв}$. Наступним кроком підкладки експонувались протягом 48 годин у 3-mercaptopropyl (MPTMS, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi}$) в газовій фазі при тиску 310 Торр (41 кПа) при кімнатній температурі. Цієї тривалості обробки було достатньо для завершення процесу силанізації (утворення моношару силану) кремнію з використанням MPTMS при вакуумному напиленні [127].

Утворення шару MPTMS схематично ілюстровано на рис 2.15, де зверху наведено схематичну ілюстрацію хімічної структури MPTMS, а знизу зображене вирощений зразок із золотою плівкою на шарі оксиду кремнію з молекулярним шаром MPTMS. Дві функціональні групи в MPTMS,

тристиметоксиланова ($C_3H_{10}O_3Si$) і тіолова (H_2S) група, виступають між атомами золота поверхнею підкладки. Функціональна група триметоксилану реагує з поверхнею оксиду кремнію, утворюючи моношар. Тіолова група (- SH) на іншому кінці молекул MPTMS розташовується в напрямку оточуючого повітря, виділяючи водень після реакції із Au. Золота плівка осаджувалась одночасно на підкладках, покритих шаром MPTMS, так і не покритих. При нанесені шару Au використовувалось електронно-променеве випаровування. Швидкість випаровування при тиску нижче 10^{-6} Торр ($1,33 \times 10^{-4}$ Па) становила $\approx 1 \text{ \AA / с}$. Товщина плівки вимірювалася під час осадження за допомогою кварцового мікробалансу (KM, quartz crystal microbalances QCMs) [128]. Кварцовий кристал був заздалегідь відкалибрований за допомогою атомного силового мікроскопу (atomic - force microscope (AFM)).

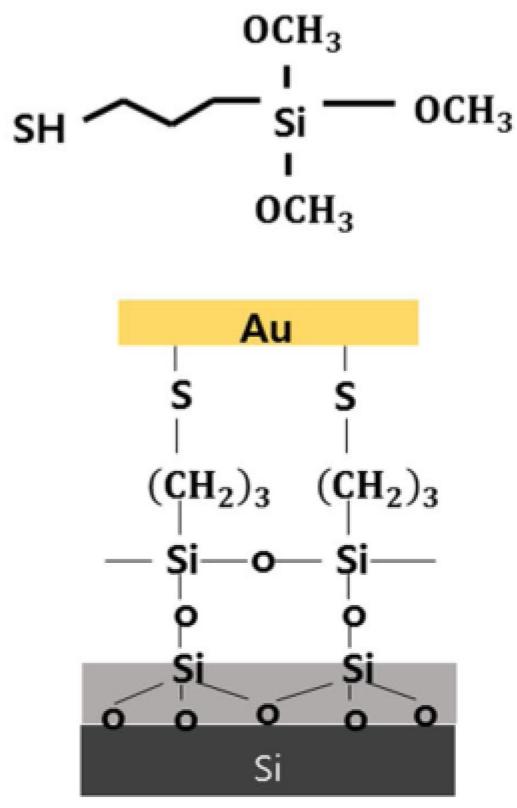


рис 2.15 Схематична ілюстрація хімічної структури MPTMS на Si/Au

Осадження надтонкої плівки золота на покриття з MPTMS з використанням електронно-променевого випаровування має певні переваги перед іншими стандартними методами осадження. А саме:

По-перше, простота виготовлення. Весь процес протікає при незмінних умовах випаровування за винятком стадії нанесення MPTMS.

По-друге, нанесення плівки Au за допомогою EBPVD є досить поширеним методом у порівнянні з атомно - шаровим осадженням металу (Atomic Layer Deposition (ALD)) чи хімічним осадженням з газової фази (chemical vapor deposition (CVD)).

По-третє, EBPVD з покриттям MPTMS сумісне з методами оберненої літографії (lift - off) або щавлення (травлення).

Отже, використання EBPVD з попереднім покриттям підкладки молекулярним шаром MPTMS є більш придатним для виготовлення надтонких терагерцовых метаматеріалів та плазмонних пристройів.

В обговорюваному процесі нанесення надтонких плівок Au підкладка Si, покрита молекулярним шаром MPTMS перебуває під дією УФ - випромінюванню. За рахунок високої енергії квантів випромінювання в УФ - діапазонна при опроміненні ними підкладки відбувається послаблення зв'язку між сіркою та воднем в кінцевому ланцюжку молекули MPTMS, що зображене зверху на рис 2.15. Як наслідок, ця фотохімічна реакція посилює взаємодію між сіркою (S) та золотом (Au), що безпосередньо покращує якість нанесення плівки Au шляхом зменшення порогу перкаляції [129].

3. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТОЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОЇ ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ

3.1. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ З НАНОКОМПОЗИТНИМ ЕПОКСИДНО - ПОЛІМЕРНИМ ШАРОМ

Одним з способів покращити практичне використання напівпровідникових приладів є захисні покриття [130], що здатні збільшити стійкість до зовнішніх впливів. В той же час, для вдосконалення електричних характеристик тверdotільних пристрій перспективним є використання тонких шарів високомолекулярних з'єднань [131]. В даній роботі, розглядається інтеграція функціонального й захисного покриттів, що дозволяє одночасно як поліпшити властивості приладу так і захистити його від деструктивних впливів навколошнього середовища. Для того щоб нанесений шар не погіршував властивості виробу він має бути у вигляді тонкої та однорідної плівки. Мала товщина зменшує такі негативні явища, як поглинання корисного світла в самій плівці, та збільшення паразитної ємності [132]. Всі дослідження в цій дисертаційній роботі стосуються тільки тонкоплівкових приладів, як найбільш перспективних. **Але, тільки в цьому дослідженні, у зв'язку з захисними властивостями покриття його товщина є важливим питанням.** Реалізація такого захисту від впливу корозійних процесів і радіаційної деградації з одночасним збільшенням ККД та швидкодії для різноманітних сенсорних пристрій та сонячних електростанцій можлива за допомогою композитних технологій. Данна технологія включає в себе можливість варіювати властивості отриманого композиту за рахунок зміни складу та кількості включень не змінюючи матрицю. Для проведення досліджень було використано базовий склад захисної плівки до якого додавалась функціональна нанорозмірна домішка, яка при її осіданні на поверхні впливала на оптоелектричні властивості.

Такий нанокомпозит досліджувався як в складі готового елементу так і окремо. Його властивості сильно залежні від складу та морфологічних характеристик включень [133]. В застосуванні до фізики напівпровідників, поверхні та наноматеріалів під терміном морфологія [134] розуміють сукупність параметрів певних об'єктів та їх місця знаходження. До морфологічних параметрів самих об'єктів можна віднести розподіл форм і розмірів об'єктів. До просторових морфологічних характеристик об'єктів можна віднести густину розподілу об'єктів, утворення ними агломератів (скупчень), просторову орієнтацію, дисперсність та агрегатність (aggregate structure) утвореної структури.

З впроваджених в промисловості захисних покриттів часто використовуються поліконденсаційні плівки такі як, алкідні, епоксидні, аміно - формальдегідні, поліуретанові. Їх важливим параметром являється стійкість до зовнішніх впливів при використанні пристрою, що потребує вдосконалення. Під час виготовлення захисних покриттів першо черговими є умови формування плівки, саме на цьому етапі визначається товщина та однорідність плівки яку можна отримати. Для швидкості та економічності виготовлення важливою проблемою є тривалість процесу полімеризації в повітряному середовищі. Також не слід забувати й про механічні властивості такі як адгезія плівки до підкладки і когезія самої плівки. Отже покриття здатне задовільнити вище зазначені потреби технологічного виготовлення, довготривалості експлуатації [135] та покращення функціональних властивостей вартоє прискіпливого дослідження.

Данна тематика, фотоелектричних ефектів впливу світлового опромінення на поверхню напівпровідника вкритого нанокомпозитною плівкою, що складається з нанодиспергованих включень всередині полімерної матриці [136], є актуальною для сонячної енергетики та сенсорних технологій.

В цьому дослідженні використані два типи SiO₂ сферичних домішок нанометрового типорозміру - гідрофільні і гідрофобні. Також один тип полімерної матриці, а саме епоксидний олігомер, як найбільш загальний та типовий з вище перелічених. Для більшого наближення до промислового виробництва для створення нанокомпозиту було обрано найбільш поширену марку ЕД - 20 (Е -ерохі, Д - dian), також відома в світі як Epidian - 5[137].

З аналізу праць [138], [139], [140], [141] можна припустити, що завдяки поліпшеним адгезійним та когезійним властивостям, а також незначній усадці при затвердіванні, даний матеріал формування захисних та функціональних покриттів. З міркувань технологічності створення тонкошарового нанокомпозитного покриття ідеально рівної поверхні, такої як кремнієва підкладка, оптимальним методом нанесення являється спінінгування (spin coating method). Завдяки значній відцентровій силі при швидкому обертанні (від 3 до 20 тисяч обертів за хвилину (об/хв)).

Введення нанодомішки в полімерну плівку дозволяє створювати функціоналізований при поверхневий шар з часток, що осядуть на межу розділу підкладки та композиту. Адгезія, як епоксидної матриці, так і включення змінюює вільну енергію поверхні (ВЕП), що в свою чергу призводить до зміни вигину енергетичних зон на межі розділу матеріалів. Цей ефект безпосередньо впливає на величину та кінетику фото - е.р.с. напівпровідникового пристрою.

Також, є можливість створювати нанокомпозити, що мають сітчасту структуру з можливістю керованої зміни властивостей пристрою в залежності від необхідного кінцевого результату. Це дає можливість використовувати одну й ту саму структуру р в різних сферах. Зокрема можна пришвидшити кінетику згасання фото - е.р.с. для покращення швидкодії фото сенсора, або сповільнити для збільшення коефіцієнта корисної дії (ККД) сонячної батареї.

Таким чином, розроблення та дослідження опто - електричних властивостей нових структур з напівпровідників покритих тонкоплівковими епоксидно - полімерними нанокомпозитами, є актуальним завданням сучасної фізики напівпровідників, та може бути корисним для промисловості України. Зокрема використання цієї технології прийнятне для створення сонячних батарей, плівкових сенсорних елементів та елементів більш складних конструкцій.

Більша частина, як масова, так і об'ємна, досліджуваних нанокомпозитних плівок складається з епоксидно - полімерної матриці. В якості матриці була використана епоксидна смола марки ЕД - 20. Включенням в нанокомпозиті слугували сферичні наночастки діоксиду кремнію (SiO_2) з середнім розміром ≈ 40 нм (по номенклатурі SiO_2 А - 300, аеросил (TU U 24.1 - 31695418 -002 : 2008), згідно з заявленим виробником, 99,8 % маси порошку складає оксид кремнію зі ступенем окислення IV, розмір первинних частинок якого варіювався в межах 4 - 50 нм та питомою поверхнею поверхні $300 \text{ m}^2/\text{г}$ [142]. За ліцензією фірми Degussa, Німеччина). Для керованої зміни властивостей напівпровідникового пристрою вварювався масовий вміст домішки (мас.%) SiO_2 А - 300. Нанопорошок SiO_2 додавався до епоксидної смоли, попередньо змішаної із отверджувачем. В якості отверджувача використовувався суміш етиленових амінів (поліетиленполіамін ПЕПА, англ. PEPA). Вміст порошку SiO_2 в досліджуваних сумішах варіювався в межах 0 - 2.5 мас.%. Суміш гомогенізувалась шляхом механічного та вібраційного перемішування.

Дослідження характеру і механізмів міжфазних взаємодій нанокомпозитної плівки та напівпровідникової підклади було виконане, на монокристалічних пластинах кремнію з товщиною 300μ , дірковою провідністю утвореною легуванням бором (КДБ - 10) В цих пластинах всі

дослідження проводились на одній полірованій стороні що має індекси Міллера (100). Покриття виконувалось варіюючи вміст SiO_2 .

Пластини нарізались на квадрати приблизно однакового розміру, щоб зменшити вплив фактору форми. Далі вимірювались кінетики фото-е.р.с. до будь - якої обробки, як вихідні значення, та після очищення при якому знімались оксидні плівки, шляхом хімічного щавлення (травлення). Обробка проводилась 5 мас.% водному розчині плавикової кислоти (флуоридна, фтористоводнева, HF). Час занурення в реагент сягав трьох хвилин. Очищенні від окислу пластини промивались в двох посудинах з дистильованою водою. Висушування проходило в повітрі при атмосферному тиску за кімнатної температури протягом п'яти хв. Виміри параметрів фото - е.р.с. чистого кремнію і подальше нанесення на нього плівок проводились безпосередньо після висихання, що зменшило вплив інтенсифікованого прокиснення і пасивування новоотриманої поверхні повітрям.

Нанесення шару на кремнієву пластину проводили методом спінінгування (spin - coating) [143]. Кремнієві пластини, перед функціоналізацією, промивали ізопропиловим спиртом, для видалення вологи та інших забруднень. Нанесений на пластину нанокомпозит рівномірно розподілявся по поверхні за рахунок дії відцентрової сили утвореної обертанням в площині нанесення. Швидкість обертання була відрегульована на значення 3000 об / хв. **Зразки полімеризувалися при кімнатній температурі та атмосферному тиску протягом доби. В результаті сформувався тонкий шар епоксидного нанокомпозиту на поверхні кремнію.**

За рахунок міжфазних взаємодій на границі Si – підкладка / нанокомпозит повинен змінитись перебіг процесів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду локалізованих в при поверхневій області кремнію, що безпосередньо, впливає на параметри поверхневої фото - е.р.с.

Щоб інтерпретувати зміни в поведінці нерівно-важних носіїв заряду в області міжфазної границі аналізувались часові залежності фото - е.р.с.

Виміри фото - е.р.с проводились за методикою, викладеною у пункті 2.1.2 з особливістю схемної реалізації, наведеної на рис. рис. 3.1 а. Кремнієва пластина 3, 4 з досліджуваною поверхнею 3 розміщувався між прижимним алюмінієвим контактом 5 та кварцовою пластинкою 1, на поверхню якої був напилений прозорий для світла FTO - електрод. Між зразком та FTO - електродом розміщувалась тонка ($d \approx 40 \text{ } \mu\text{m}$) слюдяна пластинка 4. Нерівноважні носії заряду створювались в приповерхневому шарі Si - підкладки зразка 2 прямокутними імпульсами світла світлодіода з $\lambda = 640 \text{ nm}$. За рахунок розділення електронів та дірок вбудованим полем в приповерхневому шарі Si - підкладки зразка 2 формувалась напруга U_{pv} . Поверхня Si - підкладки зразка 2 та FTO - електрод утворюють конденсатор C_m . Через послідовно з'єднані C_m та об'ємний опір Si - підкладки $R_s \approx 0,5 \Omega$ напруга U_{pv} подається на вход буферного підсилювача (повторювач) з входними опором $R_i = 6,8 \text{ G}\Omega$ і ємністю $C_i \approx 10 \text{ pF}$

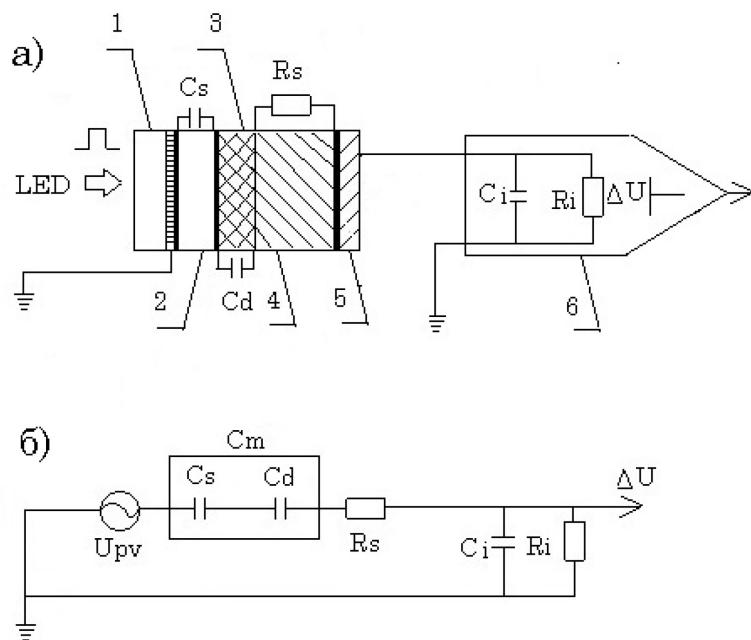


рис. 3.1 Схема комірки для вимірювання кінетики фото-ЕРС і її еквівалентна схема

Еквівалентна електрична схема вимірювальної комірки наведена на рис. рис. 3.1 б. З аналізу еквівалентної схеми випливає, що вихідна напруга підсилювача ΔU пов'язана з напругою U_{pv} виразом (3.1) де $\omega = 2\pi f$ – частота сигналу.

$$\Delta U = \frac{\omega C_m R_i U_{pv}}{\omega C_m R_s + \omega C_i R_i + \omega C_m R_i + j(\omega^2 C_i C_m R_i R_s - 1)} \quad (3.1)$$

Конденсатор C_m можна представити як два послідовно з'єднаних конденсатора C_d та C_s , в одному з яких діелектриком слугує **нанокомпозитна** плівка з діелектричною проникливістю ϵ_d , а в іншому – слюда з діелектричною проникливістю ϵ_s . Ємність C_m можна виразити як (3.2) вважаючи при цьому C_d та C_s плоскими з одинаковими $S = 1 \text{ cm}^2$ та $d = 40 \mu\text{m}$.

$$C_m = \frac{\epsilon_d \cdot \epsilon_s}{\epsilon_d + \epsilon_s} \cdot \frac{\epsilon_0 S}{d} \quad (3.2)$$

Якщо припустити, що зміна вмісту частинок SiO_2 в композиті повинна змінювати ϵ_d , тоді це призведе і до зміни C_m . Як наслідок, зміна амплітуди ΔU буде зумовлена не зміною амплітуди сигналу U_{pv} . На рис. 3.2 наведено залежності відношення амплітудних значень $\Delta U / U_{pv}$ від ϵ_d , побудовані з використанням виразів (3.1), (3.2). З наведених даних видно, що при зростанні ϵ_d амплітуда отриманої з виходу підсилювача напруги ΔU зростає при незмінній напрузі U_{pv} .

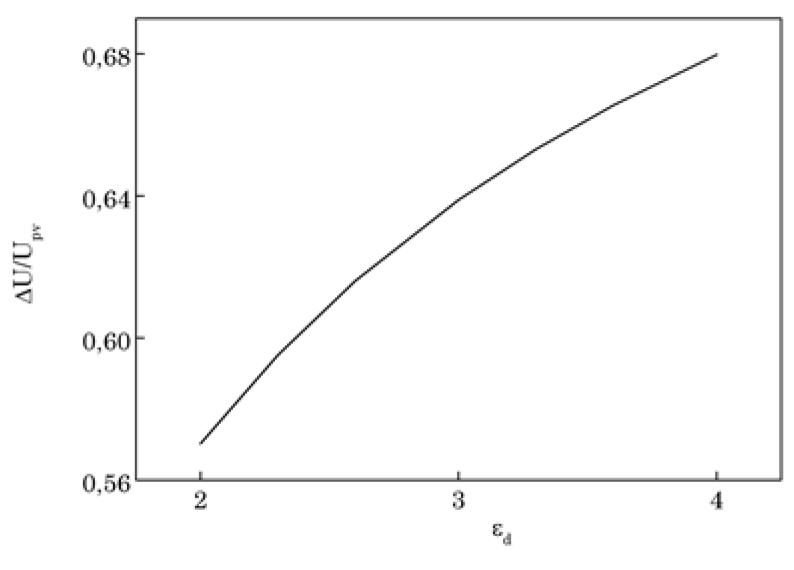


рис. 3.2 Зміна сигналу залежно від відносної діелектричної проникності плівки.

У вимірах діелектричної проникності композиту зразки у вигляді прямокутних паралелепіпедів (параметри наведено в таблиця 1) отримувались у попередньо виготовлених формах та застигали при кімнатній температурі протягом доби.

таблиця 1 Параметри зразків для дослідження діелектричної проникності.

<i>Розмір</i> <i>Склад</i>	<i>s</i> (mm ²)	<i>d</i> (mm)	<i>a</i> (mm)	<i>b</i> (mm)
<i>epoxy</i>	594	24	33	18
<i>epoxy+1%SiO₂</i>	561	23	33	17
<i>epoxy+2.5%SiO₂</i>	576	25	32	18

Визначення діелектричної проникності композитного матеріалу проводилися шляхом вимірювання його питомої ємності і добротності. Це було здійснено резонансним методом, який був реалізований на базі пристрою для вимірювання добротності ВМ - 560. Частотний діапазон вимірювань складав від 50 кГц до 3 МГц. Експеримент проводили за кімнатної температури. За вимірюними значеннями ємності і добротності були проведені розрахунки дійсної та уявної складових діелектричної проникності для досліджуваних складів композиту.

Для встановлення природи хімічних зв'язків на міжфазній границі вимірювались також Фур'є перетворені спектри інфрачервоного поглинання (FTIR) . Дослідження проводились на ІЧ спектрофотометрі з Фур'є перетворенням Nicolet 4700 / 6700 FT - IR фірми Thermo. Для фотозбудження використовувалось червоне світло світлодіода GNL.

Типові криві загасання сигналу фото-ЕРС, отримані для зразків з різним вмістом порошку SiO₂, представлені на рис. 3.3, де 1 - Si + epoxy + 2.5 % SiO₂; 2 - Si + epoxy + 1 % SiO₂; 3 - Si + epoxy; 4 – Si .

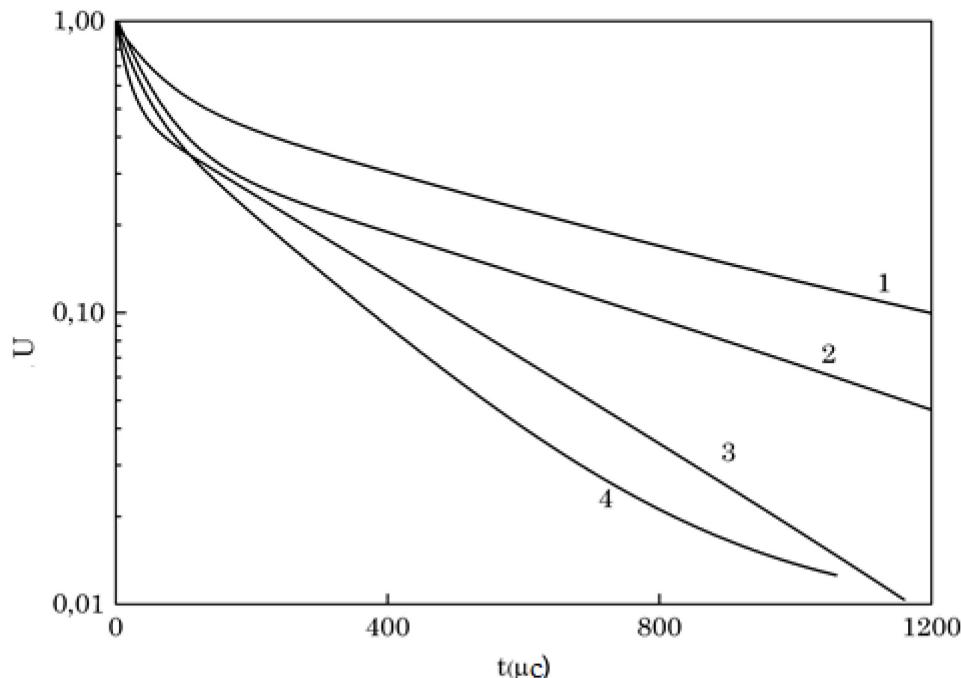


рис. 3.3 Кінетики загасання foto - e.p.c.

Для порівняння, на цьому ж рисунку представлена типова крива загасання foto - е.р.с. у вихідному зразку Si після очищення від оксидної плівки. Дляожної пластини вимірювались криві загасання foto - е.р.с. безпосередньо перед нанесенням композиту, але суттєвих відмінностей в отриманих кривих не зафіксовано. Отже крива 4 була взята за референт проведених досліджень.

З аналізу рис. 3.3 можна припустити, що в усіх випадках криві загасання можна розглядати, як утворені двома компонентами короткочасовою та затягнутою довгочасовою. Більш детальні дослідження дозволили встановити, що криві релаксації фото - е.р.с. з високою точністю можна апроксимувати сумою двох експонент (3.3) де U_{pv} – напруга фото - е.р.с., A_1 , A_2 - константи, T - час, U_0 - фонова напруга, t_1 , t_2 - часи загасання.

$$U_{pv} = A_1 * e^{(-T/t_1)} + A_2 * e^{(-T/t_2)} + U_0 \quad (3.3)$$

Отримані значення параметрів, що входять до виразу (3.3), наведено у таблиця 2

таблиця 2 Параметри апроксимації експериментальних кривих загасання foto - e.p.c.

	<i>Si</i>	<i>Si + epoxy</i>	<i>Si + epoxy + 1 % SiO₂</i>	<i>Si + epoxy + 2.5 % SiO₂</i>
<i>t₁, μs</i>	32.6	18.4	59.6	52.73
<i>t₂, μs</i>	198.8	306.5	610.2	607.02
<i>U, mV</i>	1.7	1.6	1.2	1.1

Спираючись на дані рис. 3.3 і таблиця 2 можна констатувати, що при нанесенні на кремнієву пластину композитного шару без вмісту нанонаповнювача, короткочасова компонента кінетики загасання сигналу фото - е.р.с. прискорюється, а довгочасова - сповільнюється. В той же час, при додаванні в композитний шар нанопорошку SiO₂, спостерігається ще більше сповільнення довгочасової компоненти. При цьому короткочасова компонента також сповільнюється у порівнянні з референтом.

Слід відмітити, що величини сталих часу короткочасової та довгочасової компонент загасання дуже слабко змінюються зі зростанням концентрації SiO₂ в композитному шарі. Проте, **відносний внесок короткочасової компоненти в загальну криву загасання зменшується при збільшенні концентрації SiO₂ в композитному шарі.**

Нарешті, амплітудне значення сигналу ΔU при нанесенні на Si - підкладку композитного шару і при подальшому збільшенні вмісту порошку SiO_2 в ньому монотонно спадає

Отже виявлено, що при нанесенні композитного полімеру на кремнієву пластину **кінетика загасання сигналу фото-ЕРС сповільнюється**, а його амплітуда зменшується. Перший ефект можна пов'язати зі зміною умов рекомбінації нерівноважних електронів та дірок на міжфазній границі Si - підкладка/нанокомпозит - а саме, **концентрація рекомбінаційно активних рівнів зменшується**. В той же час другий ефект може бути зумовлений як зміною вигину зон в приповерхневому шарі Si на границі з нанокомпозитом (він зменшується), так і зменшенням діелектричної проникності ϵ_d нанокомпозитної плівки рис. 3.2 Зміна сигналу залежно від відносної діелектричної проникності плівки.

Тому, для перевірки факту впливу ємності плівки, додатково досліджувалась залежність діелектричної проникності композитної суміші від вмісту нанопорошку SiO_2 .

В результаті проведених експериментальних досліджень було отримано частотні залежності діелектричної проникності рис 3.4 а та тангенса діелектричних втрат рис 3.4 б композитів на основі епоксидної смоли з нанорозмірним SiO_2 наповнювачем різної концентрації

Видно, що діелектрична стала й діелектричні втрати зростають зі збільшенням концентрації порошку SiO_2 . При цьому діелектричні втрати швидше зростають з частотою при зростанні концентрації порошку SiO_2 , рис 3.4 б.

Проведені дослідження засвідчують, що зменшення амплітуди сигналу фото - е.р.с. не можна пояснити змінами діелектричної проникності, оскільки остання зростає зі збільшенням концентрації наповнювача. За виразом (3.1),

це спричинює зростання, а не зменшення, ΔU . Цілком можливо, що сигнал фото - е.р.с. частково зменшується внаслідок розсіювання світла на частинках наповнювача і поверхні плівки.

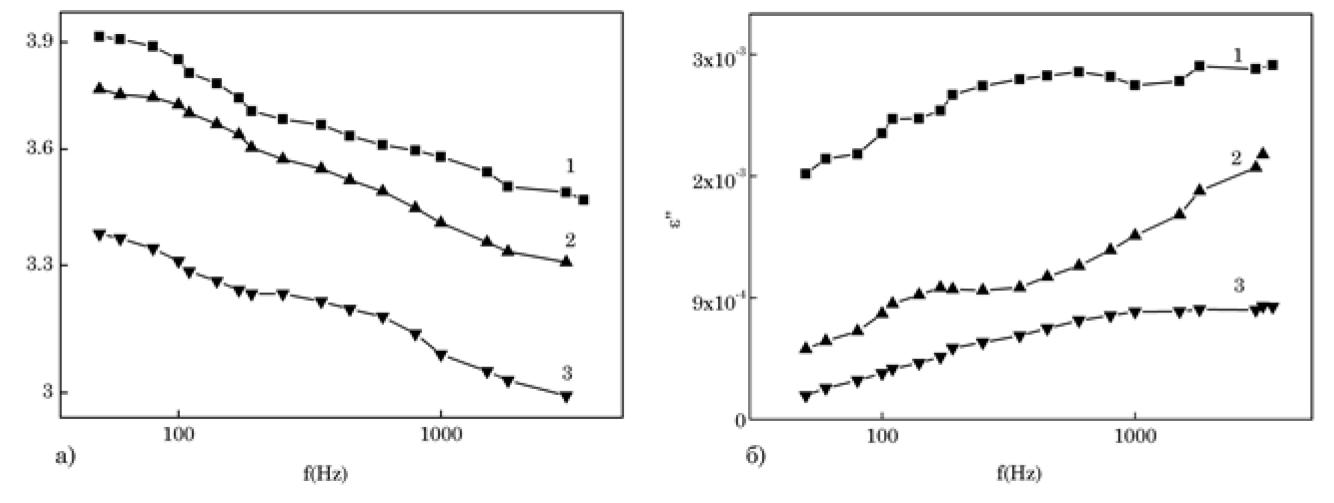


рис 3.4 Частотна залежність дійсної (а) та уявної (б) частини діелектричної проникності композитів з наповнювачем SiO_2 різної концентрації.

Для з'ясування природи зареєстрованих змін фото-ЕРС досліджувались спектри інфрачервоного поглинання (FTIR) – рис. 3.5б. Видно, що в спектрі наявні характерні для кремнію смуги коливань груп $\text{Si} - \text{Si}$ та $\text{Si} - \text{O}$. Наявні й інші смуги, що визначаються впливом композиту.

На рис. рис. 3.5 а. схематично представлено хімічну структуру композитного зразку. Також наведено відповідні значення максимумів піків, представлених у спектрі FTIR на рис. 3.5 б, та вказано комплекс що формує певну моду коливань

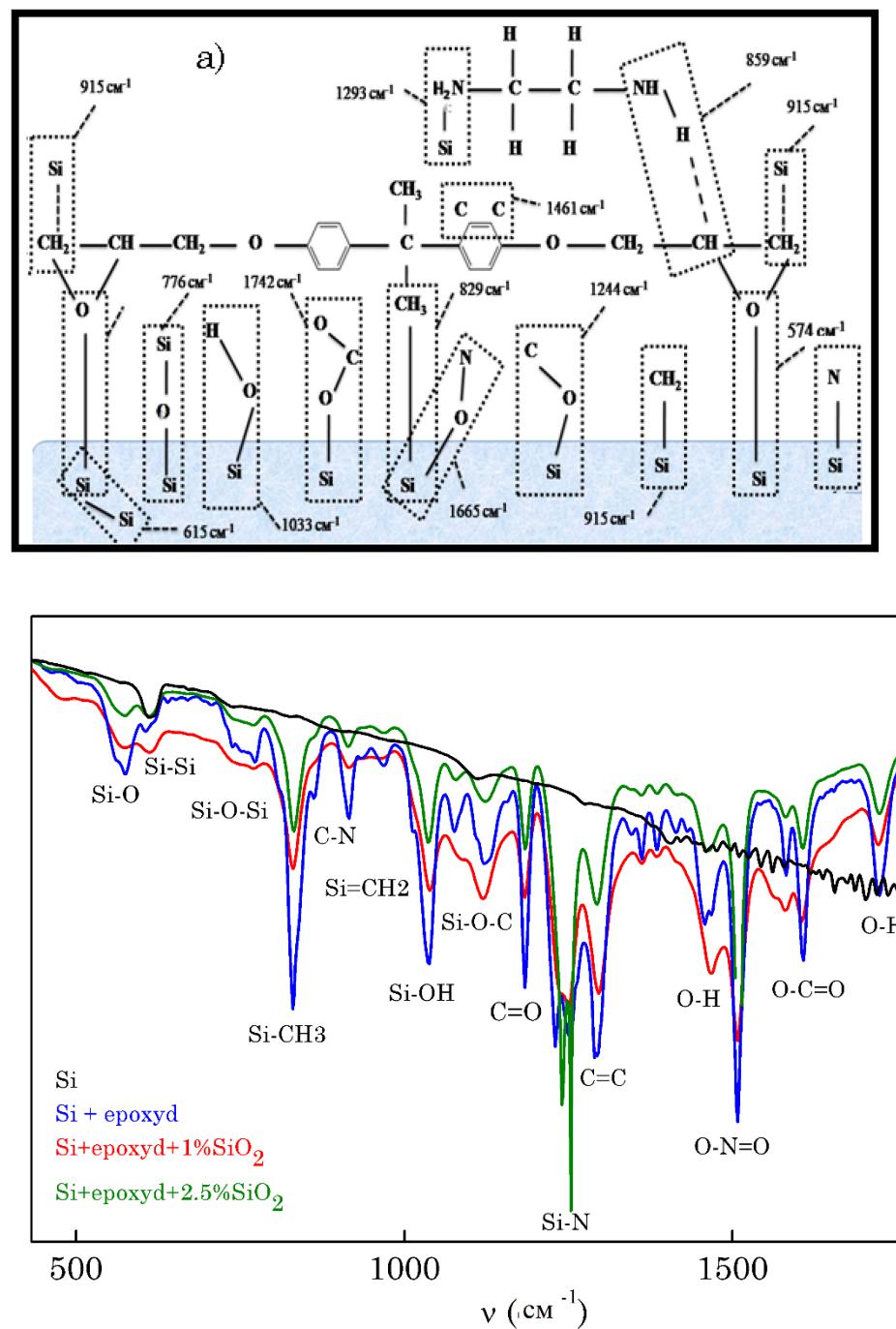


рис. 3.5 а) Схематичне зображення функціональних комплексів композитного шару на кремнієвій підкладці. б) Інфрачервоні спектри пропускання композитних шарів з різною концентрацією нано- SiO_2 .

Звертають на себе увагу трансформації двох смуг поглинань. По-перше, коливання ланцюжка Si - N біля 1293 см⁻¹ наявні у композитній структурі, але повністю відсутні у вихідній пластині кремнію. Крім того, поглинання в цій смузі зростає зі збільшенням концентрації наповнювача.

По-друге, до характерної смуги поглинання внаслідок Si - O коливань, яка присутня і в кремнієвій пластині, додається нова смуга Si - O коливань зсунута в бік менших частот. Оскільки частота коливань пропорційна $\sqrt{k/m}$ Si - O зв'язку, що й слід очікувати для зв'язку у полімері.

3.1.1. ВИСНОВКИ

1. Нанесення нанокомпозитної плівки з епоксидної смоли (ЕД- 20) та порошку SiO_2 на кремнієву підкладку зменшує амплітуду фото - е.р.с. та сповільнює її релаксацію

2. Виявлено, що зменшення з частотою діелектричної сталої супроводжується зростанням коефіцієнту діелектричних втрат, але такі зміни діелектричної проникності не здатні пояснити зазначені зміни сигналу фото - е.р.с.

3. Зареєстровані зміни сигналу фото - е.р.с. можна пояснити взаємодією карбонільних і гідроксильних груп зв'язувача з активними центрами на поверхні частинок SiO_2 , а також за рахунок взаємодії макромолекул епоксидної матриці.

4. Зміни в кінетиці фото - е.р.с. можна пояснити встановленням Si - O та Si - N зв'язків на поверхні кремнію з відповідним зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації при нанесенні на поверхню полімерного композиту.

3.2. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК SiGe , ПОКРИТИХ ШАРАМИ АМОРФНОГО ТА ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

Технології виготовлення високоефективних сонячних батарей досі в значній мірі покладаються на структури на основі кристалічного кремнію (с-

Si). Відомо, що обірвані зв'язки на поверхні c-Si діють як ефективні рекомбінаційні центри, зменшуючи час життя носіїв заряду [144]. Для збільшення коефіцієнта оптичного поглинання та часу життя фронтальна поверхня сонячного елемента на базі кристалічного Si зазвичай покривається антирефлексійним пасивуючим шаром SiO_2 чи Si_3N_4 [145], [146].

В альтернативному підході в ролі пасивуючого шару на поверхні c - Si може використовуватись аморфний кремній (a - Si) [147], [148], [149], [150], [151], [152], [153]. Підкреслювалось, наприклад, що гетероструктури a - Si / c - Si мають переваги щодо більшої довжини рознесення фотогенерованих носіїв заряду протилежного знака [154], коли носії заряду відштовхувались від межі поділу з відповідним зменшенням темпу поверхневої рекомбінації.

Крім c - Si, широко вживаними є сонячні елементи, виготовлені із a - Si та полікристалічного кремнію (poly - Si) [155], [156], [157]. Однак, poly - Si страждає від наявності границь зерен, що погіршують електричні та оптичні властивості, впливаючи на ефективність пристрою. Ця ефективність для poly - Si багато в чому залежить від властивостей переносу заряду, обмежених міжзерennими потенціальними бар'єрами та дефектними станами. Для зменшення впливу цих станів їх можна пасивувати, наприклад, плазмовою гідрогенізацією [158], [159], [160], [161] чи обробкою у парі H_2O [162].

В той самий час, практично відсутні роботи, присвячені дослідженню особливостей фотоелектричного перетворення у гетероструктурах Ge / Si. Наявні повідомлення стосуються покращення ефективності енергоперетворення у подвійному гетеропереході a - Si / c - $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ / c - Si [163], зменшення швидкості рекомбінації у структурі n - $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ / p - c - Si при покритті верхнього шару пасивуючою плівкою гідрогенізованого a - Si : H [164], процесів надбар'єрної активації носіїв заряду на

гетеропереходах у структурі а - Si / с - Ge_xSi_{1-x} / p - с - Si [165]. Попередні дослідження демонструють суттєве збільшення величини фото - е.р.с. у структурі “наноострівці Ge_xSi_{1-x} / с - Si” при покритті кремній - германієвого шару пасивуючою плівкою а - Si [166].

Тому метою даного розділу роботи було дослідження фото - е.р.с. у структурах підкладка с - Si / 100 - нм шар Ge_{0,25}Si_{0,75} при нанесенні на них плівок а - Si та poly - Si.

Зразки Ge_{0,25}Si_{0,75} / с - Si виготовлялись методом епітаксіального нарощування (LP(RT)CVD) навмисно нелегованого кремній - германієвого шару товщиною 100 нм на підкладці Cz - Si(100) р - типу з питомим опором близько 10 Ом*см (зразок F нижче). У подальшому на шар Ge_{0,25}Si_{0,75} наносилася плівка навмисно нелегованого аморфного кремнію а - Si товщиною 10 нм (зразок F2). Нанесення проводилось при температурі 520 °C методом плазмохімічного осадження (PECVD). Частина зразків F2 прогрівалася протягом 5 хв при 400 °C в атмосфері кисню (зразок F'2). Для створення плівки на основі полікристалічного кремнію poly - Si на частину зразків F за допомогою плазмохімічного методу був нанесений шар навмисно нелегованого аморфного кремнію товщиною 15 нм, який відпалювався при температурі 640 °C. В результаті відпалу плівка кристалізувалася в poly - Si (зразок F1). Усі зразки, які використовувались в вимірах, наведені на рис. 3.6.

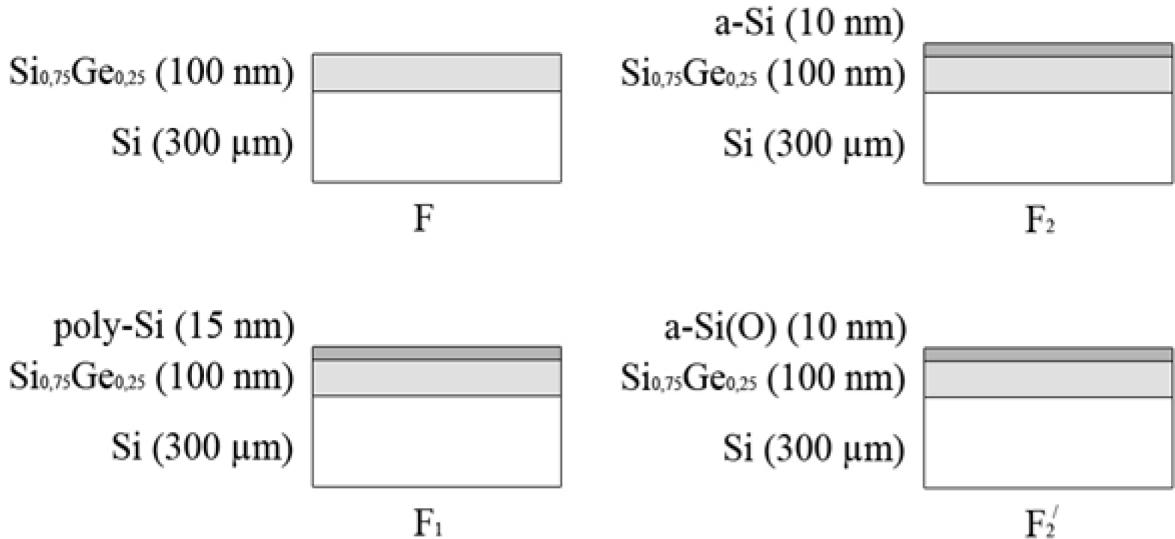


рис. 3.6 Зразки, використані у вимірюваннях

Розподіл концентрації германію по товщині шару Ge_{0,25}Si_{0,75} аналізувався з використанням часо - пролітного масспектрометра Ion - Tof - SIMS IV при розпиленні поверхні іонами кисню з енергією пучка 1 кеВ. Необхідність такого контролю зумовлена тим фактом, що температурний відпал, зокрема для зразка F1, може призводити до розмиття гетероінтерфейсів Ge_{0,25}Si_{0,75} / c - Si внаслідок дифузії германію. Попередніми дослідженнями вирощування тонких шарів Ge_xSi_{1-x} на підкладці кремнію при температурі близько 700 °C встановлено, що така дифузія, особливо в полі просторово - неоднорідних деформацій, може бути суттєвою [167]. Результати, подані на рис. 3.7, свідчать про відсутність дифузії германію в плівку полікремнію в наших зразках.

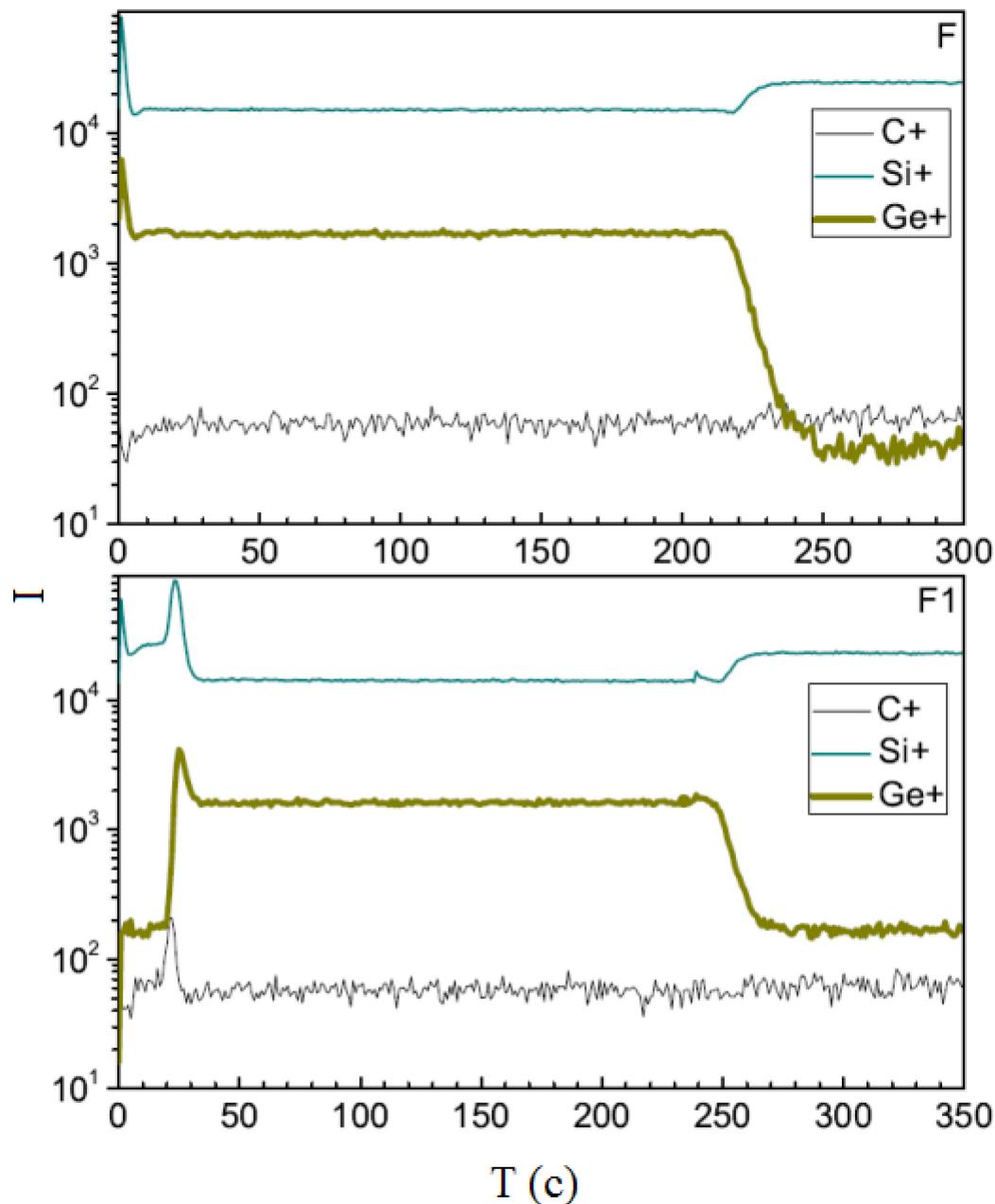


рис. 3.7 Профілі розподілу домішок кремнію, германію та карбону в зразках F (верхній графік) та F1 (нижній графік), зняті методом масспектрометрії вторинних іонів (SIMS). Піки на гетероінтерфейсі $Ge_{0.25}Si_{0.75}/Si$ пов'язані зі збільшенням чутливості методики в цій області.

Для збудження сигналу фото - е.р.с. в цій серії вимірюв використовувались напівпровідникові світлодіоди з максимумами в спектрах випромінювання на $\lambda p = 400$ нм та 870 нм. Відомо, що світло з довжиною хвилі близько 400 нм сильно поглинається плівками а - Si та poly - Si (глибина проникнення $\alpha - 1 \sim 30$ нм, де α - коефіцієнт оптичного

поглинання) [168]. Воно також сильно поглинається в шарі $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$ (глибина проникнення світла ~ 20 нм) [169]. Внаслідок цього нерівноважні носії заряду будуть генеруватись, в основному, в тонкому шарі навколо гетеропереходів а - Si / $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$ та poly - Si / $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$. В той самий час світло із довжиною хвилі на $\lambda p = 870$ нм слабкіше поглинається в а - Si, poly - Si, $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$ та с - Si (глибина проникнення світла ~ 15 мкм), викликаючи майже однорідне збудження нерівноважних носіїв заряду в шарі $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$, тобто навколо обох гетеропереходів, утворюваних на границях шару $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$.

Відомо, що формування сигналу фото - е.р.с. відбувається за рахунок просторового розділення нерівноважних електронів і дірок (e^- і h^+ на рис. 3.8) полем приповерхневої області просторового заряду напівпровідника. При цьому вигин енергетичних зон в приповерхневому шарі (пунктирні лінії на рис. 3.8) зменшується. Очевидно, що зі зростанням інтенсивності падаючого світла буде зростати темп генерації нерівноважних електронів та дірок, що супроводжується зростанням величини сигналу фото-е.р.с. та ще більшим згладжуванням вигину зон. Слід очікувати, що починаючи з певного значення інтенсивності падаючого світла темп генерації нерівноважних носіїв досягне такого значення, що енергетичні зони будуть повністю спрямленими (суцільні горизонтальні лінії на рис. 3.8) [170]. При цьому величина сигналу фото - е.р.с. досягне свого максимального значення U_{PVsat} (позначене на рис. 3.8), яке не буде зростати при подальшому збільшенні інтенсивності фотогенеруючого світла. При цьому максимальне значенням сигналу фото - е.р.с. та її знак визначають відповідно абсолютне значення рівноважного вигину зон та напрямок цього вигину. Так, у схемі рис. 5 електрони локалізуватимуться під поверхнею напівпровідника (стрілка 2). Навпаки, при вигині зон у зворотний бік спостерігатиметься приповерхнева акумуляція дірок.

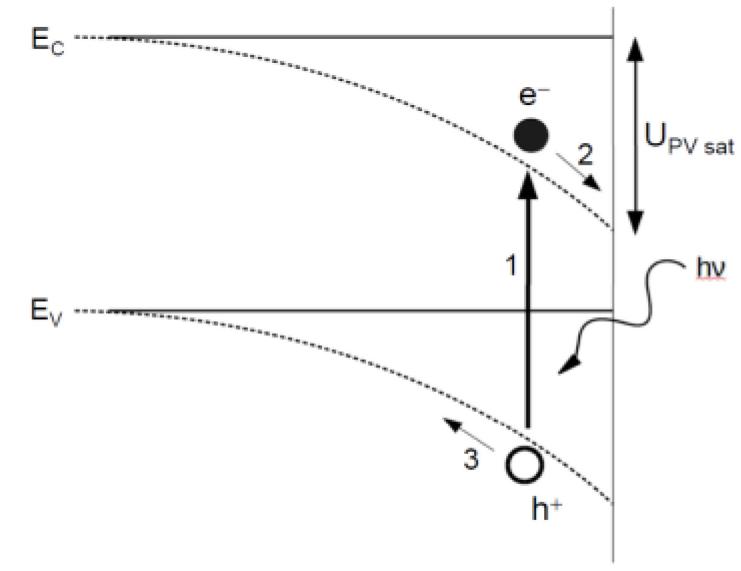


рис. 3.8 Схема виникнення поверхневої фото - е.р.с. в напівпровіднику, який займає область, ліворуч від вертикальної лінії.

На рис. 3.8 зображено E_C і E_V – краї відповідно зони провідності та валентної зони. При поглинанні фотонів з енергією $h\nu$ внаслідок фотозбудження (процес 1) утворюються вільні електрони (e^-) та дірки (h^+). Внаслідок існування приповерхневої області просторового заряду й відповідного вигину зон (пунктирні лінії) спостерігається просторове розділення e^- і h^+ у процесах, позначених стрілками 2 і 3. Позначення $U_{PV\text{sat}}$ відповідає значенню фото - е.р.с. в стані насищення, що спостерігається при високій інтенсивності світла, коли вигини зон повністю компенсуються (суцільні горизонтальні лінії).

Однак даний метод визначення вигину зон відносно легко застосувати лише для структур, в яких формування сигналу фото - е.р.с. відбувається на одному інтерфейсі (наприклад, біля поверхні у схемі на рис. 3.8). Якщо ж напівпровідникова структура, прикладом якої є кожна з досліджуваних в роботі структур, має декілька інтерфейсів (гетеропереходи та поверхня), розділення нерівноважних носіїв на кожній з меж поділу буде давати свій окремий внесок у результатуючу фото - е.р.с.

Для прикладу на рис. 3.9 зображено зонну структуру для зразка F, побудовану із врахуванням того факту, що гетеропереход $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ формується у вигляді переходу другого роду [171], [172]. Зрозуміло, що при приповерхневому поглинанні світла (при $\lambda_p = 400$ нм в умовах наших дослідів) фотозбуджені в процесах 1 і 1' електрони e^- можуть локалізуватися в мінімумах енергії як в приповерхневій області (стрілка 2), так і біля поверхні підкладки Si (стрілка 2'). При цьому дірки h^+ зосереджуватимуться в глибині шару $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (стрілка 2" на рис. 3.9). Як наслідок, виникають дві різнополярні складові сигналу фото - е.р.с., $-U_{PV1}$ та $+U_{PV2}$ на рис. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, із результатуючим значенням $U_{PV} = -U_{PV1} + U_{PV2}$, що характеризується загалом різними часами релаксації цих двох складових.

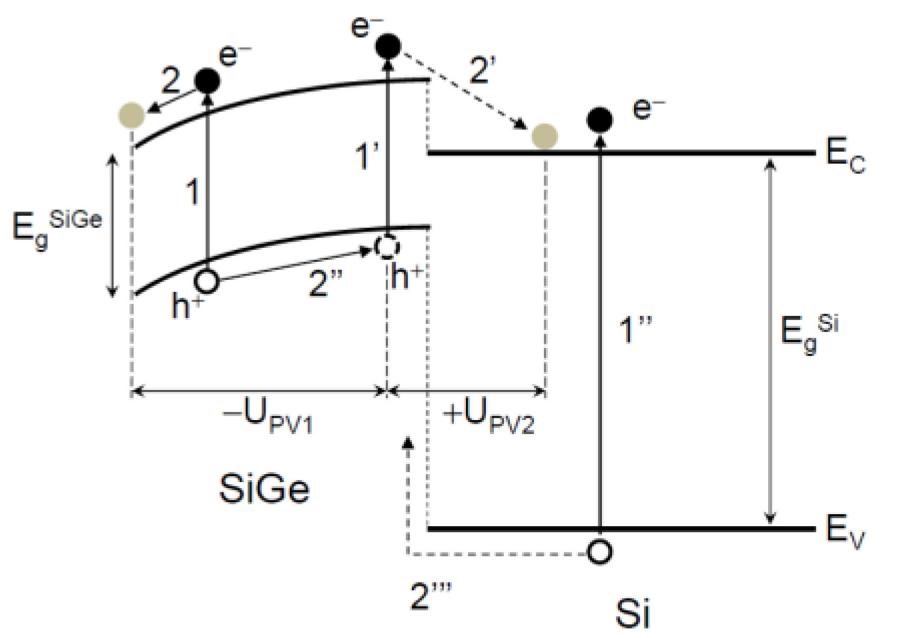


рис. 3.9 Зонна схема гетероструктури $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}/\text{c-Si}$ (зразок F) із можливими процесами розділення фотозбудженого заряду. Вигин зон E_C і E_V біля поверхні

Якщо ж світло поглинається на більшій глибині й проникає в підкладку Si (при $\lambda_p = 870$ нм в нашому випадку), реалізуватимуться також процеси фотозбудження електронів та дірок, позначені стрілкою 1" на рис. 3.9. Концентрація дірок в глибині шару $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ зросте внаслідок їх переміщення

із підкладки Si, позначеного стрілкою 2''' на рис. 3.9. Як наслідок, складова $+U_{PV2}$ сигналу фото - е.р.с. суттєво збільшується у порівнянні з випадком приповерхневого поглинання світла.

Окрім того, кожен із доданків $-U_{PV1}$ та $+U_{PV2}$ буде набувати максимального значення з відповідним спрямленням вигину зон при різних значеннях інтенсивності фотогенеруючого світла. Зрозуміло, що при наявності додаткового шару а - Si чи poly - Si на поверхні структури в зразках F1, F2 та F'2 ситуація ще більш ускладнюється. Це означає, що з граничного значення результируючого сигналу фото - е.р.с. (U_{PVsat} на рис. 3.8), взагалі кажучи, неможливо визначити рівноважні вигини зон на кожному з інтерфейсів.

Беручи до уваги ці факти, в наших вимірах вибиралась така інтенсивність фотогенеруючого світла, яка задовільняла умову низького рівня збудження, при якій зумовлені освітленням зміни вигинів зон на кожному з інтерфейсів були набагато меншими за рівноважні вигини зон.

Типова зміна кінетики фото - е.р.с. в залежності від потужності світла у використаній області зміни її значень подана на рис. 3.10. Наведені криві спаду сигналу фото - е.р.с. добре апроксимуються біекспоненціальним законом (2.1), зі сталими часу релаксації τ_1 і τ_2 , поданими в таблиця 3. Отримані дані свідчать проте, що зміна потужності світлового випромінювання практично не впливає на форму кінетики фото - е.р.с. (близькі значення часів релаксації для різних потужностей у таблиця 3). Також не спостерігається насичення сигналу фото - е.р.с. в області зміни P (вставка на рис. 3.10).

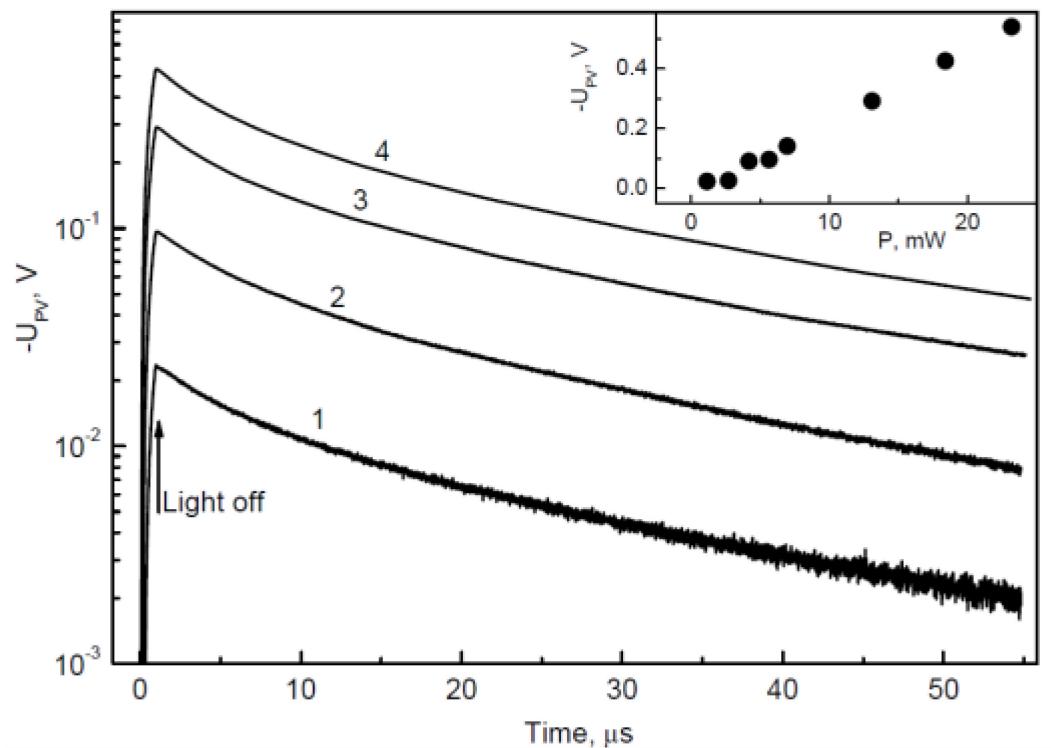


рис. 3.10 Кінетика фото - е.р.с. в зразку F при збудженні імпульсами світла довжиною 1 мкс світлодіода з $\lambda_p = 400$ нм потужністю $P = 1,2$ (крива 1), 4,2 (2), 13,1 (3) та 23,2 (4) мВт. Вставка – пікове значенняphoto - е.р.с. в момент виключення світла (Light off) в залежності від P .

таблиця 3 Результати апроксимації даних рис. 3.10 біекспоненціальною спадаючою функцією

Потужність світлодіода, мВт	τ_1 , мкс	τ_2 , мкс
1,2 (крива 1)	$4,0 \pm 0,1$	$21,2 \pm 0,3$
4,2 (крива 2)	$3,9 \pm 0,1$	$21,5 \pm 0,3$
13,1 (крива 3)	$3,6 \pm 0,1$	$20,7 \pm 0,3$
23,2 (крива 4)	$3,7 \pm 0,1$	$21,0 \pm 0,3$

Часові залежності загасання сигналу фото - е.р.с., зареєстровані в різних досліджених зразках після відключення освітлення із $\lambda_p = 400$ нм та 870 нм, подано відповідно на рис. 3.11 та рис. 3.12. Видно, що при фотозбудженні із $\lambda_p = 400$ нм сигнал фото - е.р.с. набуває від’ємної величини із відповідним вигином зон E_C і E_V біля поверхні $Ge_{0,25}Si_{0,75}$, зображенім на

рис. 3.9 У вихідному зразку F амплітудне значення фото - е.р.с. набуває максимального значення (крива 1 на рис. 3.11). Швидкість загасання фото - е.р.с. у цьому зразку найбільш повільна (кінетика найбільш затягнута на цій кривій).

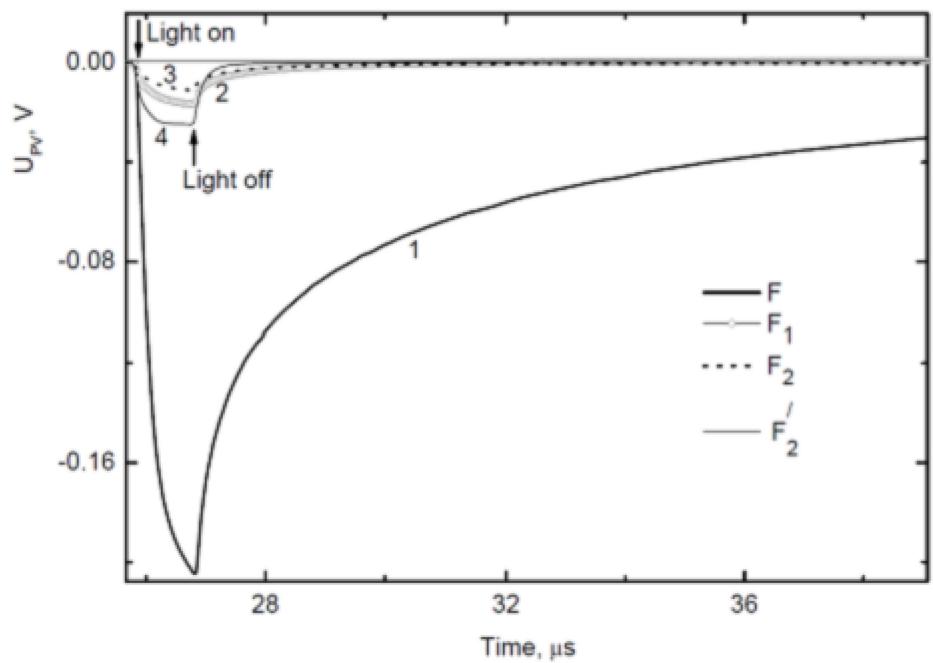


рис. 3.11 Кінетика фото - е.р.с. в досліджуваних зразках, при збудженні імпульсами світла довжиною 1 мкс світлодіода з $\lambda p = 400$ нм: 1 - зразок F, 2 - F1, 3 - F2, 4 - F'2

Нанесення плівок poly - Si та a - Si (зразки F1 та F2 відповідно) призводить до суттєвого зменшення амплітуди сигналу фото - е.р.с. (в 12 разів з плівкою poly - Si та в 19 разів для зразка з плівкою a - Si порівняно з відповідним значенням для зразка F), що засвідчує порівняння кривих 3 і 2 із кривою 1 на рис. 3.11. Також суттєво прискорюється кінетика загасання сигналу фото - е.р.с.

Для зразка з насиченою киснем плівкою a - Si (зразок F'2, крива 4 на рис. 3.2.6) амплітудне значення сигналу фото - е.р.с. збільшується більш ніж в 2 рази, порівняно з відповідним значенням в зразку, де плівка a - Si не насичена киснем (зразок F2, крива 3 на рис. 3.11). В той самий час кінетика спаду фото - е.р.с. пришвидшується, порівняно з кінетикою в зразку F2.

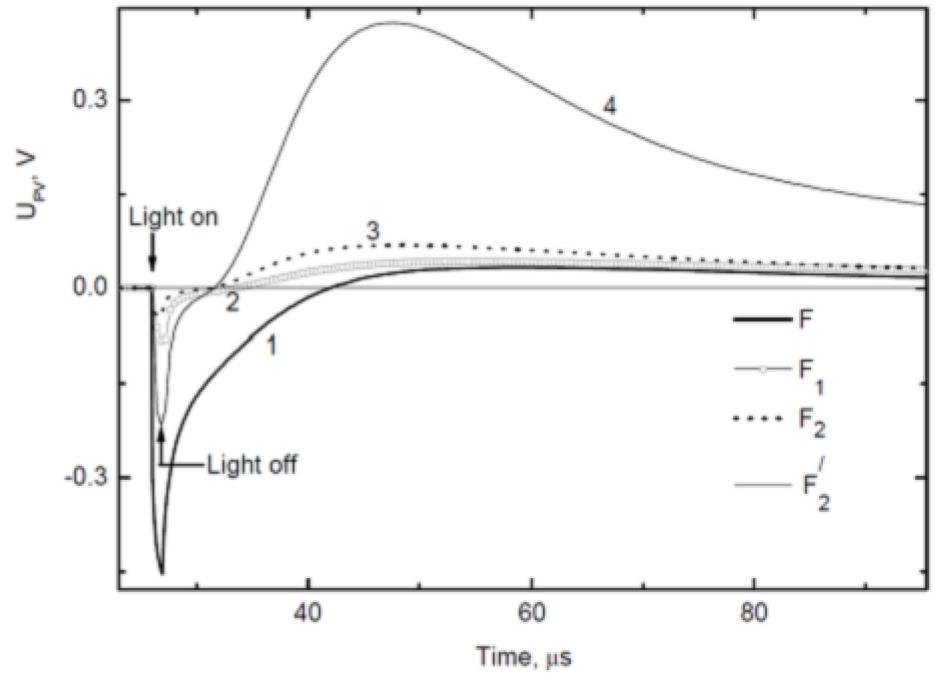


рис. 3.12 Кінетика фото-ЕРС в досліджуваних зразках, при збудженні імпульсами світла довжиною 1 мкс світлодіода з $\lambda_p = 870$ нм. 1 – зразок F, 2 – F1, 3 – F2, 4 – F'2.

Ділянки спаду сигналу фото - е.р.с. на рис. 3.11 апроксимувалися сумою експоненціальних кривих. Виявилось, що для зразка F ділянка спаду добре апроксимується біекспоненціальним законом, а для зразків F1, F2, F'2 – моноекспоненціальним. Результати такого обчислення сталих часу загасання τ_1 і τ_2 наведено в таблиця 4.

таблиця 4 Результати апроксимації даних рис. 3.11 біекспоненціальною спадаючою функцією.

Зразок	$\tau_1, \text{мкс}$	$\tau_2, \text{мкс}$
F	$0,6 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$
F ₁	$0,6 \pm 0,1$	–
F ₂	$0,6 \pm 0,1$	–
F'2	$0,20 \pm 0,05$	–

При освітленні світлом із $\lambda_p = 870$ нм, часові залежності сигналу фото - е.р.с. суттєво ускладнюються (криві 1 – 4 на рис. 3.12). Протягом дії

світлового імпульсу в 1 мкс сигнал фото - е.р.с. монотонно зростає за абсолютною величиною і набуває від'ємного пікового значення. Після вимкнення збуджуючого світла сигнал фото - е.р.с. починає зменшуватись за абсолютною значенням до певного моменту часу, коли він змінює свій знак з негативного на позитивний. Після цього сигнал збільшується, сягаючи максимального позитивного значення, а потім починає монотонно зменшуватись до нуля.

При нанесенні плівок poly - Si (зразок F1, крива 2 на рис. 3.12) та a - Si (зразок F2, крива 3 на рис. 3.12) величина негативного пікового значення сигналу фото - е.р.с. в момент освітлення зменшується відповідно в 5,5 та 10 разів, порівняно з вихідним зразком F (крива 1 на рис. 3.12). Насичення киснем плівки a - Si (зразок F'2, крива 4 на рис. 3.12) призводить до зростання пікового від'ємного значення сигналу фото - е.р.с. (в 4,5 рази порівняно зі зразком F2). Із порівняння даних рис. 3.11 та рис. 3.12 видно, що нанесення плівок та обробка в атмосфері кисню впливає загалом подібним чином на негативну ділянку кривої релаксації фото - е.р.с. при обох типах фотозбудження.

Навпаки, позитивна складова фото е.р.с. на рис. 3.12 демонструє дещо іншу тенденцію при нанесенні плівок poly - Si та a - Si (максимальне позитивне значення на кривих 2 і 3 для зразків F1 та F2 перевищує відповідне значення на кривій 1 для зразка F). При насиченні киснем плівки a - Si (зразок F'2) спостерігається суттєве зростання величини фото - е.р.с. на додатній ділянці кривої 4 на рис. 3.12 (в 6 разів порівняно зі зразком F2).

Зрозуміло, що відмінність кривих релаксації фото - е.р.с., поданих на рис. 3.11 та рис. 3.12, зумовлена різною глибиною проникнення світла із $\lambda_p = 400$ нм та 870 нм в зразки. Як зазначено вище, вона становить приблизно 20 нм та 15 мкм для $\lambda_p = 400$ нм та 870 нм відповідно.

Зонні схеми зразків F1 та F2, побудовані з використанням даних попередніх досліджень [173], [174], [175] та [144], подано на рис. 3.13 та рис. 3.14. Подібно до зразка F (рис. 3.9), при $\lambda p = 400$ нм збудження носіїв заряду, їх розділення із формуванням фото - е.р.с. та рекомбінація, що визначає кінетику загасання фото - е.р.с., будуть переважно відбуватися на гетеропереході a-Si/ $Ge_{0,25}Si_{0,75}$ або poly-Si/ $Ge_{0,25}Si_{0,75}$. Процеси такого фотозбудження зображені стрілками 1 та 1' на рис. 3.13 та рис. 3.14. Як наслідок, домінуватиме негативна складова фото – е.р.с., позначена як $-U_{PV1}$ на рис. 3.13 та рис. 3.14. Зменшення амплітудного значення фото – е.р.с. в момент вимкнення світла при нанесенні плівок poly - Si та a - Si можна пов'язати як зі зменшенням вигину зон біля поверхні $Ge_{0,25}Si_{0,75}$ (рис. 3.9) при нанесенні плівок poly - Si та a - Si, так і з утворенням центрів швидкої рекомбінації носіїв заряду в шарах poly - Si та a - Si і на межах поділу poly - Si / $Ge_{0,25}Si_{0,75}$ та a - Si / $Ge_{0,25}Si_{0,75}$. Для зразка F1 останній ефект ілюструється на рис. 3.13, де стрілками 3 і 4 позначені процеси захоплення електронів на центри рекомбінації RC в шарі poly - Si та інтерфейсні стани IS, а стрілками 3' і 4' – процеси захоплення дірок на них.

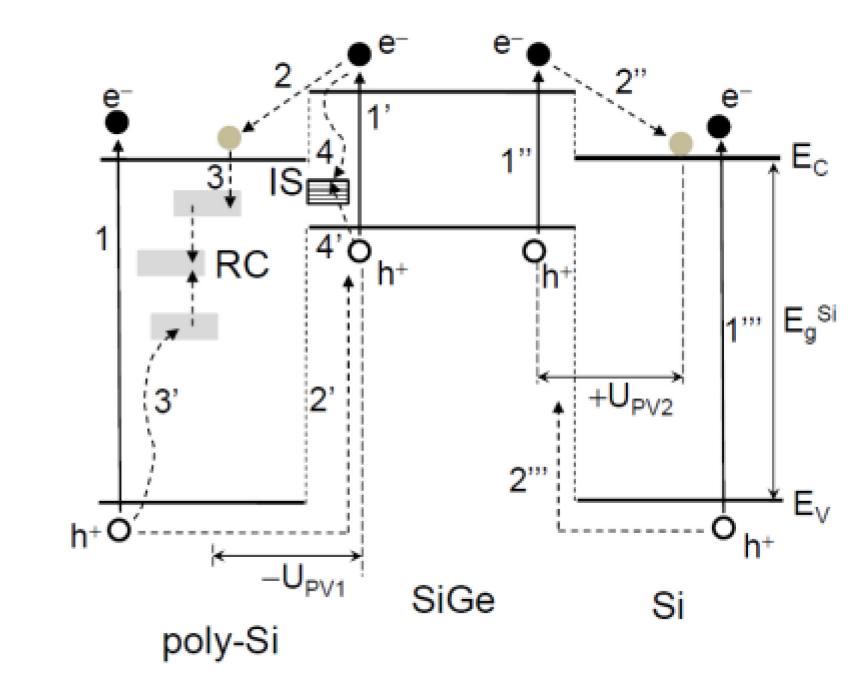


рис. 3.13 Зонна схема гетероструктури $\text{poly-Si} / \text{Ge}_{0.25}\text{Si}_{0.75} / \text{c-Si}$ (зразок F1). RC – центри рекомбінації в шарі poly-Si , IS – інтерфейсні стани на межі поділу $\text{poly-Si} / \text{Ge}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$.

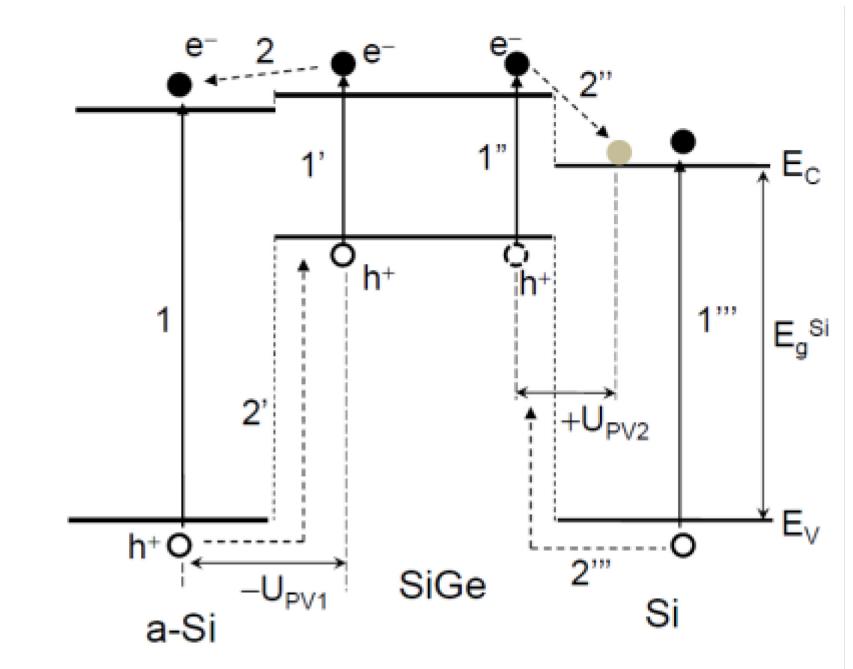


рис. 3.14 Зонна схема гетероструктури $\text{a-Si} / \text{Ge}_{0.25}\text{Si}_{0.75} / \text{c-Si}$ (зразок F2).

Дані таблиця 4 свідчать про незмінність швидкої складової загасання фото - е.р.с. із τ_1 у зразках F, F1 та F2, яка суттєво зменшується при насиченні

киснем плівки а - Si у зразку F'2. Вихідний зразок F виявляє двокомпонентну кінетику (τ_1 і τ_2 у таблиця 2), що може свідчити про існування центрів захоплення у шарі $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$. При цьому нанесені шари poly - Si та а - Si генерують додаткові центри рекомбінації у них та на межі поділу poly - Si / $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$ чи а - Si / $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$, що й пришвидшує в цілому релаксацію фото - е.р.с..

Досить цікавим є одночасне збільшення амплітуди фото - е.р.с. (крива 4 на рис. 3.11) та скорочення часу релаксації фото - е.р.с. (τ_1 для зразка F'2 у таблиця 4). Дійсно, амплітуду фото - е.р.с. у стаціонарному випадку можна подати у вигляді [174]

$$U_{HV}(0) \sim \frac{e\tau GL}{\epsilon\epsilon_0} \quad (3.4)$$

де τ і G - час життя та темп генерації фотозбуджених носіїв заряду, L – довжина просторового розділення нерівноважних e^- і h^+ , ϵ_0 - електрична стала, а ϵ - діелектрична проникність. З цього виразу випливає, що зменшення τ (й відповідне зменшення τ_1 у таблиця 4) повинно супроводжуватись гасінням амплітуди фото - е.р.с. $U_{PV}(0)$, що не спостерігається у зразку F'2. Відпал в атмосфері кисню очевидь збільшує величину GL .

При збудженні нерівноважних носіїв заряду світлом із $\lambda_p = 870$ нм, їх розділення та рекомбінація будуть відбуватися на обох гетеропереходах - poly -Si / $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$ або а - Si / $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$ та $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$ / c - Si (стрілки 1'' та 1''' на рис. 3.13 та рис. 3.14). Це й зумовлює виникнення позитивної складової фото - е.р.с. + U_{PV2} , цілком подібно до розглянутої вище фото - е.р.с. у зразку F (рис. 3.9). Зміну знака сигналу фото - е.р.с., яка спостерігається у цьому випадку, можна пояснити тим, що процеси рекомбінації нерівноважних

носіїв у приповерхневих шарах зразків F, F1 та F2 відбуваються набагато швидше у порівнянні з процесами рекомбінації на гетеропереході $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75} / \text{c-Si}$. Окрім того, можна припустити, що при насиченні плівки а-Si киснем відбувається не тільки зменшення часу життя нерівноважних носіїв заряду в а-Si, а й часткове зміщення положення рівня Фермі в $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$, результатом якого є збільшення вигину зон та рознесення нерівноважних носіїв заряду (збільшення L у виразі для $U_{\text{PV}}(0)$) на гетеропереході $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75} / \text{c-Si}$. Як наслідок, починаючи з деякого моменту часу після вимикання світла, позитивна складова сигналу фото-е.р.с. починає домінувати над негативною складовою сигналу, утворюючи результиручу позитивну фото-е.р.с. (рис. 3.12).

3.2.1. ВИСНОВКИ

1. Виявлено, що при збудженні імпульсами світла з піковою довжиною хвилі 400 нм сигнал фото-е.р.с. в гетероструктурах $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75} / \text{c-Si}$, $\text{poly-Si} / \text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75} / \text{c-Si}$, $\text{a-Si} / \text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75} / \text{c-Si}$ та $\text{a-Si(O)} / \text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75} / \text{c-Si}$ монополярний і від'ємний, а при фотозбудженні на 870 нм - біполярний.

2. Нанесення тонких шарів а-Si та poly-Si на поверхню $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$ призводить до суттєвого зменшення величини та прискорення швидкості релаксації від'ємної складової сигналу фото-е.р.с. і незначного збільшення величини додатної складової сигналу фото-е.р.с.

3. Насичення киснем шару а-Si в гетероструктурі $\text{a-Si/Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75} / \text{c-Si}$ призводить до суттєвого зростання величини додатної складової сигналу фото-е.р.с.. Такий ефект може бути використано для розробки ефективних сонячних елементів на основі гетероструктури $\text{a-Si/Ge}_x\text{Si}_{1-x} / \text{c-Si}$.

4. Запропоновано модельні уявлення, згідно з якими формування та релаксація додатної і від'ємної складових сигналу фото-е.р.с. зумовлені

просторовим розділенням та рекомбінацією нерівноважних носіїв заряду на гетеропереходах, утворюваних на границях шару $Ge_{0,25}Si_{0,75}$ з підкладкою Si та плівками а - Si і poly - Si. Суттєве зростання величини додатної складової сигналу фото - е.р.с. в гетероструктурі а - Si / $Ge_{0,25}Si_{0,75}$ / с - Si з насиченим киснем шаром а - Si в цілому можна пояснити збільшенням вигину зон в шарі $Ge_{0,25}Si_{0,75}$, що викликає більш ефективне рознесення фотогенерованих електронів і дірок в $Ge_{0,25}Si_{0,75}$.

3.3. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХОНЬ Si IЗ КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ Ge

Здатність епітаксійних (утворених різними сталими кристалічної гратки підкладки та епітаксійної плівки) напружень значно збільшувати рухливість заряду в гетероструктурних тонкоплівкових приладах засвідчена у дослідженнях [176], [177], та [178]. Також в роботах [179], [180] описані структурні зміни в подібних гетероструктурах. Зацікавленість до цієї теми, зокрема, обумовлена новими ефектами механічних напружень в таких приладах як високоефективні каталізатори [181], хімічні паливні елементи [182], напівпровідникові комірки для фото - анодного електролізу [183], сонячні батареї [184], та акумулятори [185].

Технологія поєднання властивостей напівпровідниківих квантових точок (КТ) з впливом механічних напружень може оптимізувати такі прилади засновані на Ge КТ в матриці Si, як сонячні батареї [186], [187], електронні [188], та оптоелектронні [189] компоненти. Область цього дослідження привертає цікавість завдяки можливості відносно легко варіювати ширину забороненої зони в структурах Si - Ge. Ця сфера застосування в світовій літературі відома як band - gap engineering. Досліджувані процеси можуть бути застосовані для покращення технологій виробництва та вдосконалення інтегральних схем на основі кремнію.

Використання механічних напружень для зміни властивостей матеріалів, зокрема для виробництва та покращення властивостей напівпровідникових приладів відоме в світовій практиці як strain engineering. Ці маніпуляції з Ge КТ та Si - Ge нанолистами вирощеними на підкладці Si часто досліджувалися, як перспективний напрям вдосконалення електроніки та нанотехнологій на протязі останнього десятиліття [190], [191]. Варто відмітити значний прогрес наноелектроніки та нанооптики представлений такими приладами на основі Ge КТ, як нові самоорганізовані структури Ge КТ з типорозміром 3 нм при укладанні $\text{SiO}_2 / \text{SiGe}$ нанолистів, високо чутливі фототранзистори на основі Ge КТ, також високо продуктивні транзистори метал - оксид - напівпровідник (МОП - структура), що був продемонстрований в роботах [192], [193].

Подібна технологія була попередньо комп'ютерно змодельована, на цій моделі досліджено пригнічення негативних ефектів зменшення пропускної здатності на між фазових границях в гетероструктурах. Отримані таким чином розрахунки свідчать, що цього можна досягти шляхом створення деформаційними полями областей відокремлених від між фазної межі, в яких накопичуються і затримуються вільні заряди [194]. Таке захоплення носіїв заряду і розділення електрон - діркової пари може бути посилене збільшення фото - е.р.с в гетероструктурах Si / Ge шляхом осадження Ge на окиснений шар Si [194], [195].

В роботі перевіряли підвищення сигналу фото - е.р.с., зумовлене структуруванням поверхонь Si з квантовими точками Ge. Експериментально отриманий і інтерпретований вплив на фото - е.р.с., спричинений рухом фото - збуджених електронів всередину напружених зон, які були створені в глибині підкладки Si імплантованими Ge КТ. Ці результати покращують уявлення про адаптацію фотоелектричних властивостей наноматеріалів.

У цій роботі протиставлено два різні типи КТ Ge імплантованих в матрицю Si, а саме структури зразків А і В. Їх вирощували за допомогою технології шарування, більш відомої як layer - cake [196], [197], [198]. Для отримання в матрицях SiO_2 та Si_3N_4 щільного, тривимірного масиву (3D-) масиву Ge КТ проводилась термічна оксидація Si - Ge. Зразки такого типу вже були розглянуті лабораторією моого наукового керівника в роботах [199],[200].

Зразки типу В були отримані покроково. В якості бази для створення структури були використані підкладки Si з кристалографічною орієнтацією полірованої поверхні {100}. На першому кроці на неї нанесено епітаксійний шар Si_3N_4 товщиною 37 нм за допомогою осадження при температурі 780 °C, в якості початкового матеріалу було використано $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{NH}_3$. На другому кроці на підкладку нанесений шар звичайного етеру (ефіру) тетраетоксисилану ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$), який більш відомий в світовій літературі як TEOS. Перший крок виконувався шляхом хімічного осадження з газової фази в умовах пониженої тиску, при якому відбувся лужний каталіз гідроліза ефіру. Результат другого кроку зображений на рис. 3.15 (а). На третьому кроці проводилось нанесення шару полікристалу $\text{Si}_{0,83}\text{Ge}_{0,17}$, в подальшому полі - SiGe. При його нанесенні шари $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_2$ виступали як буферні допоміжні покриття. Полі - SiGe був хімічно осаджений з газової фази при низькому тиску та температурі 620 °C. В якості газу носія використовувався He. Початковими продуктами реакції виступали $\text{SiH}_4 / \text{GeH}_4$, розведені в газі носії до концентрацій 20 / 10 % відповідно. Товщина, нанесеного таким чином шару полі - SiGe становить 35 нм. Схематично зображені результат другого кроку зображені на рис. 3.15 (б)

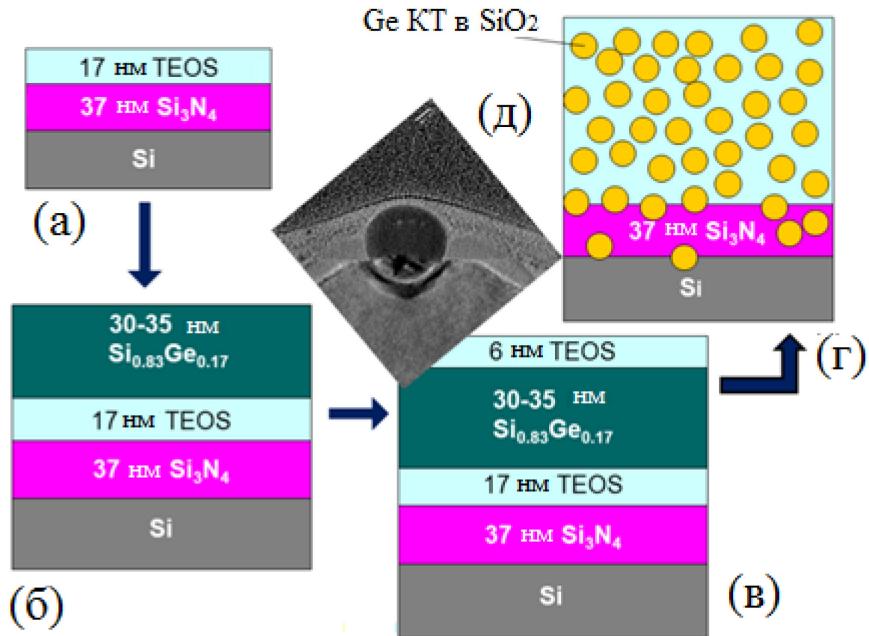


рис. 3.15 Блок - схема виробничого циклу зразку В. зображення (д) є репрезентативне зображення ПРЭМ, що демонструє сферичну КТ, поховану всередині підкладки Si у отриманому зразку.

Поверх шару полі - SiGe було нанесено закритий SiO_2 товщиною 6 нм, щоб зменшити випаровування Ge з SiGe під час подальшого високотемпературного селективного окислення Si всередині шару, як показано на рис. 3.15 (в). Вологе термічне окислення полі-SiGe проводили в навколошньому середовищі H_2O_2 при 900°C протягом 14 хвилин. Знадобилося 7 хвилин, щоб повністю окислити Si в полі-SiGe шарі та створити КТ Ge в матриці SiO_2 що можна побачити на рис. 3.15 (г). Згодом структуру відпалюють ще 7 хвилин. Зарегістровано розширення шару SiO_2 із вбудованими КТ Ge внаслідок окислення до товщини 25 нм при початковій товщині 10 нм, що було опубліковано в [201]. Вирощування експериментального зразка А, що використовується тут, виконувалося циклічними стадіями від (б) до (г), а структура Б була виготовлена в 4 наступних циклах і закінчена осадженням верхнього шару SiO_2 товщиною 26 нм.

Було встановлено, що товщина отриманого шару SiO_2 із вбудованими КТ Ge становить (377 ± 7) нм. Застосовуючи метод трансмісійної електронної мікроскопії поперечного перерізу (cross-sectional transmission electron microscopy STEM), було виявлено, що точки мають розподіл розмірів у діапазоні від ≈ 3 нм до 7 нм із середнім діаметром приблизно 4,9 нм.

Під час термічного окислення полі-SiGe, власне Si переважно утворює термічно стабільний SiO_2 , тоді як Ge відокремлюється від SiO_2 , а атоми Ge залишаються у вигляді осадів на межі розділу між оксидом і неокисленим SiGe. Атоми Ge можуть альтернативно стати рухливими та дифундувати крізь об'єм SiO_2 та Si_3N_4 , доки самі атоми не агломерують, утворюючи нанокристали Ge та перекристалізовуються в КТ Ge [202],[203]. Це свідчить про те, що положення та щільність КТ Ge можна точно контролювати шляхом припинення процесу окислення [204].

Зразок структури A був виготовлений шляхом нанесення набору шарів Si_3N_4 (17–20 нм), полі- $\text{Si}_{0,83}\text{Ge}_{0,17}$ (20 нм) і фінального SiO_2 (6 нм) поверх підкладки Si за допомогою описаних вище методів, що можна побачити на рис. 3.16 (а). Окислення шарів стопки в H_2O_2 при 900°C протягом 10 хвилин спричинило КТ Ge в матриці $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, як показано на рис. 3.16 (б).

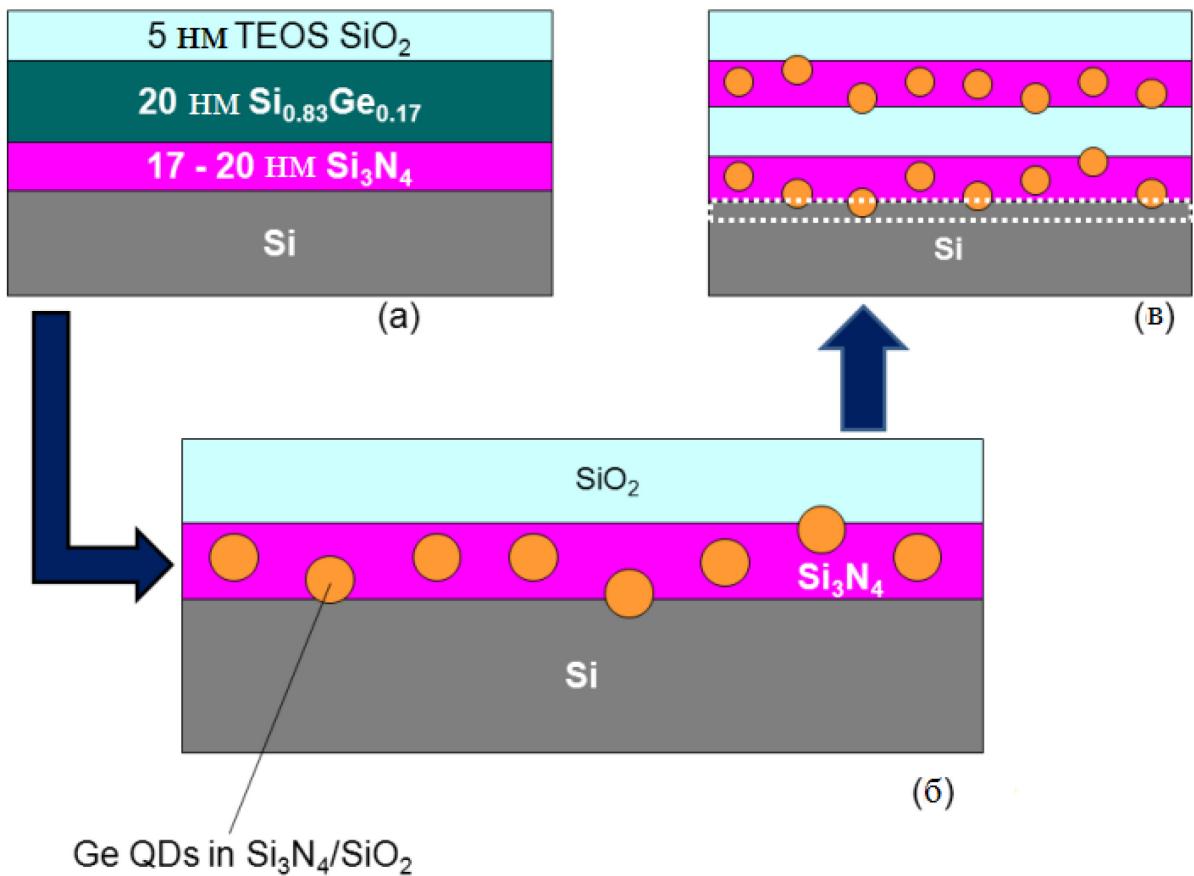


рис. 3.16 Схематичне зображення виготовлення структури А. На малюнку (в) пунктиром зображене область фото - відгуку в підкладці Si.

Виявляється, що шар Si_3N_4 слугує ефективним буферним шаром для міграції КТ Ge під час окислення [205]. Структура А була виготовлена у 8 послідовних циклах етапів (а) і (б), і структура, отримана після двох етапів (б), представлена рис. 3.16 (б). Товщина отриманого набору шарів варіюється від 542 до 564 нм.

Розмір квантових точок Ge та їх щільність у кожному шарі Si_3N_4 стека легко регулюється шляхом зміни умов термічного окислення. У структурі А точки мають розподіл розмірів в діапазоні від $\approx 8,8$ нм до $15,5$ нм із середнім діаметром приблизно 12 нм. Виготовлені квантові точки рухаються крізь навколошній Si_3N_4 , нарешті вбудовуючись у кремнієву підкладку, як раніше вважали в роботі [205]. Конденсаторна фото – е.р.с., що використовується тут

досліжує тонку при поверхневу область кремнієвої підкладки, яка схематично позначена прямокутною областю в рис. 3.16(в).

Отже велика різниця між параметрами кристалічної гратки між підкладкою Si та зануреною в нею Ge КТ створює деформацію на їх межі поділу. У свою чергу, це може спричинити зміни у вигині енергетичних рівнів поверхні / інтерфейсу та тривалості життя і рекомбінації носіїв заряду, що впливає на величину фото – е.р.с. та час загасання відповідно.

На основі цих спостережень було враховано кілька геометрій вирощеної структури, які схематично намальовані на рис. 3.17 (а), (б), (в).

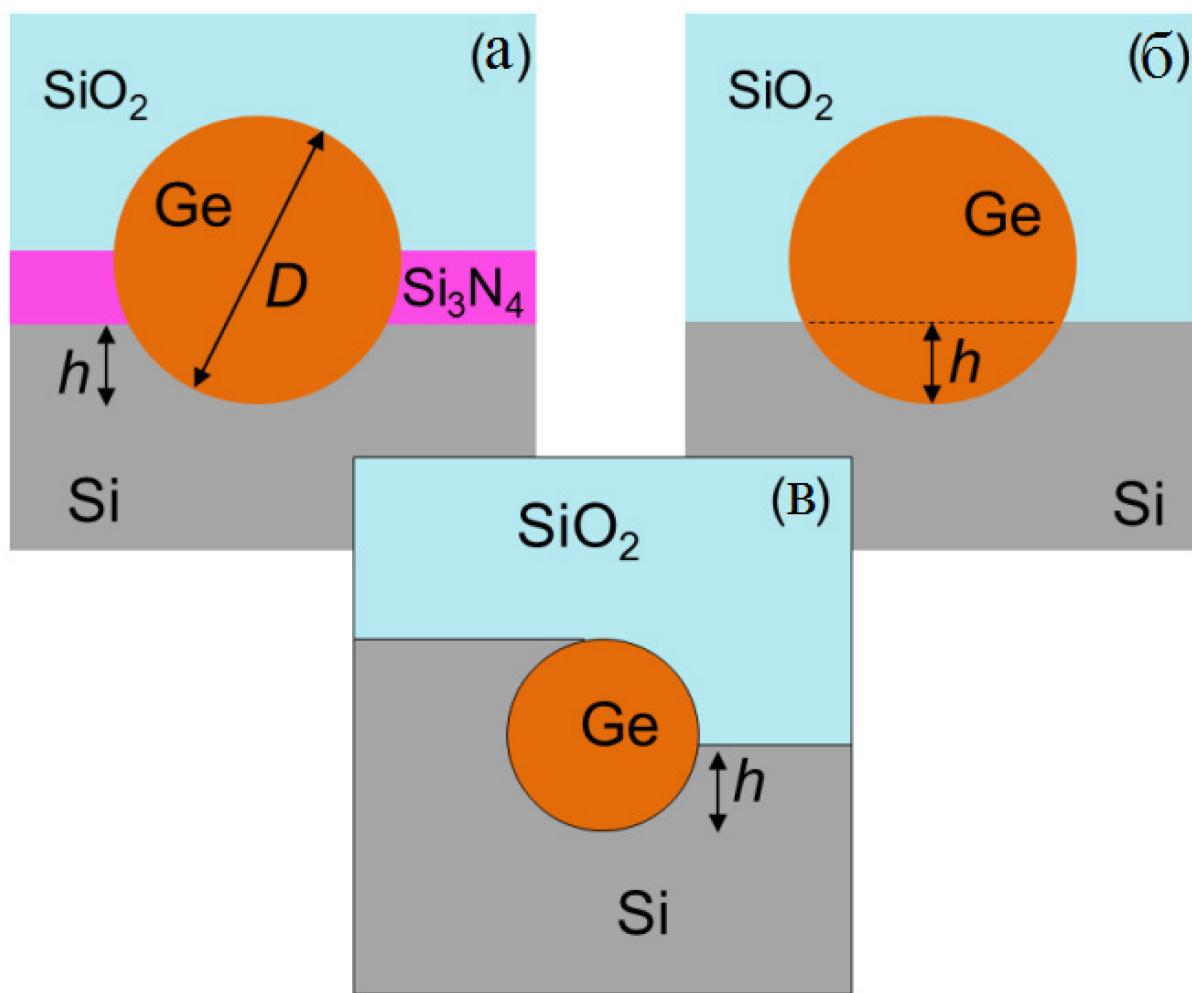


рис. 3.17 Принципова схема геометрії в структурах А(а) і Б(б), що являє собою точку германію сферичної форми, яка має діаметр D і розташована

на відстані h під поверхнею кремнію. Ескіз асиметрично захованої точки у зразку структури В, також зображеній на (в).

Добре відомо, що велика неузгодженість між гратками Ge та Si породжує значні пружні деформації поблизу меж розділу між двома напівпровідниками. Як наслідок, фотозбуджені носії заряду захоплюються шарами Ge або квантовими точками, таким чином впливаючи на фото – е.р.с. відповідь гетероструктури Ge / Si. В даній роботі за даними експерименту та обчислень розглянуто три конфігурації точок Ge, які схематично зображені на рис. 3.17 (а), (б), (в). Пружні деформації в цих гетероструктурах Ge/Si були розраховані за допомогою методу скінченних елементів (FEM) з деталями розрахунку, наведеними в іншій роботі співавторів [194]. Основний результат зміни деформації в поперечному перерізі КТ Ge в геометрії зображених на рис. 3.17 (в) був обрахований та представлений візуально на рис. 3.18. Маючи на увазі, що параметр кристалічної гратки $a_{Ge} > a_{Si}$, де a_{Si} - параметр підкладки Si, а a_{Ge} - найближча відстань між атомами в точці германію. Таким чином, Ge точка стискається (міжфазна деформація стиску $S_{\parallel} < 0$ на рис. 3.18) поблизу межі Ge/Si, з максимальним значенням $\approx 4\%$.

Щоб отримати електронні (ψ_e) і діркові (ψ_h) хвильові функції в гідростатичних (S_h) і дровісних (S_b) деформаціях, спричинених КТ Ge, розміщеними всередині Si, можна використати раніше використовуваний співавторами формалізм у [194]. Можна почати з рівняння Шредінгера, яке в даному випадку можна записати як:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}^{e,h}} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^{e,h}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_{e,h}(y, z) + U_{e,h}(y, z) \psi_{e,h}(x, y) = E_{e,h} \psi_{e,h}(y, z) \quad (3.5)$$

, де $m_{\parallel}^{e,h}$, та $m_{\perp}^{e,h}$ є ефективними масами в площині та поза площею відповідно, $E_{e,h}$ є енергією електрона (e) та дірки (p). Потенціали утримання

електронів та дірок $U_{e,h}(x,y)$, враховують утримання носія в точці та потенціали, викликані деформацією можна записати як:

$$U_e(y,z) = \Delta E_c + a_c S_h(y,z) + \frac{\Delta_0}{3} + \frac{b_c S_b(y,z)}{3} \quad (3.6)$$

$$U_h(y,z) = \Delta E_v + a_v S_h(y,z) + \frac{\Delta_0}{3} + \frac{b_v S_b(y,z)}{3} \quad (3.7)$$

Тензор напружень береться у вигляді:

$$T_{ij}(y,z) = c_{ijkl}(S_{kl}(y,z) - S_{0kl}(y,z)) \quad (3.8)$$

,де c_{ijkl} та S_{kl} – тензори модуля пружності та деформації відповідно.

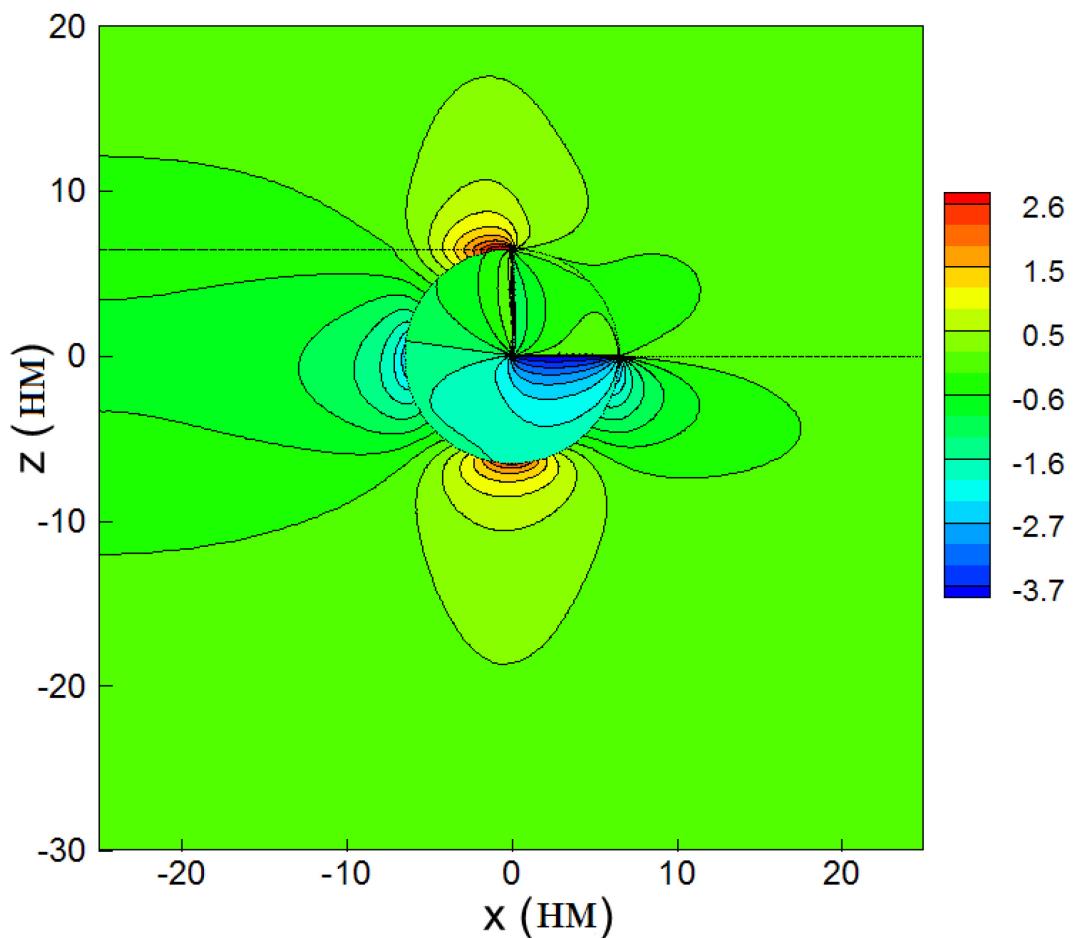


рис. 3.18 Деформації S_{\parallel} у площині навколо КТ Ge, розміщеної всередині Si при $h = D/2$ у геометрії представлена на рис. 3.17(в). Деформація розтягу

розвивається в областях $+S_{\parallel}$, тоді як значення $-S_{\parallel}$ відповідають деформаціям стиску, що виникають у конструкції.

Початковий тензор деформації, викликаний невідповідністю кристалічної решітки через КТ Ge, вбудовані в кремній можна записати як

$$S_{0kl}(y, z) = \frac{a_{Si} - a_{Ge}}{a_{Si}} \delta_{kl} \quad (3.9)$$

де δ_{kl} є дельта-функцією Кронекера. У моделюванні ми застосовуємо стандартні граничні умови, як описано в [194]. Це корисно, щоб визначити довжини поділу електронів і дірок d_{eh} , це вимірювання візуалізоване на рис. 3.19 (a).

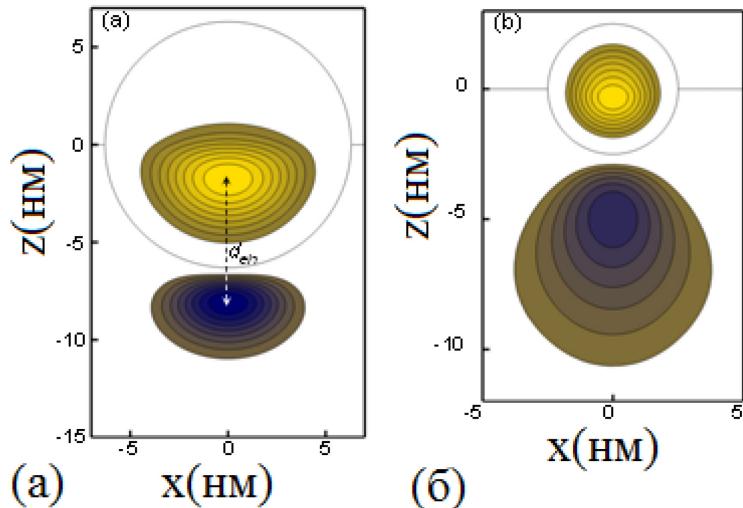


рис. 3.19 Розрахунок $|\psi|^2$, функції ймовірності для вільних електронів (області $|\psi|^2$ в підкладці Si) та дірок (області $|\psi|^2$ в середині квантової точки), для структур А та Б на (a) і (б) відповідно. Оцінені довжини розділення електронів і дірок d_{eh} є 6,5 нм для (a) та 4,6 нм для (б).

На рис. 3.20 порівнюються часи (t) - залежного сигналу фотоелектричної напруги (релаксація фото – е.р.с.) $U_{pv}(t)$ в структурах типу А на кривій (1) та типу Б на кривій (2), що були записані після вимкнення світла, яким відбувалось фото збудження, в момент часу $t = 0$. Як видно, на додаток до повільнішого спалу в кривій (1), амплітуда сигналу фото – е.р.с.

явно більша в структурі А відносно структури Б крива (2) та референсу крива (3). Амплітуда $U_{pv}(t = 0)$ структури А більша в $\approx 1,4$ рази.

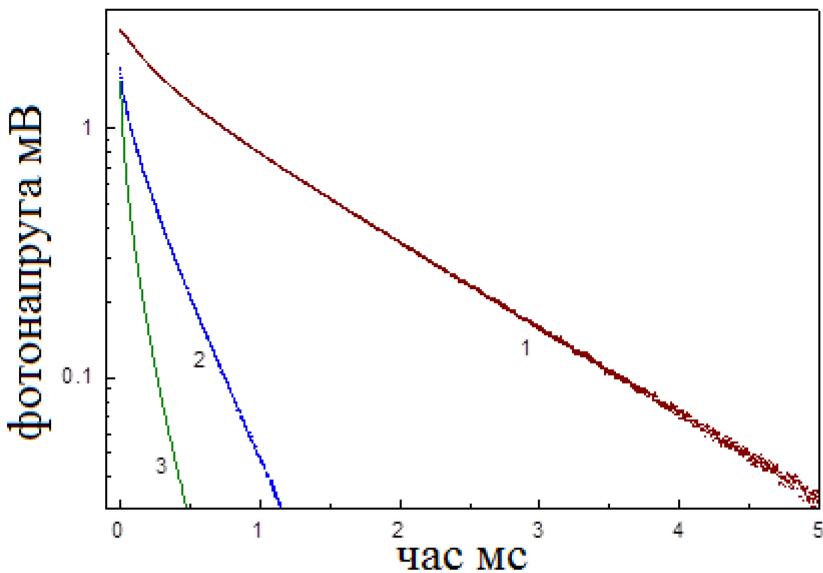


рис. 3.20 Релаксація фото е.р.с. структури А(1) та структури Б(2) збуджено світлом червоного лазерного діода. Для порівняння, крива 3 показує розпад, взятий на підкладці Si з шаром SiO_2 товщиною 351 нм, вирощеним на поверхні.

За виразом (3.4) величина сигналу фото - е.р.с. пропорційна довжині просторового розділення фотогенерованих e^- та h^+ , що позначено на рис. 3.19, як d_{eh} . Як проілюстровано на рис. 3.19, збільшення d_{eh} у структурі А відносно структури Б (а) і (б) відповідно відповідає збільшенні амплітуді $U_{pv}(t = 0)$ та тривалішому процесу релаксації на рис. 3.20 (1) і (2) відповідно.

Цьому спостереженню можна дати кількісну оцінку. Можна віднести співвідношення $U_{pv}(t = 0)$ на кривих (1) та (2) рис. 3.20 до відстані розділення носіїв заряду d_{eh} , отриманих на рис. 3.19 (а) та (б). Ці співвідношення в обох випадках дуже близькі до 1,4, ілюструючи, що фундаментальна фізика, яка лежить в основі поведінки фотоелектричного сигналу, є правильною.

Крім того, можна було вважати, що поява пасток, пов'язаних з КТ Ge, може уповільнити розпад кривої 1 рис. 3.20. Це здається виправданим у

даному випадку, оскільки релаксація фото – е.р.с. поступово стає повільнішим із збільшенням розміру точки та покращенням якості інтерфейсу Ge/Si.

Таким чином, можна підігнати лінійні частин кривих розпаду, побудованих у напівлогарифмічному масштабі, до одного показника:

$$U_{pv}(t) = U_{pv}(0) \exp(-t / \tau) \quad (3.10)$$

Апроксимація по формулі (3.10) дає константу розпаду фото – е.р.с. $\tau_B = 0,29\text{ мс}$ у структурі В та $\tau_A = 1,01\text{ мс}$ в структурі А, тоді як значення $\tau_{Si/SiO_2} = 0,16\text{ мс}$ було отримано в окисленій Si підкладці на рис. 3.20 криві (2), (1), (3) відповідно.

3.3.1. ВИСНОВКИ

Експериментально показано, що деформація інтерфейсу Ge/Si суттєво впливає на величину сигналу фото-е.р.с. та кінетику його релаксації. Цей ефект знаходить пояснення та кількісне узгодження із залежністю від деформації в околі інтерфейсу довжині просторового розділення фотогенерованих електронів та дірок.

3.4. ТЕРАГЕРЦОВА ПРОВІДНІСТЬ НАДТОНКИХ ПЛІВОК Au НА КРЕМНІСВИХ ПОВЕРХНЯХ, ПОКРИТИХ MPTMS

Незважаючи на той факт, що фізичні властивості металевих плівок дуже добре вивчені в роботі [206], дослідженням надтонких металевих плівок із товщиною у декілька нм досі приділяється значна увага. Це обумовлено тим, що фізичні та хімічні властивості таких надтонких плівок значно відрізняються від властивостей об'ємних металів [207], [208],[209]. Зокрема, важливе значення мають дослідження опто - електронних

властивостей тонких золотих плівок завдяки їх використанню у виготовленні метаматеріалів та нано-плазмонних пристройів [210]. У випадку надтонких плівок Au, наприклад, 10-нм у роботі Кіма зі співавторами [211], було показано, що **їх вимірювані** властивості (наприклад, посилення напруженості електричного поля, ілюстрованого на рис. 1.3) можуть бути збільшені до 6 разів у порівнянні із плівками товщиною 100 нм. Сказане підтверджує, що виготовлення та дослідження опто-електронних властивостей тонких плівок Au є важливою і актуальною задачею.

Слід відзначити, що надтонкі плівки Au товщиною у декілька нм виявляють переколяційний перехід метал-діелектрик [212], [213]. Хоча як електронно - променеві, так і термо - випарювачі дозволяють осадження золотих плівок з товщиною у декілька нм, нарощений шар Au є вкрай неоднорідний. Процес осадження зазвичай призводить до утворення ізольованих золотих острівців нанометрових розмірів до того моменту, поки буде сформована суцільна плівка Au [214]. Цей факт зазвичай обмежує найменшу товщину золотого шару, що може бути практично використаний. Для утворення суцільної плівки найменшої можливої товщини було розроблено декілька методів. Наприклад, використовувалось попереднє нарощування на підкладку іншого шару [215], наприклад, Ti, Ge чи Cr на підкладці Si, перед осадженням золота. Однак, атоми із цього додаткового шару дифундують в золото і забруднюють нарощувану плівку Au [216], [217]. Інша можливість – використати метод «сирого шаблону» (template - stripped) [218], однак він призводить до недосконалої укладки шарів [219]. Окремі дослідники розміщували органічний буферний шар (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) між плівкою золота та підкладкою [220]. Використання такого органічного буферного шару дозволяє отримати однорідну тонку плівку Au нижче за переколяційний перехід метал-діелектрик [214].

Але плівки такого роду раніше не досліджувались в терагерцовому частотному діапазоні, що є принципово важливим для створення плазмонних і нано - фотонних приладів. Оскільки дійсна та уявна частини електропровідності може бути знайдена із даних часово - роздільної ТГц спектроскопії, дослідження оптичних властивостей також дозволяє отримати дані із динаміки носіїв заряду в таких плівках. У ТГц спектральному діапазоні ефект посилення напруженості електричного поля перевищує відповідне значення у видимому діапазоні електромагнітних хвиль [221], оскільки діелектрична проникність золота у ТГц діапазоні у сотні тисяч разів більша у порівнянні з видимим діапазоном.

У цьому пункті досліжується зростання ТГц провідності у надтонких плівках Au, нанесених на кремнієві підкладки, вкриті шаром МРТМС. Для порівняння комплексної провідності золотих плівок, нанесених на підкладки Si з та без буферного шару МРТМС, проводились вимірювання з використанням часово-роздільної ТГц спектроскопії в частотному діапазоні від 0,4 до 2,0 ТГц. Отримані результати порівнювались із даними електропровідності на сталому струмі (dc провідність).

На рис. 3.21 подано скануючи електронно-мікроскопічні (SEM) зображення, що показують морфологію поверхні нарощених золотих плівок різної товщини. Видно, що морфологія суттєво залежить від товщини плівки. На ранній стадії осадження частинки золота утворюють ізольовані островці, що обумовлено поверхневою дифузією золота. При продовженні осадження вони збільшуються в розмірах, а потім зливаються, утворюючи мережеву структуру. При товщині 5,8 нм плівка, вирощена на МРТМС, з'єднує золоті скupчення, що утворюють мережу –рис. 3.21 (г). Навпаки, нанесення плівки Au без використання буферного прошарку МРТМС виявляє ізольовані скupчення –рис. 3.21 (ж). При більших товщинах плівка, вирощена на буферному шарі МРТМС (рис. 3.21(а), (б)), є більш суцільною з меншою

кількістю порожнеч у порівнянні з плівкою, нанесеною без прошарку MPTMS (рис. 3.21 (д), (е)). Це покращення плівок, вирощених на MPTMS, можна пояснити тим фактом, що реакція з MPTMS зменшує поверхневу дифузію золота, утворюючи центри нуклеації та ведучи до просторово неперервної плівки [214].

У тонкій металевій плівці порожнечі обумовлюють розсіювання електронів на межі кластерів Au, що природно погіршує електропровідність золотої плівки. Як наслідок, можна очікувати, що плівка Au, вирощена на MPTMS, матиме підвищенну провідність у порівнянні із провідністю тієї ж плівки, вирощеною без буферного шару.

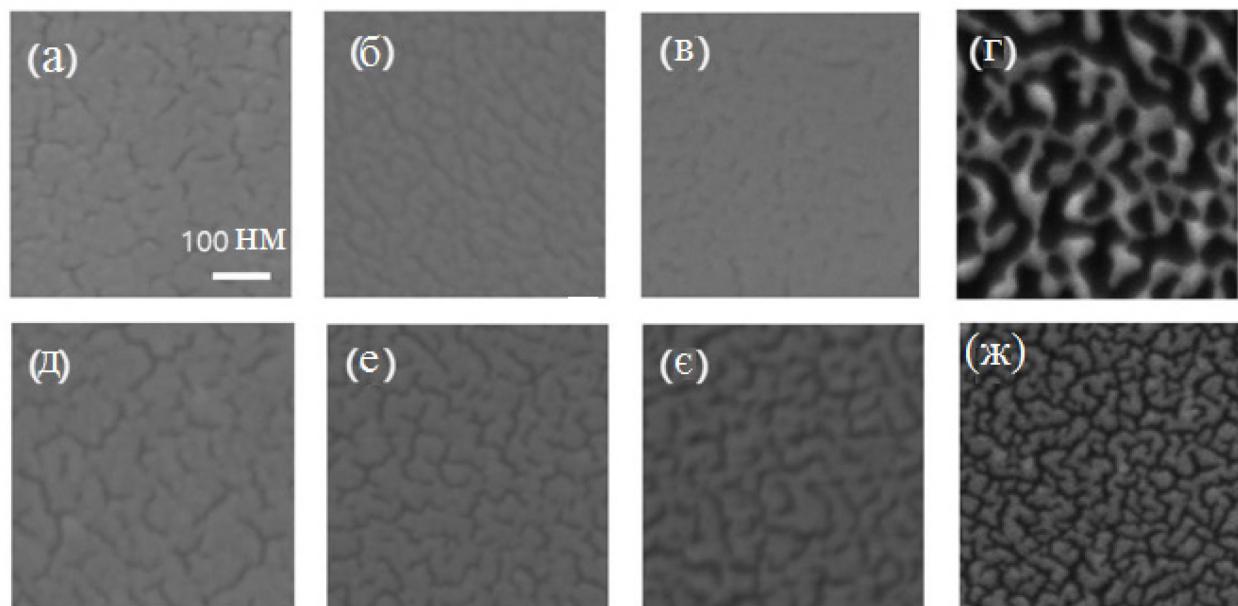


рис. 3.21 SEM зображення плівок Au, нанесених на шар MPTMS (верхній ряд) та безпосередньо на підкладку Si (нижній ряд). Товщина плівок Au 10,5 нм (а), 8,2 нм (б), 7,6 нм (в), (з) та 5,8 нм (г), (ж).

Для дослідження електричних властивостей надтонких плівок золота на терагерцовій частоті вимірювалась комплексна електропровідність за допомогою часово-роздільної ТГц спектроскопії (див. п. 1.3). На рис. 3.22 показано часову розгортку електричних полів, що пройшли скрізь досліджувані зразки із двома товщинами плівок Au. Чітко видно, що

коєфіцієнт проходження знижується при покритті зразків шаром МРТМС. Комплексні електричні поля в частотному представленні можна отримати Фур'є-перетворенням, як показаного на рис. 3.22.

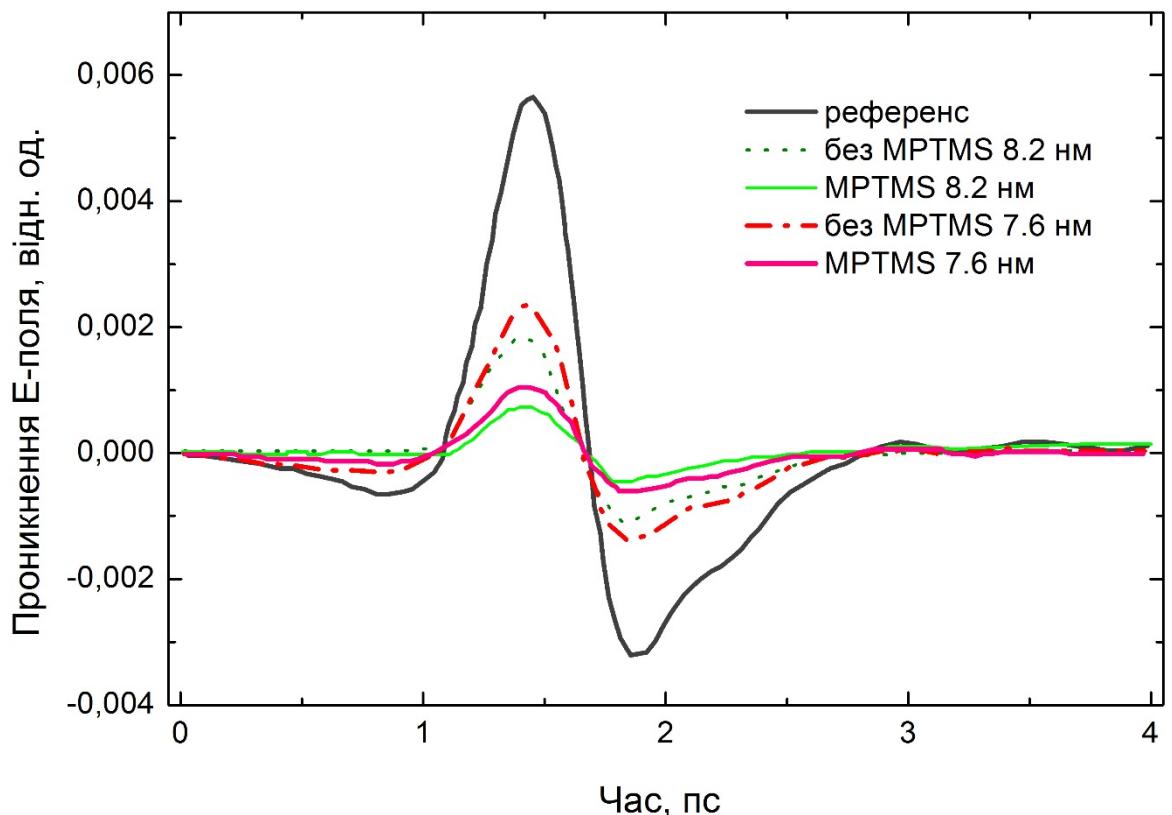


рис. 3.22 Часова розгортка електричних полів, що пройшли скрізь золоті плівки товщиною 7,6 нм (червоні криві) та 8,2 нм (зелені), вирощені на буферному прошарку МРТМС (суцільні лінії) та без нього (пунктир). Чорна лінія - дані для еталонної підкладки Si.

У свою чергу, ці дані дозволяють обчислити показники заломлення за відомими спiввiдношеннями металооптики [222]

$$\frac{\tilde{E}_{f+s}(\omega)}{\tilde{E}_s(\omega)} = \frac{t_{12}t_{23} \exp(ik_0n_2h)}{(1 + r_{12}r_{23} \exp(2ik_0n_2h)t_{13} \exp(ik_0n_1h))} \quad (3.11)$$

де t_{ij} та r_{ij} – вiдповiдно комплекснi коефiцiєнти пропускання та вiдбивання Френеля мiж середовищами i та j, n_i – показник заломлення середовища ($i = 1, 2, 3$ вiдповiдно для повiтря, надтонкої плiвки золота

товщиною h , підкладки Si) з використаними значеннями $n_1 = 1$ та $n_3 = 3,4$, індекси при напруженості електричного поля відносяться до підкладки (s) та нанесеного на неї шару (f).

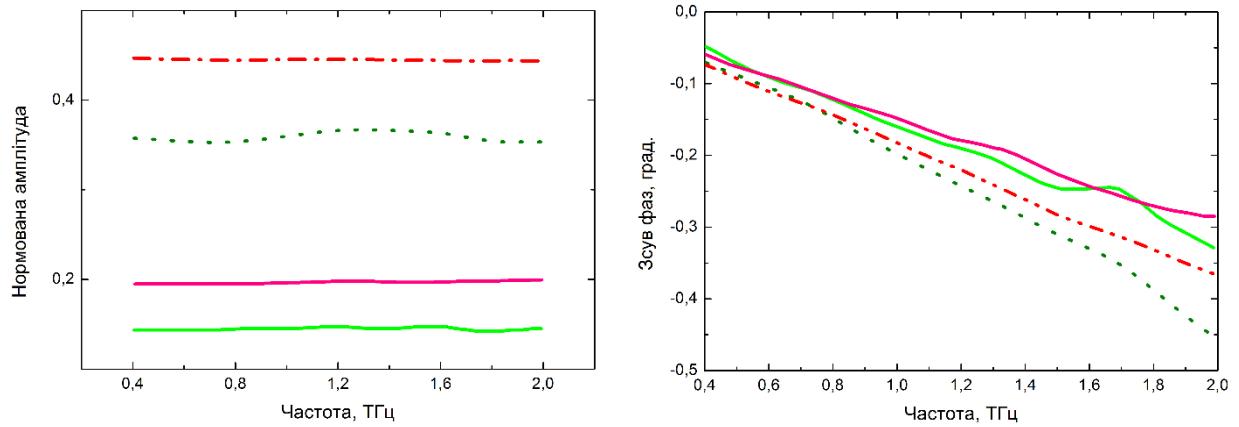


рис. 3.23 Відповідні рис. 3.22 Фур'є-перетворені амплітуди (ліворуч) та фази (праворуч).

При цьому підкладка Si служила референсом для дослідження нарощених плівок Au з та без прошарку MPTMS. Величини напруженості електричних полів, що пройшли скрізь кремнієві підкладки з та без нанесеного шару MPTMS виявилися однаковими - практично нерозрізнені червоні та чорні лінії на рис. 3.24. Це засвідчує, що усі данні для коефіцієнтів пропускання, нормовані на вихідну кремнієву підкладку (без нанесених шарів MPTMS та Au) дадуть ті самі результати, що отримуються при нормуванні на кремнієву підкладку, покриту MPTMS.

Використовуючи екстраговані значення показників заломлення, комплексна провідність плівки золота може бути знайдена зі співвідношення [223]:

$$n_2^2(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\epsilon_0\omega} \quad (3.12)$$

Комплексну провідність також можна знайти з формули Тінкхама [224]:

$$\frac{\tilde{E}_{f+s}(\omega)}{\tilde{E}_s(\omega)} = \frac{1+n_3}{1+n_3 + Z_0 \tilde{\sigma}(\omega) h} \quad (3.13)$$

де Z_0 – імпеданс вільного простору. Формула Тінкхама дає ті самі значення комплексної провідності для тих самих частот та товщин плівки, що й розрахунки з коефіцієнтів Френеля за формулами (3.11) та (3.12) – рис. 1.1.

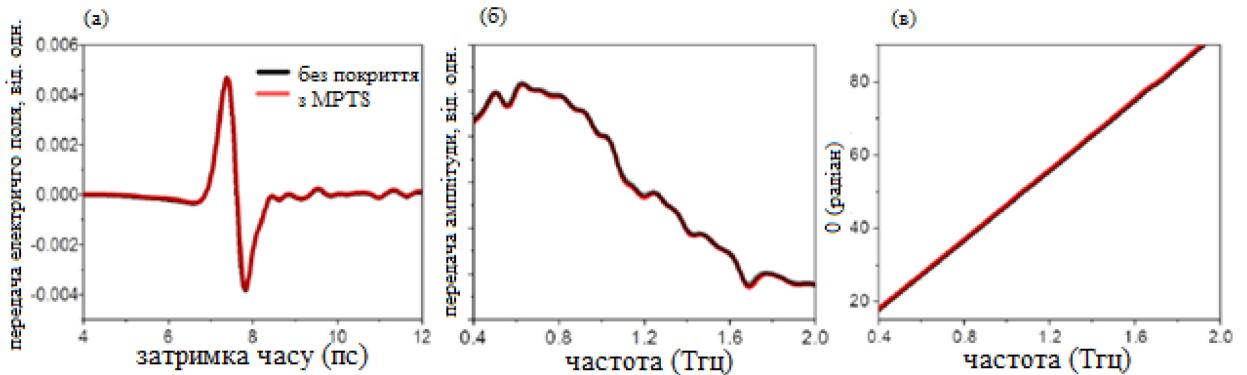


рис. 3.24 Часова розгортка напруженості ТГц електричних полів, що пройшли скрізь кремнієві підкладки з (червоні лінії) та без (чорні лінії) нанесеного шару MPTMS (а). Відповідні Фур'є-перетворені амплітуди (б) та фази (в).

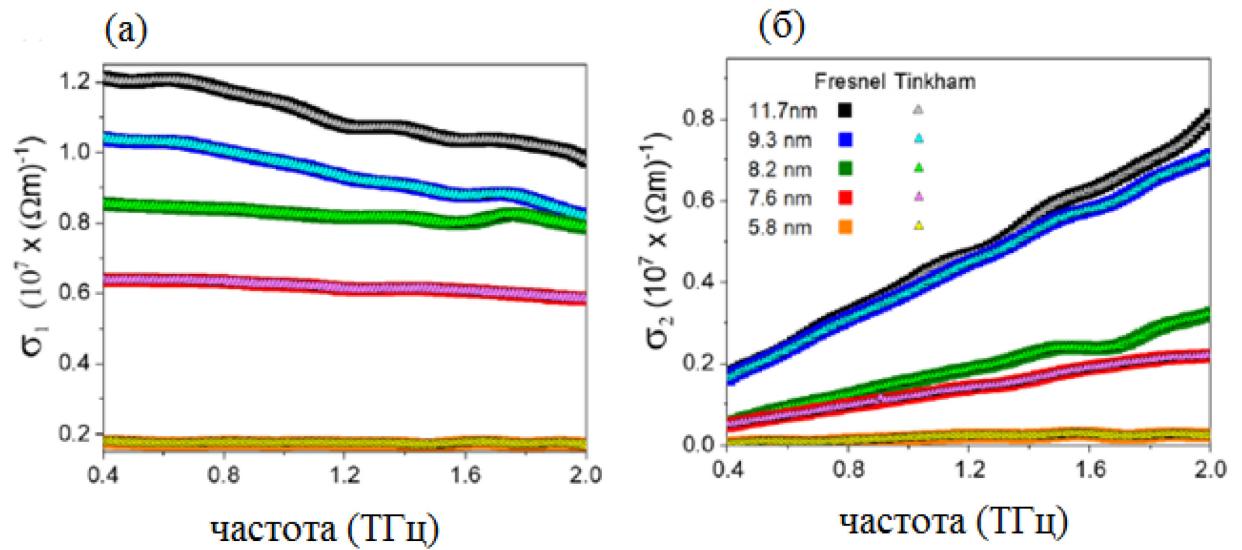


рис. 3.25 Порівняння дійсної (σ_1) та уявної (σ_2) частини комплексної провідності зразків Si/MPTMS/плівка Au різної товщини, знайдені з коефіцієнтів Френеля (квадрати) та з формули Тінкхама (трикутники).

На рис. 3.26 показані дійсна та уявна частини комплексної провідності плівок різної товщини. Суцільні лінії відповідають провідності зразків, виготовлених із буферним прошарком MPTMS, а пунктирні – частотній залежності провідності зразків, виготовлених без прошарку MPTMS. Видно, що дійсна частина провідності майже частотно-незалежна, тоді як уявна частина лінійно зростає з частотою. Як можна очікувати, провідність зменшується зі зменшенням товщини плівки. Дійсно, в тонкіших плівках електронне розсіювання на поверхнях плівки та межах зерен повинно бути більш суттєвим, що й зменшує провідність. Плівка без прошарку MPTMS є ізоляючою ($\sigma_1 \approx 0$) при товщині 5,8 нм, тоді як плівка Au, осаджена на буферний шар MPTMS, залишається провідною ($\sigma_1 \approx 1.7 \times 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$). Ці спостереження демонструють, що поріг переходу метал-діелектрик знижується до товщини плівки 5,8 нм при покритті підкладки буферним шаром MPTMS.

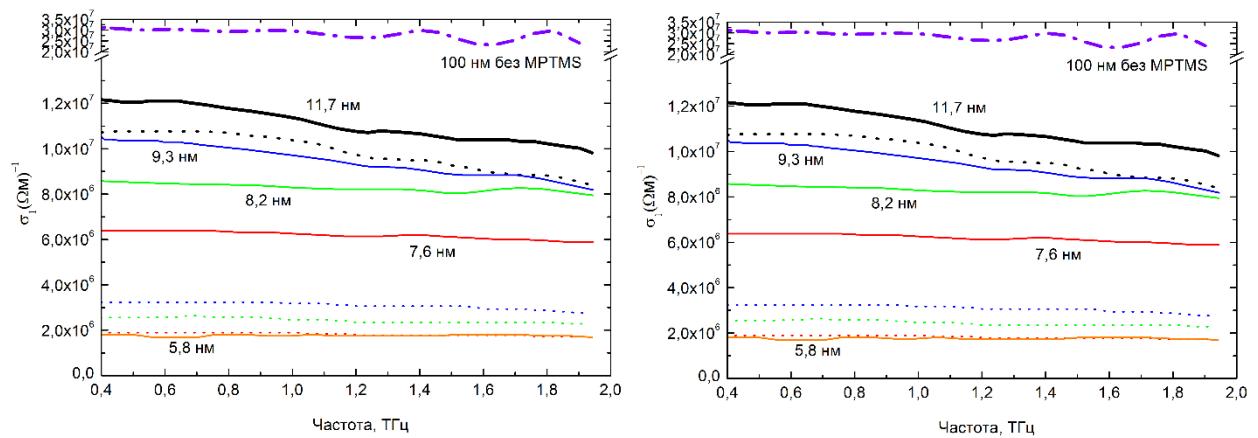


рис. 3.26 Дійсна (σ_1) та уявна (σ_2) частини комплексної провідності надтонких плівок Au різної товщини Суцільні лінії – з шаром MPTMS, пунктирні лінії – без цього шару.

Наведені на рис. 3.26 дані також свідчать, що плівки Au, вирощені із буферним прошарком MPTMS (суцільні лінії нарис. 3.26), мають більшу провідність, ніж плівки тієї ж товщини, нанесені без MPTMS (пунктирні лінії на рис. 3.4.6). Відношення $\sigma_{(\text{MPTMS})} / \sigma_{(\text{без MPTMS})}$ для дійсної (σ_1) та уявної (σ_2)

частини комплексної провідності надтонких плівок Au, вирощених із та без MPTMS, подано на рис. 3.27. Видно, що провідність плівок, осаджених на MPTMS, значно більша за провідність плівок, вирощених без такого буферного шару, коли плівка стає тонкішою за ≈ 11 нм (заштрихована область на рис. 3.27). Так, провідність зростає у 5 разів при товщині плівок Au 7 нм. При менших товщинах плівка, осаджена на підкладку без буферного шару MPTMS, є ізолюючою.

Коли острівці золота частково зливаються з утворенням частково неперервної плівки, провідність, як правило, здійснюється завдяки двом механізмам: (I) металеву провідність через повні зв'язки між острівцями та (II) термічно активоване тунелювання через ізольовані металеві острівці. Провідність збільшується з утворенням більшої кількості зв'язків між острівцями.

Спираючись на цю загальну точку зору, результати рис. 3.27 можна пояснити збільшенням провідності завдяки підвищенні горизонтальний безперервності в плівці, вирощеній на MPTMS. Як видно на рис. 3.21 (а), (г), у зразку з MPTMS острівці золота з'єднались в мережу навіть при товщині 5,8 нм. Для більшої товщини вони повністю з'єднуються між собою, утворюючи суцільну плівку. Навпаки, для зразка без покриття, показаного на рис. 3.21 (д), (ж), острівці золота роз'єднані за товщини плівки 5,8 нм. Крім того, острівці залишаються лише частково з'єднаними між собою навіть при товщинах, більших за 5,8 нм.

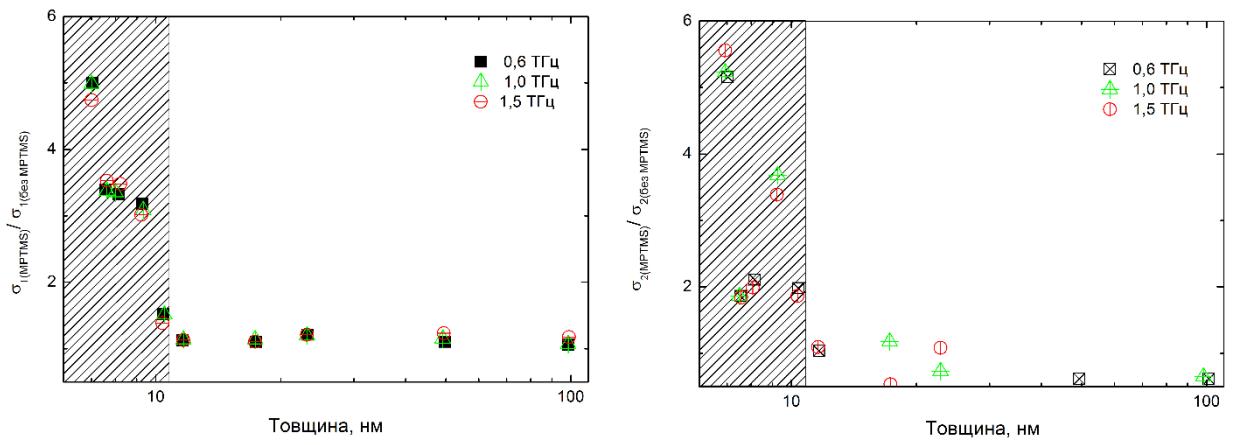


рис. 3.27 Відношення $\sigma_{(\text{MPTMS})} / \sigma_{(\text{без MPTMS})}$ дійсної (σ_1) та уявної (σ_2) частини комплексної провідності надтонких плівок Au, вирощених із буферним прошарком MPTMS, до відповідних значень для плівок, вирощених без MPTMS, на частотах 0,6 ТГц (квадрат), 1 ТГц (кружечок), 1,5 ТГц (трикутник). Товщина плівок – 7 нм, 7,6 нм, 8,2 нм, 9,3 нм, 10,5 нм, 11,7 нм, 17,5 нм, 23,3 нм, 50 нм та 100 нм. Дані для товщини 5,8 нм не наведено, оскільки для такої плівки без прошарку MPTMS $\sigma_1 \approx 0$ і відношення $\sigma_{1(\text{MPTMS})} / \sigma_{1(\text{без MPTMS})} \rightarrow \infty$. Коли плівка стає тоншою за 11 нм, відношення $\sigma_{(\text{MPTMS})} / \sigma_{(\text{без MPTMS})}$ швидко зростає (заштрихована область).

Для підтвердження величини провідності плівки, отриманої методом часово-роздільної ТГц спектроскопії ($\tilde{\sigma}$), вона порівнювалась зі значенням провідності на постійному струмі (dc провідність σ_0). Для цього можна використати співвідношення:

$$\tilde{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2 = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (3.14)$$

де τ – характерний час електронного розсіювання для золота.

Виміри σ_0 також проводились безпосередньо в конфігурації Ван дер Пойз з використанням комерційної установки для Холлівських вимірювань HL5500PC (BIO-RAD Co.). Перед вимірюваннями в кутках прямокутного золотого шару було нанесено срібні контакти. Отримані дані вимірювань σ_0 для різних товщин шару Au згруповано на рис. 3.28 разом з відповідними результатами вимірювань $\tilde{\sigma}$. Отримані дані свідчать, що значення провідності σ_0 , отримані двома зазначеними методами, співставні в межах похибки

вимірювання. З іншого боку, dc провідність най товщої плівки (100 нм) $\sigma_0 \approx 3,19 \times 10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ дещо менша за літературне значення провідності об'ємного кристалічного золота, $4,52 \times 10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ [225]. Такого роду зменшення σ_0 є типовим для металевих плівок, одержаних випаруванням, і пов'язувалось з ростом полікристалічних плівок [226].

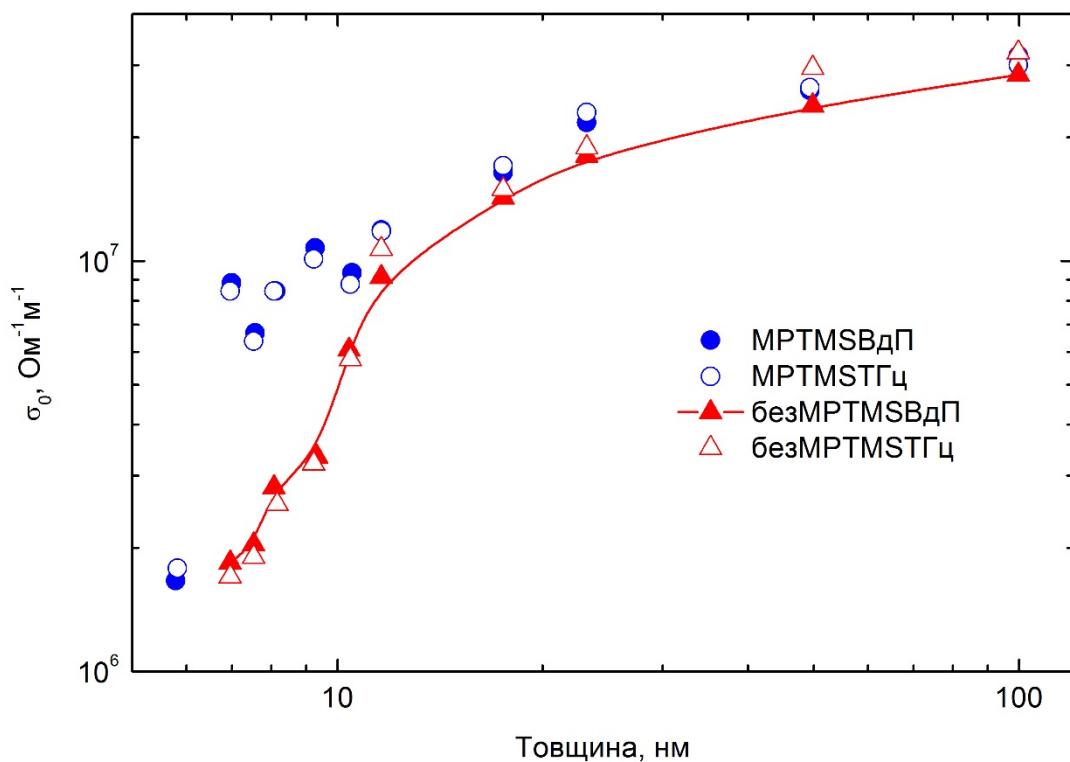


рис. 3.28 dc провідність σ_0 плівок Au, вирощених із (кружечки) та без (трикутники) буферним прошарком MPTMS, отримані з вимірювань Van der Poel (заповнені точки) та з вимірювань $\tilde{\sigma}$ і розрахунків за формулою

У цих дослідженнях ми також демонструємо, що надтонкі плівки Au, вирощені на MPTMS, здатні покращити ефективність роботи плазмонних пристройів. Серед таких пристройів все більшої популярності набуває антена із нано-щілиною через великі коефіцієнти посилення поля у них [227]. При падінні світла на наноантену, структуровану на тонкій металевій плівці, на краях металевої щілини накопичуються заряди завдяки індукованим світлом

струмам у металевій плівці (п. 1.3.1). Це накопичення заряду створює сильне електричне поле всередині та поблизу зазору. Повідомляється, що антена із щілиною шириною 1 нм забезпечує посилення поля до 25000 у терагерцовому діапазоні частот [228].

У цьому дослідженні було виготовлено надтонку антenu із замкненою нано-щілиною у терагерцовій області робочих частот. Бажана структура створювалась за допомогою електронно-променевої літографії на кремнієвій підкладці, вкритій шаром MPTMS та на підкладці без такого буферного шару. Згодом золото осаджувалося з використанням електронно-променевого випаровування, а наноантена отримувалася після зняття літографічної плівки.

Схематичне та SEM-зображення отриманої структури подано на рис. 3.29. Геометричні параметри зразків складали: товщина плівки Au $h = 8,2$ нм, ширина зазору $w = 340$ нм, $l_x = l_y = 50$ мкм і $p_x = p_y = 100$ мкм.

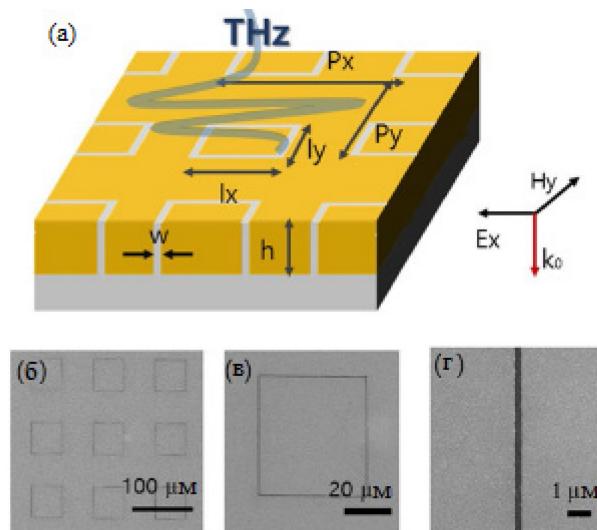


рис. 3.29 (a) Терагерцовий імпульс падає на структуровану на надтонкій золотій плівці наноантену. (б-г) SEM зображення антени із замкненою нано-щілиною при різних збільшеннях.

Сильне електричне поле, створюване всередині металевого зазору стає дипольним джерелом, в результаті чого посилюється далекопольова (far field)

проникність поля скрізь металеву нанощілину [229]. Згідно інтегрального формалізму Кірхгофа, близькопольове (near field) підсилення (в околі апертури) $E_{near}^{slot} / E_{near}^{aperture}$ може бути знайдено зі співвідношення:

$$\left| \frac{E_{far}^{slot}}{E_{far}^{aperture}} \right| = \frac{\frac{e^{ikR}}{i\lambda R} \int E_{near}^{slot} dA_{slot}}{\frac{e^{ikR}}{i\lambda R} \int E_{near}^{aperture} dA_{aperture}} = \frac{E_{near}^{slot} A_{slot}}{E_{near}^{aperture} A_{aperture}} \quad (3.15)$$

де A_{slot} та $A_{aperture}$ – площи відповідно металевої щілини та апертури ТГц пучка. Користуючись цим співвідношенням, виміряні далекопольова проникність $\frac{E_{far}^{slot}}{E_{far}^{aperture}}$ та відношення площи нанощілини до загальної площи випромінювання $\frac{A_{slot}}{A_{aperture}}$ дають можливість оцінити коефіцієнт посилення поля. З метою виявити виключно складову проникнення поля в області металевої нанощілини ми відняли окремо виміряну амплітуду поля, що пройшло скрізь суцільну металеву плівку, від відповідного значення для зразка із нанощілиною. Переданий скрізь зразок терагерцовий сигнал нормувався на сигнал референсу, що відповідає амплітуді поля, що пройшло скрізь кремнієву підкладку без осаджених на ній шарів. У вимірах використовувалась алюмінієва діафрагма розміром 2×2 мм^2 .

Результати експериментів представлено на рис. 3.30. Спектр пропускання зразка із нанощілинами, сформованими на МРТМС (верхня крива) виявляє смугу резонансного збудження фундаментальної моди хвилеводу із посиленням електричного поля у 44 рази на резонансній частоті (біля 0,55 ТГц). Навпаки, у зразка, вирощеному без буферного шару МРТМС не виявляється резонансних властивостей (нижня крива). Такий результат можна пояснити деградацією провідності золотої плівки, осадженої без

MPTMS. Як наслідок, у металевій плівці не індукуються струми достатньої для акумуляції заряду величини. Загалом, це результат демонструє, що використання плівки MPTMS дозволяє плазмонному пристрою із розмірами, меншими за 10 нм, діяти як терагерцова антена.

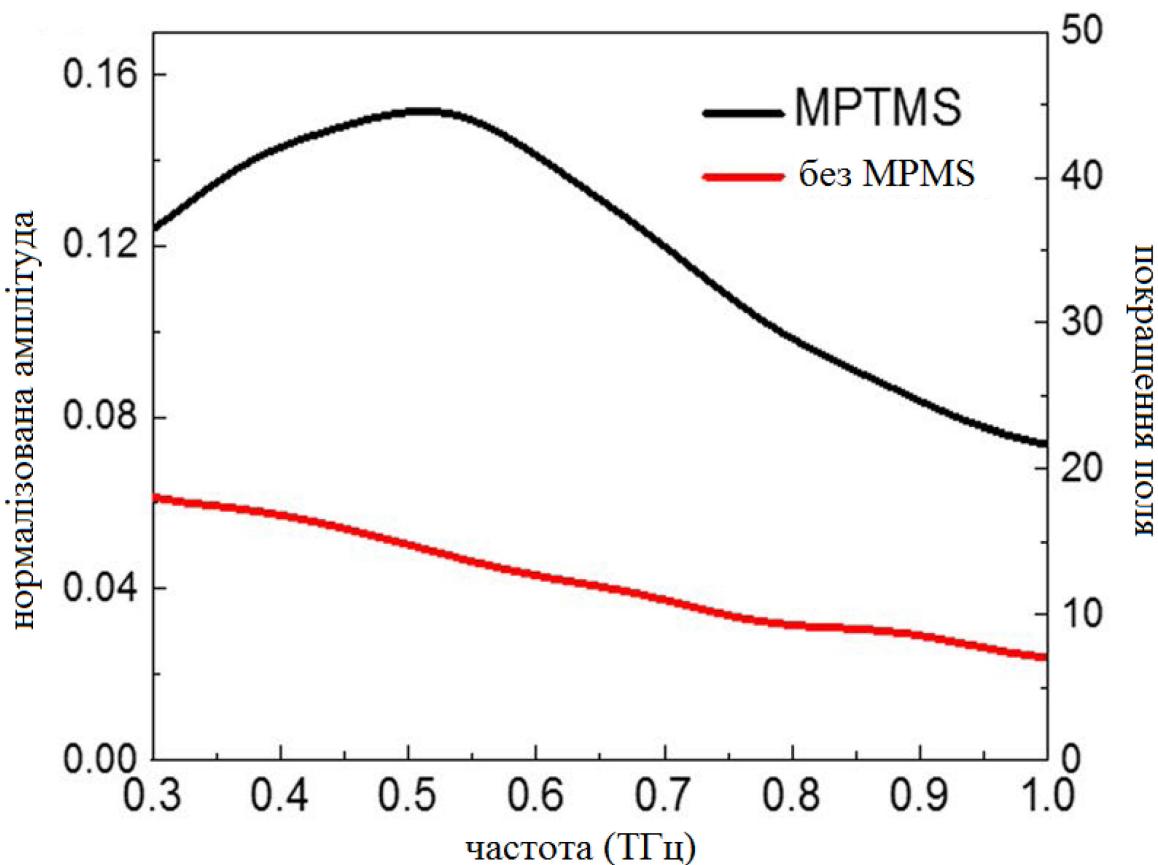


рис. 3.30 Коефіцієнти пропускання амплітуди TГц сигналу пілівкою Au залежно від частоти. Верхня крива – пілівка, осаджена на буферний шар MPTMS, нижня – без нього. Товщина пілівки Au 8,2 нм

3.4.1. Висновки

Таким чином, результати досліджень цього пункту свідчать:

1. Виготовлено надтонкі пілівки золота з використанням електронно-променевого випаровування у вакуумі на кремнієвих підкладках із буферним прошарком MPTMS. При практично важливій для виготовлення

плазмонних пристройів товщині у 5-6 нм плівка, вирощена на МРТМС, з'єднує золоті скupчення, що утворюють мережу й ведуть до більш просторово безперервної плівки у порівнянні із плівкою Au, осадженою без МРТМС. Нанесення плівки Au без використання буферного прошарку МРТМС виявляє ізольовані скupчення. При більших товщинах плівка, вирощена на буферному шарі МРТМС, є більш суцільною з меншою кількістю порожнеч у порівнянні з плівкою, нанесеною без прошарку МРТМС. Це покращення суцільності та однорідності плівок, вирощених на МРТМС, відкриває можливості збільшення їх електропровідності та застосування у нанофотоніці.

2. Вимірами комплексної електропровідності за допомогою часово-роздільної ТГц спектроскопії показано, що використання МРТМС знижує порогову товщину плівки Au для переколяційного переходу метал-діелектрик і призводить до 5-разового підвищення ТГц провідності.

3. Отримані дані демонструють покращену металеву поведінку надтонких шарів золота, осаджених на МРТМС, що відкриває ряд прикладних можливостей для виробництва терагерцових метаматеріалів і плазмонних приладів. Спираючись на проведені дослідження, виготовлено антенну із замкненою нано-щілиною з товщиною плівки Au 8,2 нм на терагерцову область робочих частот. Спектр пропускання зразка із нанощілинами, сформованими на МРТМС виявляє смугу резонансного збудження фундаментальної моди хвилеводу із посиленням електричного поля у 44 рази на резонансній частоті біля 0,55 ТГц.

4. ФОТО-ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СОНОХІМІЧНО ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ГЕТЕРО-НАНОСТРУКТУР

4.1. ФОТО-ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СОНОХІМІЧНО ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ГЕТЕРО-НАНОСТРУКТУР *Si / Ge*

Технології пасивації кремнієвих поверхонь користуються великим попитом, напр. в технологіях сонячних батарей [230]. В даний час основний метод поліпшення ефекту пасивації полягає в нанесенні пасиваційної плівки на поверхню кремнієвої пластини. Приповерхневі стани розділу походять від дефектів **звисаючого** зв'язку кремнію в тонкому епітаксіальному шарі товщиною кілька Å над поверхнею кремнієвої пластини. Ці звисаючі зв'язки утворюють низку рівнів пасток у забороненій зоні, що призводить до рекомбінаційних втрат неосновних носіїв [231]. Оксидно - нітридні **пакети** (ON) широко використовуються у високоефективних сонячних елементах як покриття проти відблиску та пасивуючий шар [231]. Було показано, що утворення зв'язків Si-O пригнічує небажане зростання на поверхні кремнію під час осадження a-SiO_x:H, і таким чином досягається чудова пасивація [232].

Хоча Ge, як і Si, є елементом IV групи, їх швидкості травлення можуть істотно відрізнятися одна від одної. Так, в окисних розчинах, таких як перекис водні (H₂O₂), Si утворює тонкий (1-1,2 нм) шар пасивуючого оксиду (SiO₂). У розчинах, які не містять HF, швидкість травлення Si обмежена утворенням SiO₂. З іншого боку, GeO₂ є водорозчинним, тому при окисленні Ge і травленні GeO₂ утворюється сітчасте травлення Ge. Як наслідок, у конкретному розчині, коли Si створює лише пасивуючий шар, Ge може травити зі швидкістю 4 нм/хв. Крім того, Ge може травитися в гарячій воді(H₂O), H₂O₂, HCl:H₂O₂, та H₂SO₄:H₂O₂, на відміну від Si. Зрештою, розчини, безпечні для обробки кремнію, не завжди безпечні для Ge.

Для отримання молекулярних ланцюжків можна використовувати звичайні органічні розчинники, такі як хлороформ (CHCl_3), дихлорметан (CH_2Cl_2) та інші. Наприклад, використання таких джерел вуглецю, як газоподібний CHCl_3 і мідний каталізатор, дає довго ланцюгові силіконові полімери, прикріплені до поверхонь Si [233]. Використовуючи порошкоподібний Si та CuCl як вихідні тверді речовини в киплячому шарі, можна очікувати виникнення ланцюгів метилхлорсиланів (MCS , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$) [234]. [235] повідомили про бромування різних ароматичних сполук у присутності $\text{KBr}/\text{H}_2\text{O}_2$ у двофазній системі вода/хлороформ. Що ще більш важливо, ця реакція не відбувається при звичайному механічному перемішуванні, але може бути швидко виконана під ультразвуковим опроміненням. Раніше розглядалися різні аспекти пасивації поверхні Si та SiGe у таких роботах як [236], [237], [238], [239], [240], [241], [242], [243], [244]. Зокрема, було показано, що сонохімічна обробка в хлороформі (CHCl_3) значно покращує відповідь на поверхневу фото – е.р.с.(SPV) [245]. Значно довший час розпаду та сильніші сигнали фото – е.р.с. спостерігалися в тонких шарах SiGe та аморфного Si/SiGe, вирощених на Si.

У цьому розділі **аналізується що** сигнал фото – е.р.с. знятий з пластини Si може бути значно посиленій завдяки сонохімічній обробці в дихлорметані (CH_2Cl_2). Подібний ефект можна спостерігати для поверхонь SiGe, хоча величина посилення набагато менша. Тому можна припустити, що такий етап сонохімічної обробки буде корисним для пасивації поверхні в процесах виготовлення сонячних елементів на основі Si та SiGe.

У вимірах цього пункту використовувалось декілька серій зразків. Зразки мали прямокутну форму з поперечним розміром 10×10 мм і товщиною 300 мкм. Зразки кремнію виготовляли зі стандартної пластини монокристалічного кремнію КДБ-10 (c-Si), яка була орієнтована (100).

Зразки з шаром SiGe були вирощені з використанням аналогічних пластин c-Si (100) товщиною 300 мкм як підкладки. Використовували стандартний метод CVD з використанням SiH₄/GeH₄/H₂ при температурі 500°C і тиску 200 Па. Перед осадженням шару SiGe власний оксид на поверхні кремнієвої підкладки видаляли за допомогою H₂, при 1000°C. Товщина отриманого шару SiGe становила 100 нм.

Структуру, морфологію та хімічну структуру зразка SiGe визначали за допомогою рентгенівської дифракції (XRD).

Безпосередньо перед виконаннямsonoхімічних обробок поверхні всіх зразків протравлювали протягом 5 хвилин у 40% розчині HF. В результаті такої процедури з поверхні зразка було видалено оксидний шар і ті самі умови поверхні підтримувалися перед наступною sonoхімічною обробкою. Щоб виключити утворення оксидного шару на поверхні зразка після HF травлення та sonoхімічної обробки, зразки висушували в потоці аргону та витримували в атмосфері аргону до початку вимірювання.

4.1.1. СОНОХІМІЧНА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХОНЬ SiGe ТА Si

Рентгенівські дифракційні дослідження, проведенні на не монохроматизованому Cu_α випромінюванні, підтверджують, що орієнтація підкладки Si є (100). Дослідження в інтервалі кутів дифракції (2θ)=25–100° ніяких дифракційних максимумів, крім дифракційного максимуму (400) кремнію, не виявляють. На рис. 4.1 зображено фрагмент дифрактограми в околі кутів (2θ)=67–72°, де чітко видно досить інтенсивний дублет, що належить цьому дифракційному максимуму Si. Походження такого дублету обумовлено наявність в характеристичному спектрі α₁ та α₂ складових з довжинами хвиль λ₁=0,15405 нм та λ₁=0,15443 нм, відповідно.

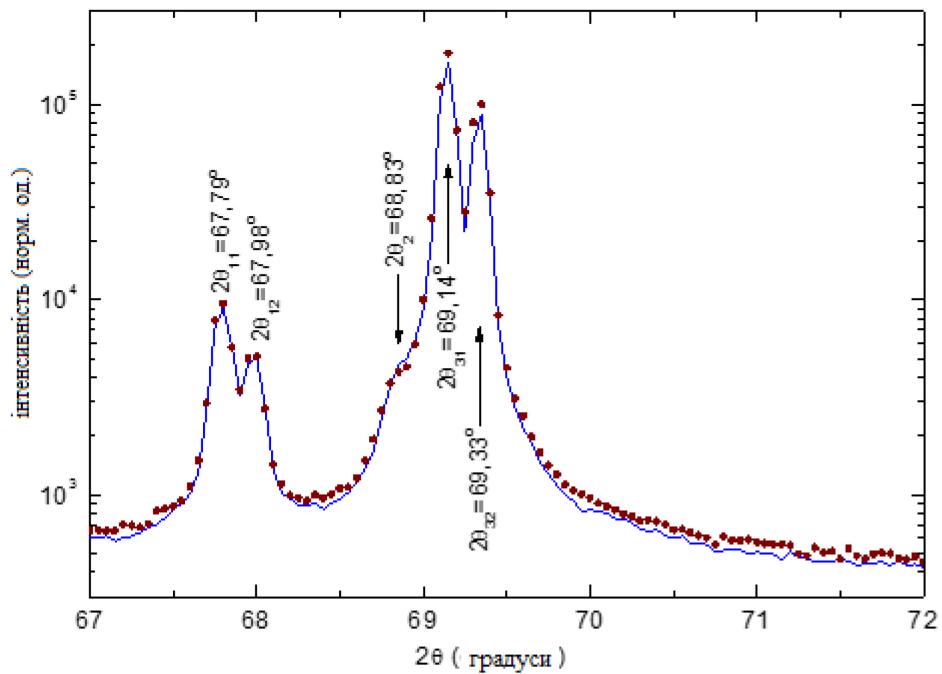


рис. 4.1 Рентгенівська дифрактограма в околі найбільш інтенсивних ліній для плівок $SiGe$, вирощених на поверхні Si до (лінія) та після (точки) sonoхімічної обробки.

Визначений за положенням складових цього дифракційного максимуму параметр комірки Si складає $a=0,54299$ нм, що лише на $8 \cdot 10^{-5}$ нм відрізняється від табличного значення параметру комірки кремнію ($a=0,54307$ нм). Такі відмінності узгоджуються як з експериментальними похибками при визначенні положенні, так і можуть бути обумовлені впливом **легувальних** добавок.

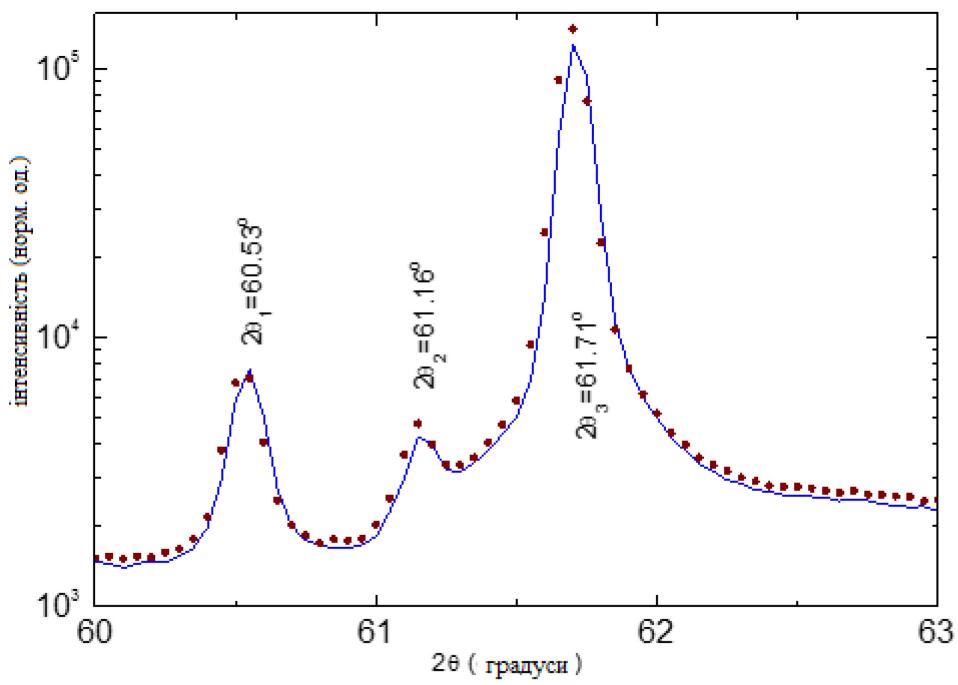


рис. 4.2 Рентгенівська дифрактограма в околі найбільш інтенсивних ліній для плівок SiGe, вирощених на поверхні Si до (лінія) та після (точки) сонокімічної обробки, зареєстрована із монохроматичним β -випромінюванням.

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

Отже, поряд з чітким дифракційним максимумом монокристалічного Si, два інших максимуми виникають від плівки Ge. В припущені, що

порядок дифракційних піків від плівки є такими ж, як і від Si (тобто (400)), параметри структур плівки за оцінками складають $a_1=0,55247$ нм та $a_2=0,54531$ нм.

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

Оскільки за даними авторів [246] зміна параметрів комірки в системі Si–Ge може бути наближено описана правилом Вегарда (незначними відхиленнями будемо нехтувати), можна провести оцінки компонентів: структура з параметром a_1 повинна містити приблизно 59 ат.% Si, а структура з параметром a_2 повинна містити наближено 90 ат.% Si.

На рис. 4.1 рис. 4.2 можна засвідчити, що після ультразвукової обробки положення дифракційних максимумів та їх відносні інтенсивності залишаються практично тими ж. Ті незначні відмінності, зокрема не значний зсув всіх максимумів на величину кроку сканування, може бути віднесений на рахунок незначної розорієнтації зразка при зміні його положення при повторному кріпленні після ультразвукової обробки. Потрібно відмітити, контрольний зразок, що не відкріплювався з тримача, дає одинаковий результат при повторних дифракційних дослідженнях.

Відомо, що в загальному випадку сигнал фото – е.р.с. визначається складом і концентрацією електрично активних поверхневих дефектів напівпровідника. Можна очікувати, що після травлення та сонохімічної обробки зразків склад і концентрація електроактивних дефектів може суттєво змінитися. Отже, фото – е.р.с. також має суттєво змінитися.

У цій роботі після кожного етапу обробки поверхні зразка вимірювали криві спаду фото – е.р.с. У кожному разі час затухання фото – е.р.с і значення амплітуди фото – е.р.с сигналу зазнають істотних змін.

Як зазначено вище, передконою стадієюsonoхімічної обробки поверхні зразків проправлювали в 40% розчині HF. Щоб бути впевненими, що така обробка постійно забезпечує одинаковий стан поверхні, ми перевірили криві розпаду SPV у зразках Si та SiGe/Si, які циклічно травили кілька разів у 40% розчині HF. Ці вимірювання показали, що криві розпаду SPV, виміряні після кожного етапу травлення, відтворювалися з високою точністю.

На показані криві спаду сигналу SPV, виявленого з поверхні шару SiGe. Крива 1 показує кінетика сигналу SPV у зразку з шаром SiGe, лише проправленому в 40% розчині HF протягом 5 хв. Проте, якщо поверхня зразка була піддана наступній sonoхімічній обробці в дихлорметані протягом 1,5 хв (крива 2), амплітуда сигналу SPV дещо зростає. Одночасно збільшуючи тривалість sonoхімічної обробки в дихлорметані до 5 хв трохи зменшує величину фото-ЕРС, затягуючи кінетику її релаксації (крива 3).

Результати, подані на рис. 4.3, апроксимувались двома спадаючими експонентами:

$$U_{pv}(t) = U_1(0) \exp(-t/\tau_1) + U_2(0) \exp(-t/\tau_2) \quad (4.1)$$

Отриманні данні апроксимації наведені в таблиця 1 свідчать що при sonoхімічній обробці спочатку зростає амплітуда фото – е.р.с., а при подальшій обробці спадає.

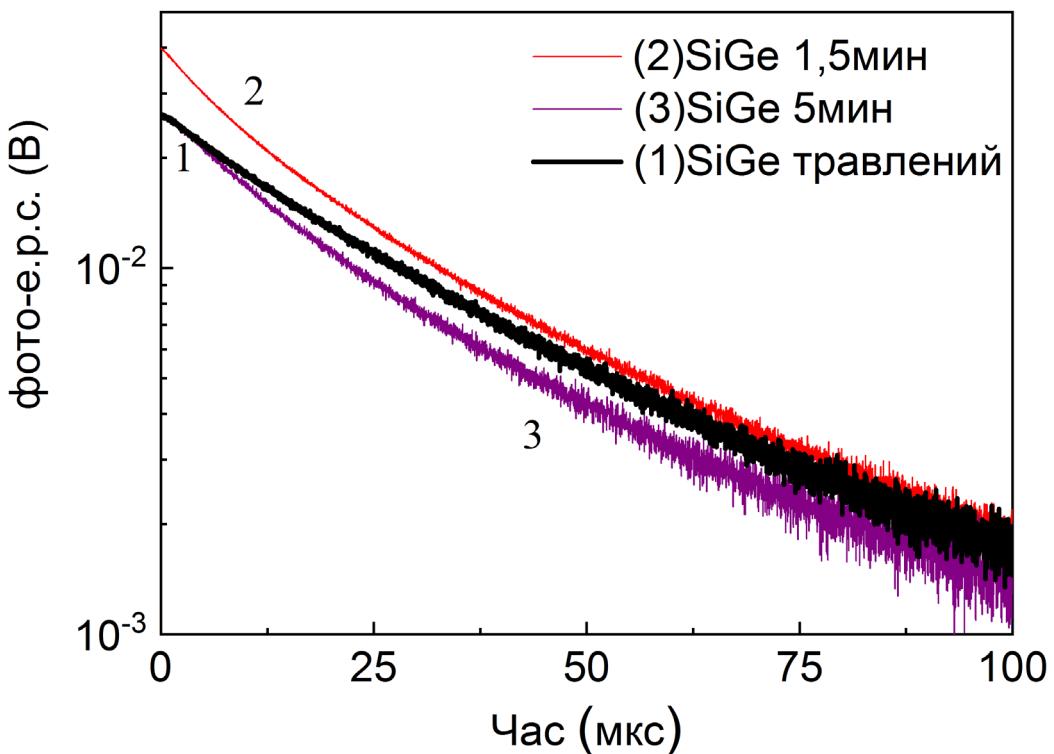


рис. 4.3 Фото – е.р.с. затухання знято з поверхонь SiGe, протравлених HF (1) і оброблених ультразвуком у дихлорметані протягом 1,5 (2) і 5 (3) хв.

таблиця 5 Параметри апроксимації експериментальних кривих 1-3 на рис. 4.3 рівнянням (4.1)

	1) SiGe, травлення	2) SiGe, соно- обробка 1,5 хв.	3) SiGe, соно- обробка 5 хв.
τ_1 , мкс	27,33	30,60	43,74
τ_2 , мкс	27,33	8,14	14,88
U, В	0,03	0,04	0,03

З рис. 4.4 видно що на відміну від зразків SiGe, сонохімічна обробка поверхні кремнію у дихлорметані протягом 1,5 хв (крива 2) спричинює суттєво більше зростання величини фото – е.р.с. Також відсутнє зменшення амплітуди з подальшим збільшенням час обробки.

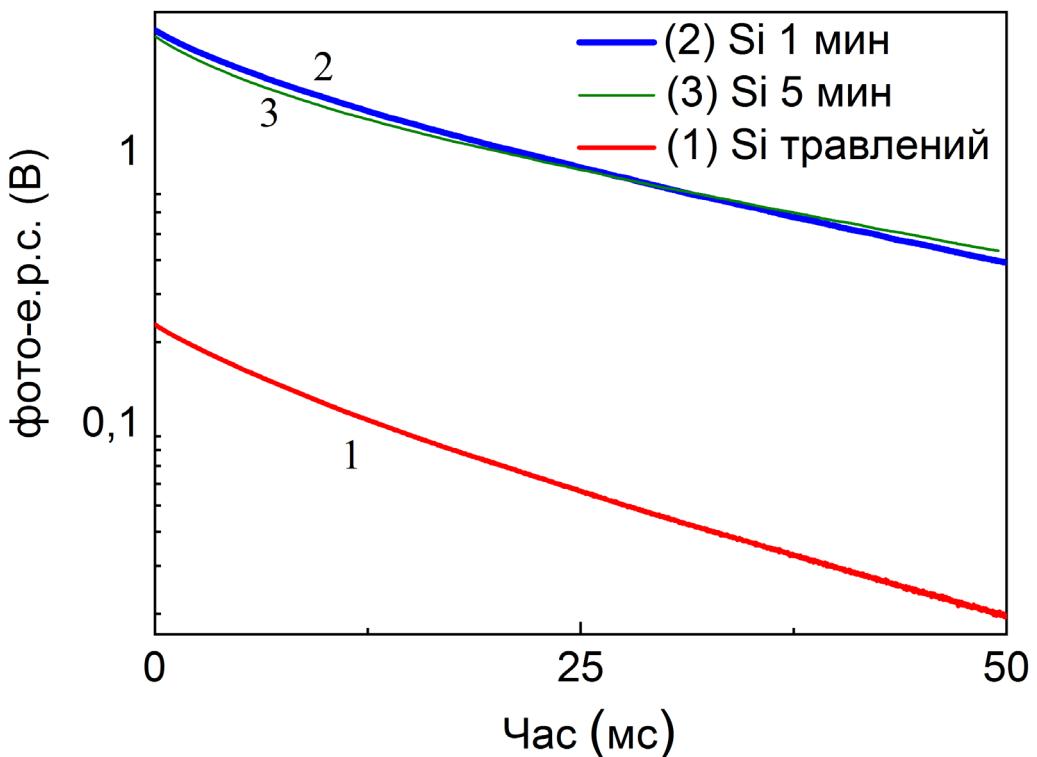


рис. 4.4 Фото – е.р.с. затухання з поверхні Si, HF-травлення (крива 1) і сонохімічно оброблених у дихлорметані протягом 1,5 (2) і 5 (3) хв.

таблиця 6 Параметри апроксимації експериментальних кривих 1-3 на рис. 4.4 формулою (4.1)

	1) Si, травлення HF	2) Si, соно-обробка 1 хв.	3) Si, соно-обробка 5 хв.
τ_1 , мкс	23,37	28,92	27,02
τ_2 , мкс	6,29	6,32	4,5
U, В	0,23	2,8	2,66

Отримані параметри апроксимації показані в таблиця 6. Аналіз отриманих даних показує, що сонохімічна обробка в дихлорметані протягом 1 хв і викликає збільшення значення амплітуди сигналу фото – е.р.с. більш ніж у 10 разів, що супроводжується дещо подовженим часом загасання. Обробка протягом 5 хвилин залишається майже незмінною, з невеликим зменшенням амплітуди SPV і часу загасання.

У подальших вимірах було сформовано дві серії зразків Si та SiGe для більш детального вивчення розподілу сигналу фото – е.р.с. по поверхні зразків. Зразки серії А мали шар $Ge_{0,3}Si_{0,7}$ товщиною 100 нм, вирощений методом CVD на підкладці Cz-Si р-типу із питомим опором біля 10 Ом·см. Склад Si та Ge у сплаві SiGe контролювався методом Отже профілювання (JEOL Auger microprobe JAMP 9500F із роздільною здатністю по глибині біля 2,5 нм). Питомий опір шару SiGe складав $\approx 0,03$ Ом·см. Зразки серії Б отримувались зі зразків серії А нанесенням методом CVD шару аморфного а-Si товщиною 10 нм, що створювало межу поділу a-Si/SiGe під поверхнею зразка.

Поперечне скануюче мікроскопічне зображення зразка Б подано на рис. 4.5. Темніші області на зображені відповідають Ge, а світліші – Si. Зображення демонструє, що рельєф початково гладкої поверхні кремнієвої підкладки трохи погіршується зростанням $GexSi_{1-x}$. Він також показує деякі області внутрішніх дефектів, які можуть бути пов’язані з дислокаціями та мікро дефектами. Це додатково підтверджено профілями Оже-електронної спектроскопії Si та Ge, показані відповідно до рис. 4.5 (б) та (в). Здається, у плівці $GexSi_{1-x}$ є деякі ділянки, багаті Si. Із цих вимірів було отримано значення $x \approx 0,3$ для вмісту Ge у сплаві Ge_xSi_{1-x} .

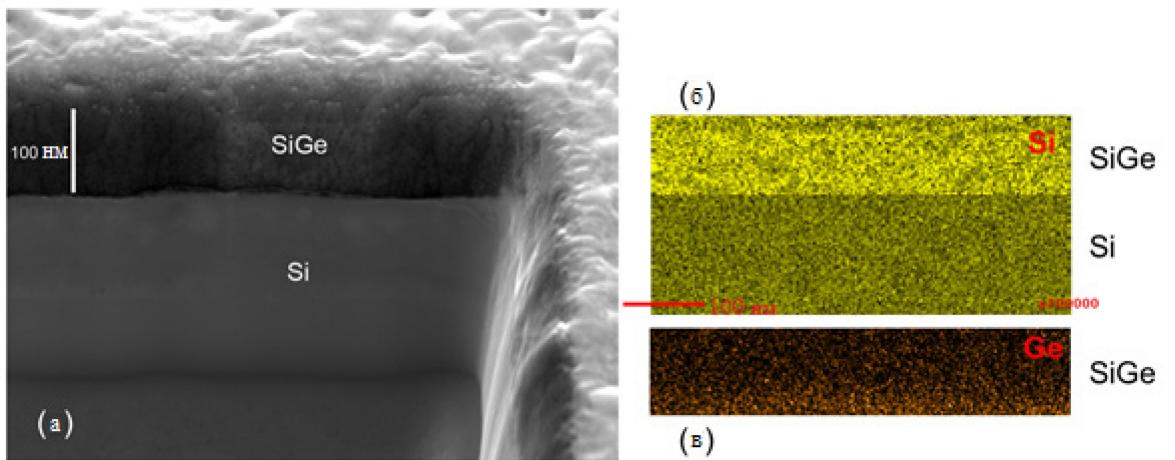


рис. 4.5 (а) Переріз SEM вглибину зразка серії Б. (б) та (в): відповідні Оже-карти розподілу Si (б) та Ge (в) біля інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$.

Як і для зразків, поданих на , криві загасання фото-е.р.с. у зразках серій А та В виявляли загальну тенденцію зростання амплітуди $U(0)$ та часу релаксації τ післяsonoхімічної обробки у хлороформі. Навпаки,sonoхімічна обробка у дистильованій воді зменшувала $U(0)$, пришвидшуячи релаксацію фото-е.р.с. після відключення світла (загалом менші τ).

Більш детальну інформацію можна отримати шляхом статистичного аналізу розподілу кривих загасання фото – е.р.с. уздовж поверхні зразка. Обчислення ймовірностей дозволяє знайти конкретні значення $U(0)$ і часу загасання τ . Ці результати, отримані для різних наборів зразків А та В, наведено на рис. 4.6 та рис. 4.7. Тут ми відображаємо значення τ , знайдене з

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \quad (4.2)$$

таблиця 7 Параметри апроксимації $U_1(0)$ та $U_2(0)$, τ_1 та τ_2 для зразків серій А та Б.

зразок	$U_1(0)$, мВ	τ_1 , мкс	$U_2(0)$, мВ	τ_2 , мкс
А	578 ± 3	3.05 ± 0.03	257 ± 4	14.1 ± 0.1
А-sono у CHCl_3	856 ± 4	4.70 ± 0.04	300 ± 4	26.1 ± 0.3

А-соно у H_2O	229 ± 1	9.13 ± 0.09	39.2 ± 0.6	114 ± 4
Б	80 ± 1	1.47 ± 0.09	169 ± 5	5.57 ± 0.09
Б-соно у $CHCl_3$	237 ± 1	4.42 ± 0.05	85 ± 2	24.9 ± 0.4
Б-соно у H_2O	51 ± 1	2.94 ± 0.09	5.87 ± 0.2	168 ± 22

На рис. рис. 4.6 видно, що спочатку широкі розподіли $U(0)$ і τ у зразку А стають вужчими через осадження а-Si (зразок В). Однак тонкий шар аморфного Si викликає фото - е.р.с., що розпадається швидше, ніж шар GeSi та має менший відгук фото – е.р.с. Це вказує на суттєве збільшення кількості центрів швидкої рекомбінації у зразку В, що зменшує сигнал фото - е.р.с.

Ефективність фото - е.р.с. значно покращується завдяки соно обробці у хлороформі. В зразках А та Б можуть бути реалізовані набагато більш тривалі розпади і більший $U(0)$ (до 50%).

Це різко контрастує з дією дистильованої води рис. 4.7. У той час як розподіл $U(0)$ стає вужчим, видно, що спостережуваний сигнал фото - е.р.с. різко падає через обробку ультразвуком у дистильованій воді, з майже подібними тенденціями розподілу τ для обох середовищ обробки ультразвуком.

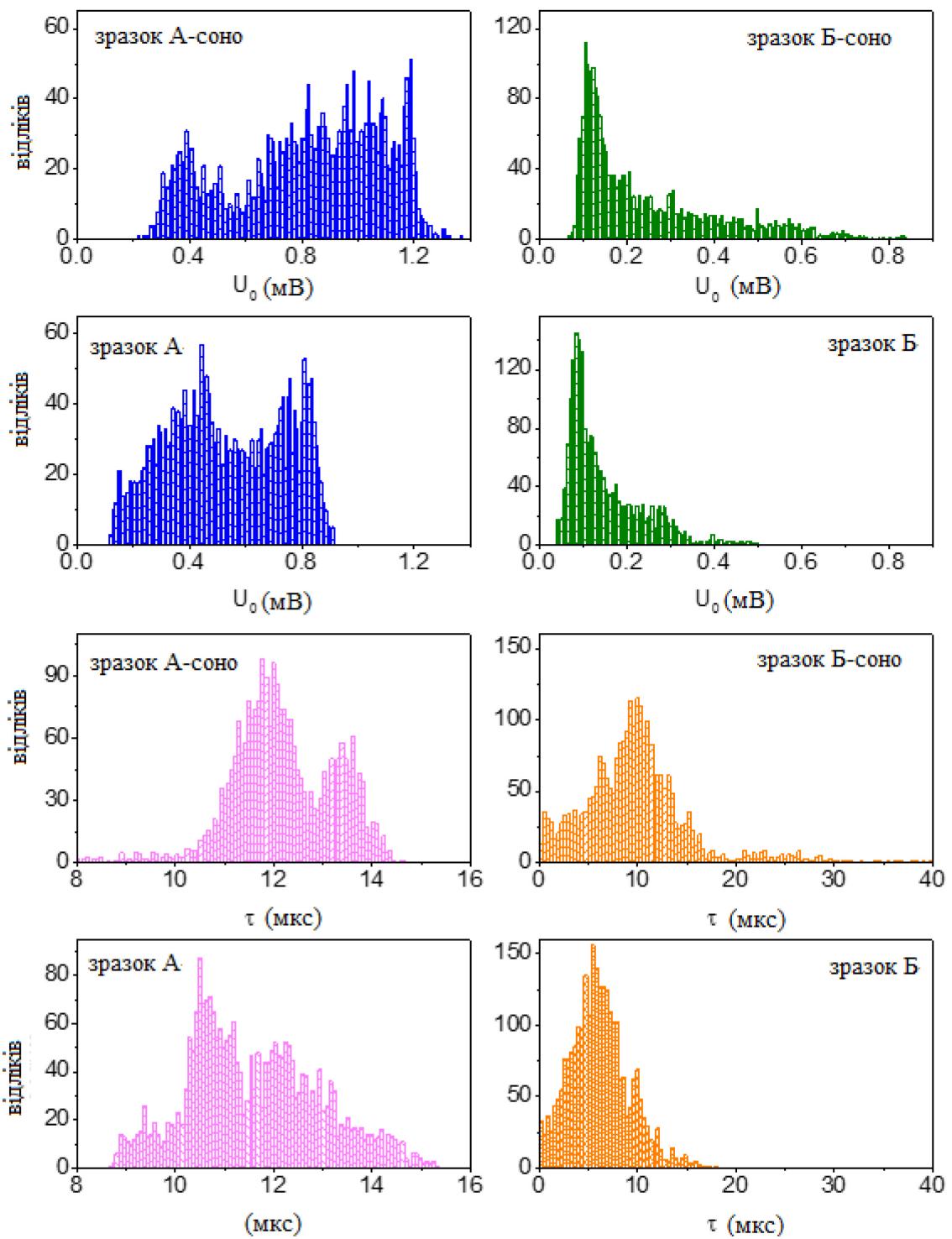


рис. 4.6 Імовірність появи окремих значень величини фото – е.р.с. $U(0)$ (верхня половина панелей) та ефективного часу спаду τ , визначених рівнянням (4.2) (нижня половина панелей) у зразку А (ліві панелі) і зразку Б (праві панелі), які вимірюються за допомогою поверхневих карт розпадів фото – е.р.с. Розподіли, марковані “sono” знято після сонокімічної обробки у хлороформі протягом 1 хв.

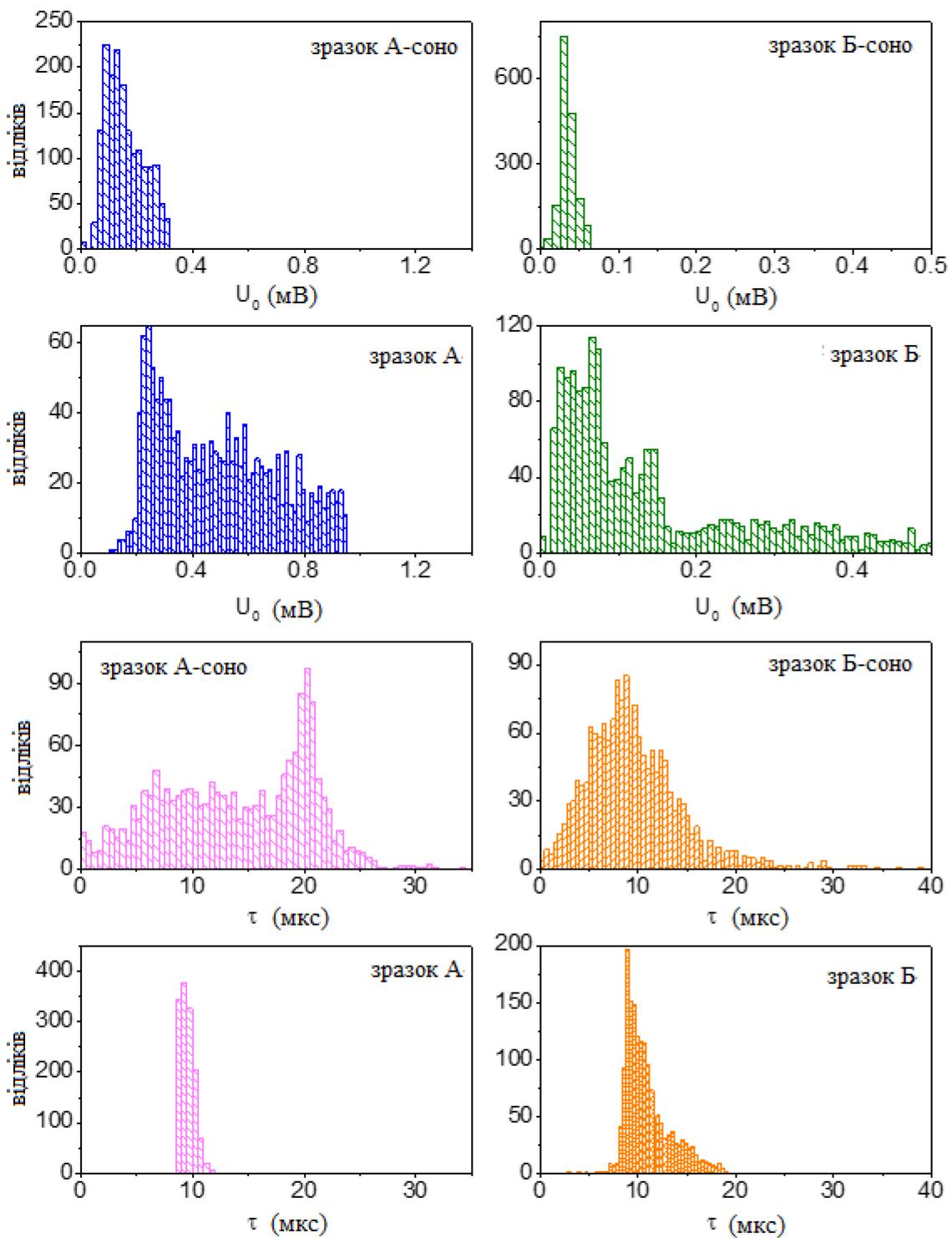


рис. 4.7 Імовірність появи окремих значень величини фото – е.р.с. $U(0)$ (верхня половина панелей) та ефективного часу спаду τ , визначених рівнянням (4.2) (нижня половина панелей) у зразку А (ліві панелі) і зразку Б (праві панелі), які вимірюються за допомогою поверхневих карт розпадів фото – е.р.с. Розподіли, марковані “sono” знято після сонокімічної обробки у дистильованій воді протягом 1 хв.

4.1.2. ФІЗИЧНА КАРТИНА СОНОХІМІЧНОЇ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ У ДИХЛОРМЕТАНІ ТА ХЛОРОФОРМІ

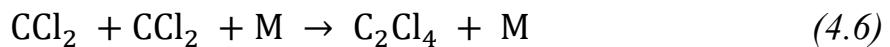
Поведінка при соно обробці у воді загалом досить близька до поведінки кремнієвої пластиини під час звукового очищення, як повідомлялося раніше [247]. Цей ефект було пояснено тим фактом, що кавітаційні бульбашки можуть впливати на звисаючі зв'язки на голій поверхні кремнію, а кисень і водень, що розкладаються у воді при підвищених тисках і температурах, можуть мікроосаджувати кремнієву пластиину, таким чином впливаючи на швидкість рекомбінації.

Таким чином, ключовою проблемою є покращення продуктивності фото – е.р.с. завдяки обробці ультразвуком у хлороформі, на відміну від результатів у воді. З даних, наведених вище, найімовірніше, що розкладання CHCl_3 і утворення вуглеводневих ланцюгів, які можуть бути розкладені на водень і вуглець, роблять значний внесок.

Відомо, що за хімічною поведінкою кремній подібний до металів. Він майже такий же електропозитивний, як Sn, і набагато позитивніший, ніж Ge або Pb. Відповідно до цього металічного характеру він утворює тетрапозитивні (4-позитивні) іони та різні ковалентні сполуки. З Si утворюються різні ряди гідридів, галогенідів із зв'язками кремній-кремній і кремній-кисневих сполук [248].

Як нещодавно було продемонстровано, при термічному розкладанні хлороформу в якості побічних продуктів утворюються CCl_2 , C_2Cl_4 , Cl, H і HCl . Усі ці побічні продукти можуть реагувати з атомами металу (M), і основні шляхи реакцій наведені за [249], [250]





Перший розпад CHCl_3 проходить переважно за реакцією (4.3), після чого йдуть інші реакції розкладання, задані рівняннями (4.4), (4.5), (4.6), (4.7).

При високих температурах, утворених уsonoхімічному процесі, основним продуктом розкладання будуть радикали C_2 , які подані таким чином



Тому розкладений CHCl_3 може діяти як джерело вуглецю. Потім розкладені атоми вуглецю можуть утворювати зв'язки з атомами кремнію, утворюючи $\text{Si}-\text{C}$. Цей ефект дещо схожий на той, про який повідомляє Abderrafi et al. [251] для лазерної абляції Si в хлороформі.

Спектри FTIR наших зразків можуть забезпечити якісну оцінку того, що покриває поверхню. На рис. 4.8 спектри поглинання FTIR зразків А і В. Вони показують добре розділені піки, які відносять до $\text{Si}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{O}$, $\text{Ge}-\text{Ge}$, $\text{Ge}-\text{O}$, $\text{Ge}-\text{O}-\text{Si}$ коливальних мод [252], [253], [254], [255]. Ці вершини, позначені на лівому графіку рис. 4.8, ультразвукова обробка істотно не впливає на них, про що свідчать спектри з 1 по 4. Це не є несподіваним, враховуючи, що sonoхімічна реакція та ймовірне включення молекул відбуваються, швидше за все, у тонкій зоні реакції на поверхні та поблизу неї, що не може суттєво вплинути на пропускання світла через об'єм зразка.

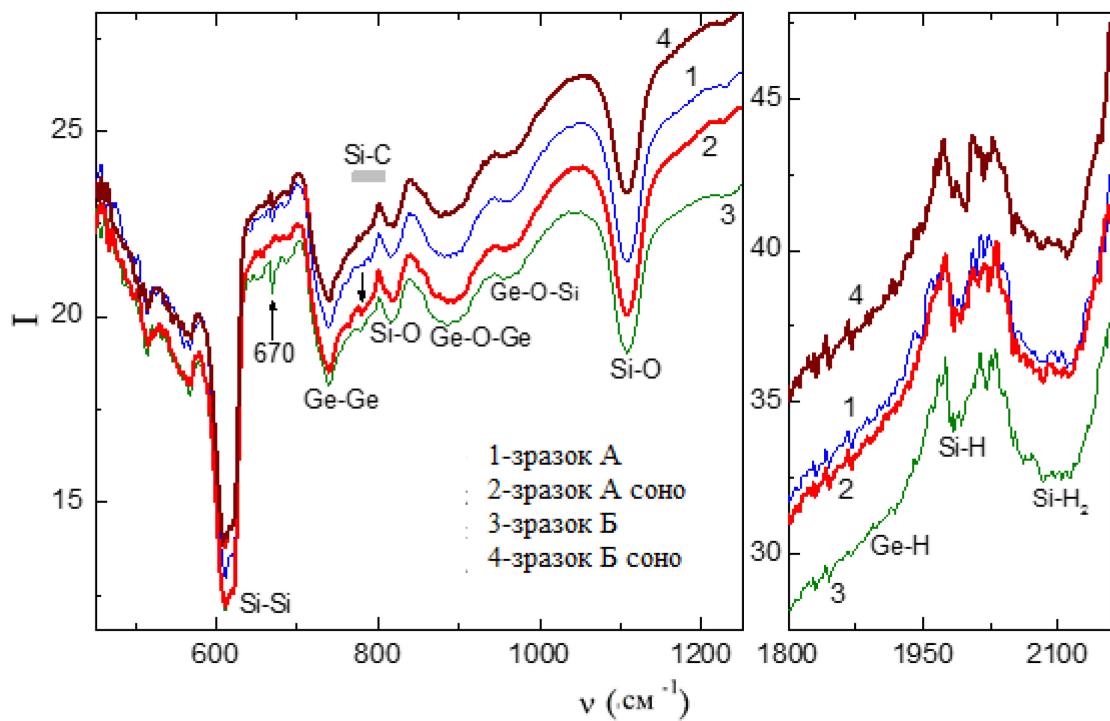


рис. 4.8 FTIR спектри зразків серії А (1) та В (3) та вони ж післяsonoхімічної обробки в хлороформі – відповідно спектри (2) та (4).

Спектри FTIR показують чіткі докази об'ємного водневого зв'язку з Si та Ge [256], [257]. Si–H and Si–H₂ режими розтягування близько 2000 і 2090 см⁻¹, відповідно, видно на правому графіку рис. 4.8 тоді як коливання Ge–H при приблизно 1880 см⁻¹ існують лише як слабке плече. Ці результати демонструють, що Н не видаляється з основної маси осадженої плівки.

Найцікавіша особливість спектрів FTIR спостерігається при 670 см⁻¹, яка позначена стрілкою на лівому графіку рис. 4.8. Поглинання в цій смузі посилюється в гідрогенізованій плівці а-Si на GexSi_{1-x} (спектр 3 на рис. 4.8), припускаючи, що це пов'язано з водневими комплексами. Зрозуміло, що моди коливань поблизу 640 см⁻¹ можуть бути пов'язані з трьома зв'язуючими елементами Si–H_n (n = 1, 2, 3) [258]. Було також помічено, що падіння сигналу водневого FTIR відбувається набагато швидше в області вигину в діапазоні від 600 до 800 см⁻¹ порівняно з областю розтягування приблизно 2100 см⁻¹ [259]. Це дійсно спостерігається в спектрі 4 рис. 4.8 демонструючи погашений пік при 670 см⁻¹ у sonoхімічно обробленому зразку Б. Таким

чином, Н, ймовірно, видаляється з підповерхневої області через обробку ультразвуком, що, отже, є необхідною умовою для опису впливу ультразвуку на фотоелектричну реакцію.

На підставі наведених вище результатів, рис. 4.9 відображає модель, яка описує ймовірні хімічні реакції для пасивації поверхні. Під впливом екстремальних локальних температур і тиску всередині кавітаційної бульбашки зв'язок Si–H на поверхні розривається, утворюючи сітку надзвичайно реактивних зв'язків Si та Ge, як показано рис. 4.9 (а). Ці зв'язки є досить короткочасними і реагують з активованими молекулами хлороформу, які також показані рис. 4.9 (а). Таким чином, після руйнування та випаровування CHCl_3 на поверхні а-Si або $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ залишалася плівка з порожнистих молекулярних вуглеводнів і атомів хлору, як показано на малюнку рис. 4.9 (б). Деякі атоми кремнію вилучаються з поверхні через наявність додаткових атомів вуглецю, які утворюються в результаті розкладання хлороформу, як показано хвилястою стрілкою рис. 4.9 (б). Після видалення атомів Si більшість атомів вуглецю на поверхні створюють зв'язки Si–C і висячі зв'язки вуглецю, які потім насичуються атомами H і Cl. Деякі з них можуть зустрічатися з молекулами, що містять активоване вугілля, утворюючи зв'язки Si–C. Пасивовані воднем атоми Ge також, ймовірно, зустрічаються, але їх не показано рис. 4.9 (б). При цьому, у порівнянні із кремнієвою поверхнею, поверхня SiGe залишається набагато менш пасивованою під часsonoхімічної обробки. Це пояснює той факт, що «sonoхімічне» збільшення змінах сигналу foto - e.p.c. у SiGe рис. 4.3. є меншим у порівнянні зі зростанням foto - e.p.c. Si рис. 4.4 відповідно ≈ 30 і 120%.

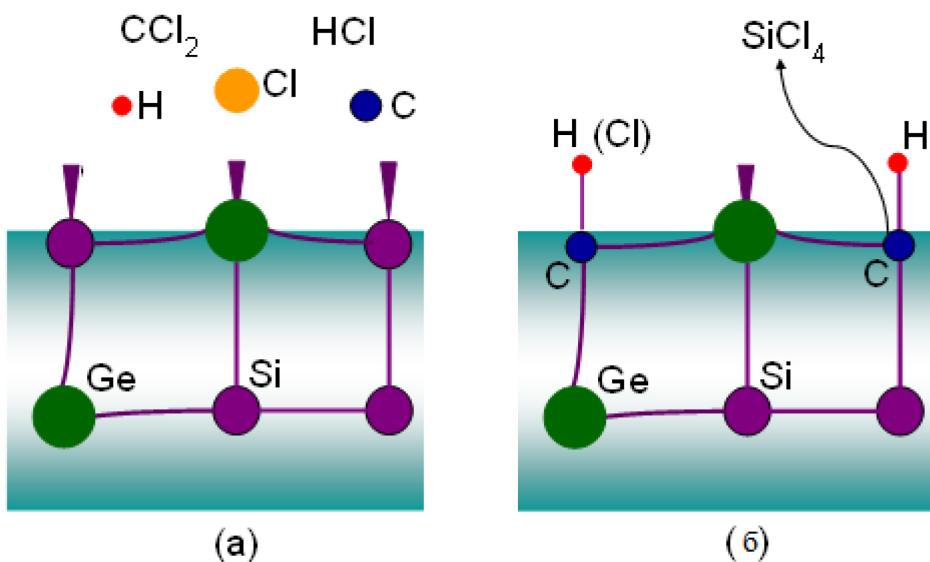


рис. 4.9 Запропонована схема пасивації поверхні SiGe із похідними розчину дихлорметану (H , Cl , C , CCl_2 , HCl) та заміщенням поверхневих атомів Si карбоном (C) і насиченням вільних зв'язків на поверхні.

Смуга поглинання зв'язків $Si-C$ охоплює діапазон від 770 до 810 cm^{-1} [260]. ϵ , однак, досить слабким у наших зразках; дивіться тіньову смугу, позначену $Si-C$ на лівому графіку рис. 4.8. Тим часом поглинання в цій смузі дещо посилюється в зразку А після ультразвукової обробки в хлороформі (спектр 2, стрілка вниз рис. 4.8). Навпаки, амплітуда FTIR-сигналу залишається набагато слабшою у зразку Б (спектр 4). Однак поглинання через зв'язки $Si-H$ при хвильовому числі 670 cm^{-1} існує в спектрі 4, хоча подібне поглинання не спостерігається в спектрі 2 рис. 4.8 показує збільшений сигнал FTIR зв'язків $Si-C$. В принципі, ці результати можна інтерпретувати за допомогою хімії поверхні вуглеводневих ланцюгів.

Додаткова перевірка цієї моделі здійснювалась методами скануючої електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX). Результати для шару SiGe подано на рис. 4.10. Наведені дані свідчать, що сонокімічна обробка поверхні веде до утворення скучень мікронних розмірів на поверхні – світлі ділянки на рис. 4.10(a). Спектр EDX, знятий в області цих скучень, – Б на рис. 4.10(a), демонструє наявність ліній

карбону (С) – спектр (б) на рис. 4.10. Ця лінія відсутня у спектрі EDX (в), знятому з ділянки В поверхні на рис. 4.10(а), за межами цих скупчень.

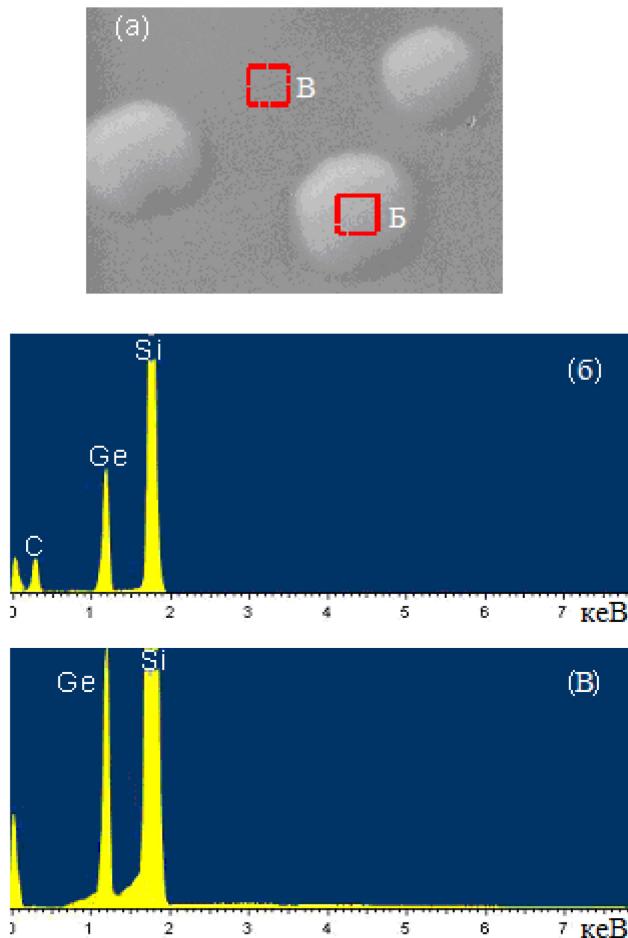


рис. 4.10 (а) SEM зображення ділянки поверхні SiGe із наростами на ній, утвореними приsonoхімічній обробці поверхні (горизонтальний розмір зображення – 100 мкм); (б) і (в) – спектри EDX, зняті з ділянок поверхні Б і В, позначених на (а).

4.1.3. Висновки

1. Сигнал фото-ЕРС у Si та SiGe може бути суттєво збільшено (до 2 разів) післяsonoхімічної обробки в хлороформі чи дихлорметані. Збільшення амплітуди фото-ЕРС загалом супроводжується затягуванням релаксації

сигналу фото-EPC після відключення світла. Сонохімічна обробка у дистильованій воді викликає зворотній ефект – зменшує амплітуду фото-EPC, пришвидшуючи релаксацію фото-EPC.

2. Ефект знаходить пояснення в моделі пасивації кремнієвих обірваних зв'язків на поверхні Si та SiGe гідро-карбоновими молекулами, звільненими з хлороформу чи дихлорметану в процесі ультразвукової кавітації. Така сонохімічна пасивація може бути корисною для удосконалення виробничих процесів створення сонячних елементів на основі Si та SiGe.

4.2. СОНОХІМІЧНА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ $\text{CaSiO}_3\text{--SiO}_2\text{--Si}$

В останні роки силікату кальцію (CaSiO_3) приділяється все більша увага через його багатообіцяюче застосування, яке базується на його добрій біоактивності, біосумісності та здатності до біологічного розкладу [261], [262]. При достатньо високому тиску він, як вважають, кристалізувався зі структурою первоскіту, і тому його називають Ca-Si-перовскітом. При нижчому тиску Ca-Si-перовскіт нестабільний і перетворюється на воластоніт. Надзвичайні вдосконалення високоякісних методів формування плівки та композиційної інженерії первоскітних матеріалів за останні 5 років привели до швидкого підвищення ефективності перетворення електроенергії первоскітних сонячних елементів [263]. Також повідомляється про ефективність перетворення сонячної енергії в електрику до 18% для первоскітних сонячних елементів [264], подальший розвиток технологій для досягнення ефективності, близької до теоретичних значень ($>30\%$), продовжує залишатися важливою проблемою для того, щоб зробити індустрію сонячних батарей економічно конкурентоспроможною. Найбільшим механізмом втрати світла для первоскітно-кремнієвої сонячної батареї є відбиття. Більшу частину цього відбиття можна віднести до наборів інтерфейсів шарів [265], оскільки великий індекс контрастів між сусідніми

шарами призводить до високого відбиття Френеля. Щоб збільшити поглинання світла шаром кремнію, поверхню розсіювання може бути введена на міжшаровій межі. Кілька текстуриваних поверхонь, таких як випадкові піраміди та випадкові сферичні шапки, можуть бути сформовані рядом процесів [266]. У цьому підході передбачається, що задня поверхня кремнію розсіює світло, збільшуючи довжину оптичного шляху світла в кремнії, а також допускаючи повне внутрішнє відбиття розсіяного світла від інтерфейсів над шаром кремнію. Була висловлена методологія, використана для захоплення світла у роботі [267], де усереднена за кутом довжина розповсюдження, відбиття передньої сторони та відбиття зворотної сторони для шару Si обчислюються чисельними методами.

Типові перехідні процеси фото - е.р.с., які показані інвертованими за знаком на рис. 4.11, демонструють прямі докази участі пасток і центрів рекомбінації. Ми виявили, що криві розпаду можуть бути добре підігнані до форми з потрійним показником (4.10).

$$U = U_1 e^{-t/\tau_1} + U_2 e^{-t/\tau_2} + U_3 e^{-t/\tau_3} \quad (4.10)$$

що вказує на участь кількох механізмів рекомбінації та центрів захоплення, що призводить до ефективного часу життя, визначеного τ_1 , τ_2 та τ_3 . Ці періоди життя зібрані таблиця 8

Перехідним процесам можна дати чітку фізичну інтерпретацію, яка полягає в наступному. Початковий розпад у кремнієвій пластині, коли інжектовані концентрації носіїв великі порівняно з густинорою центрів захоплення N_t , є майже простими експонентами з домінуючою постійною часу τ_1 у таблиця 8. Кінцевий розпад у моменти, що перевищують $\approx 0,2$ мс (крива 1 на рис. 4.11), коли введена концентрація мала порівняно з N_t , також є простою експоненціальною більшою постійною часу τ_2 , яка визначається N_t [268].

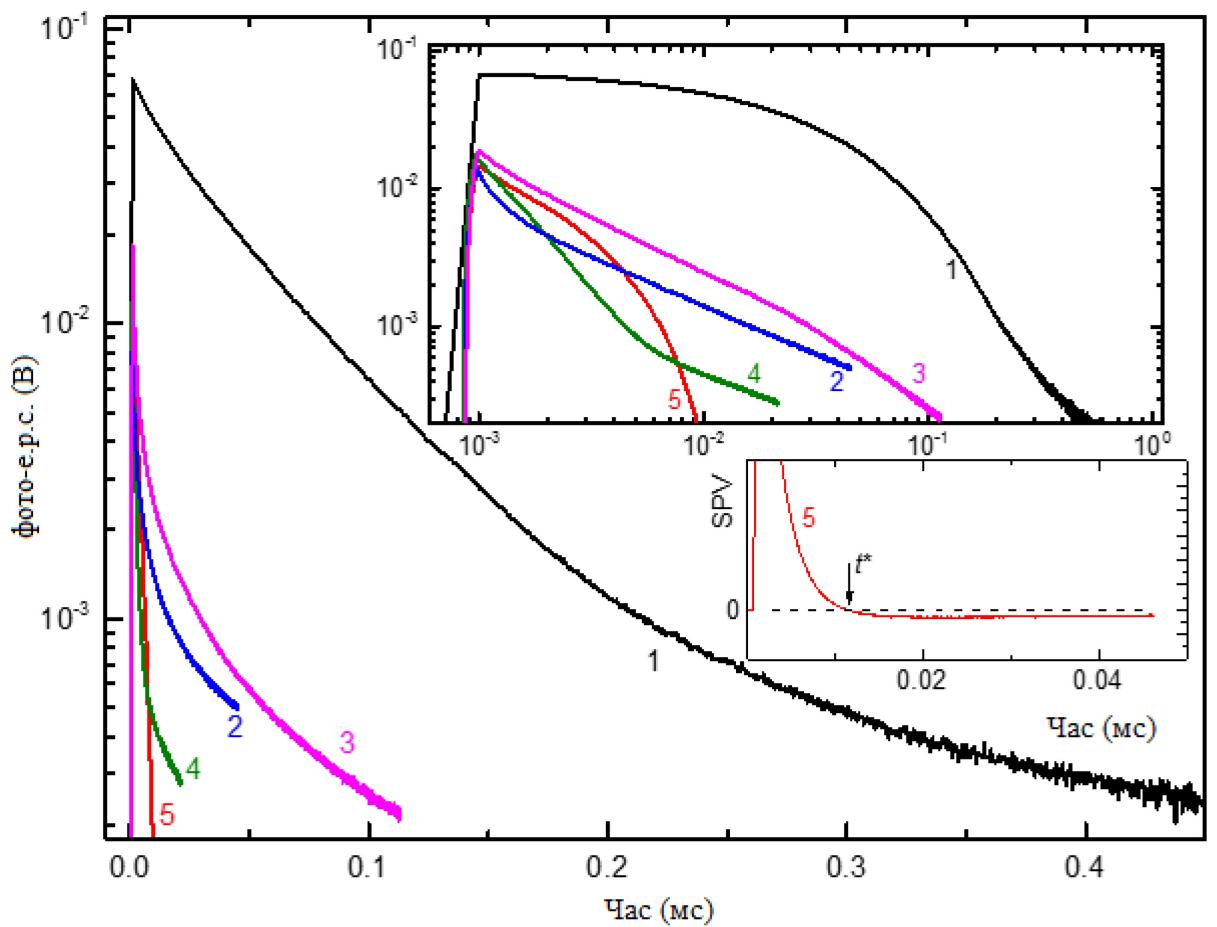


рис. 4.11 Кінетика фото – е.р.с. для підкладки Si (1), зразків SiN5 (2), SiN6 (3), Si-26-06 (4) та Si-24-12 (5) у напівлогарифмічному масштабі. Верхня вставка – ті самі криві, побудовані у log-log шкалі, нижня вставка – збільшена крива 5 у лінійному масштабі. Криві зняти із несфокусованим світлом LED з піком на 640 нм. Світлова пляма на поверхні зразка – діаметром біля 5 мм.

таблиця 8 Параметри апроксимації значень τ_1 , τ_2 та τ_3 , отримані з рівняння (4.10) для кривих 1-5 на рис. 4.11

зразок	τ_1 , мс	τ_2 , мс	τ_3 , мс
Підкладка Si (крива 1 на рис. рис. 4.11)	11.10 ± 0.04	45.45 ± 0.04	300 ± 3

SiN5 (крива 2) 30 хв ультразвук	0. 210±0. 001	1.520±0.009	10.66±0.05
SiN6 (крива 3) 60 хв ультразвук	0.500±0.002	2.85±0.01	22.55±0.06
Si-26-06 (крива 4) 980°C	0.180±0.001	0.810±0.002	4.23±0.03
Si-24-12 (крива 5) 1100°C	0.350±0.001	2.420±0.001	133±3

Використовувані тут процедури кавітації призводять до значного скорочення розпаду фото – е.р.с. (криві 2-5 на рис. 4.11). Очевидно, що розпад прискорюється на кривих 2 і 3, взятих з поверхонь, оброблених ультразвуком протягом 30 (крива 2) і 60 (крива 3) хв. Таку поведінку можна пояснити активацією звисаючих зв'язків на поверхні пластини, оскільки кавітаційні бульбашки здатні локально видаляти поверхневий оксидний шар, утворюючи звисаючі зв'язки на голій поверхні Si. Це збільшує кількість центрів швидкої рекомбінації, таким чином прискорюючи розпади фото – е.р.с..

Обробка в середовищі $C_{12}H_{22}CaO_{14}$ ще більше прискорює розпади, як свідчать криві 4 та 5 на рис. 4.11. Також очевидно, що сигнал фото – е.р.с., отриманий у зразку Si-24-12, який відпалюється при підвищених температурах ($1100^{\circ}C$) в оточенні азоту, стає меншим за величиною та спочатку загасає повільніше (крива 5 у порівнянні з кривою 4 на верхній вставці рис. 4.11). Крім того, в моменти часу більше $t = t^* \approx 0,01$ мс знак фото – е.р.с. змінюється на позитивний у зразку Si-24-12 (нижня вставка на рис. 4.11). Таким чином, розпад SPV, відтворений у цьому зразку, можна розкласти на три перехідні процеси з додатними та від'ємними значеннями коефіцієнтів часткової амплітуди U_{-1} , U_{-2} та U_{-3} у рівнянні (4.10). Це свідчить

про те, що в зразку, відпаленому при підвищених температурах в середовищі азоту, існує конкурентний шлях поділу фотозбуджених електронів і дірок, що вказує на необхідність подальшого дослідження та більше не буде обговорюватися тут. Прискорення розпаду після обробки в середовищі $C_{12}H_{22}CaO_{14}$ може бути пов'язане з вищезазначеним зсувом середини зазору пікових густин швидких станів електронів розділу. Швидкість рекомбінації на швидких інтерфейсних станах електронів одночасно зменшується, що проявляється у повільніших розпадах у зразку Si-24-12 (див. таблиця 8)

Картування поверхні сигналу фото – е.р.с. вказує на те, що як до, так і після обробки кавітацією, величина фотонапруги помітно неоднорідна по поверхні пластини – рис. 4.12. Порівняння панелей (б) – (г) із панеллю (а) показує, що обробка кавітацією спричиняє загальне гасіння сигналу SPV. Структурування поверхні пластини зменшує величину фото – е.р.с. приблизно від 1 до 10 мВ на панелі (а) до приблизно 0,1-1 мВ на панелі (б), що можна вважати результатом збільшення кількості центрів швидкої рекомбінації, запропонованих вище. Кавітаційна обробка в середовищі, багатому Ca, здається, не зменшує загальну величину SPV, скоріше розширюючи розподіл ймовірностей до менших величин, про що свідчать вузькі стрибки у функціях розподілу, які видно на панелях (в) і (г) на рис. 4.12. Цей результат передбачає наявність розподілених ділянок поверхні внаслідок утворення дендронізованих форм $CaSiO_3$, які впливають на розподіл фотозбуджених носіїв заряду.

На підтримку запропонованого пояснення слід зауважити, що зразки, оброблені ультразвуком в Cryo Reactor при достатньо високих акустичних потужностях з додаванням значної кількості кальцію, демонструють дендронізовані структури (рис. 4.13а). Збільшення часу обробки призводить до появи ознак із кристалічною симетрією, як показано на рис. 4.13б. Рис. 4.13с ілюструє зміни поверхні кремнію після відпалу ультразвуком. Видно,

що більш щільні характеристики шорсткості поверхні вводяться за допомогою обробки ультразвуком. Подібні результати також були отримані Савкіною зі співавторами і пояснюються тим фактом, що поверхня об'ємного кремнію ефективно функціоналізована, і на Si виникають складові структурні особливості, такі як CaO-SiO₂.

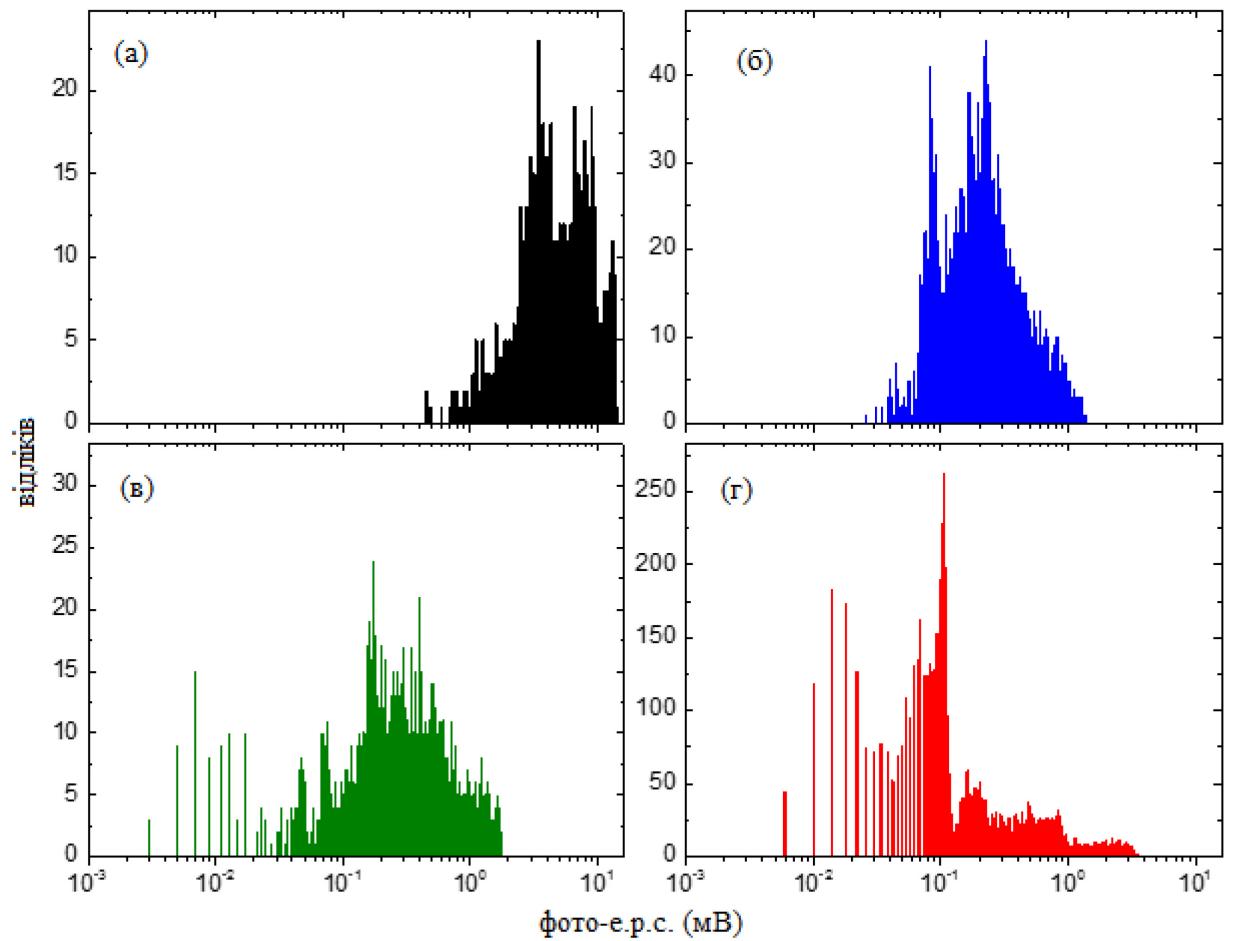


рис. 4.12 Імовірність появи певного значення величини фото-е.р.с. у пластині Si (а), зразках SiN5 (б), Si-26-06 (в) та Si-24-12 (г), які виміряні за допомогою картографування поверхні фото-е.р.с. кінетик. Розпади знімаються за допомогою світлодіодного світла, сфокусованого на пляму діаметром 100 мкм.

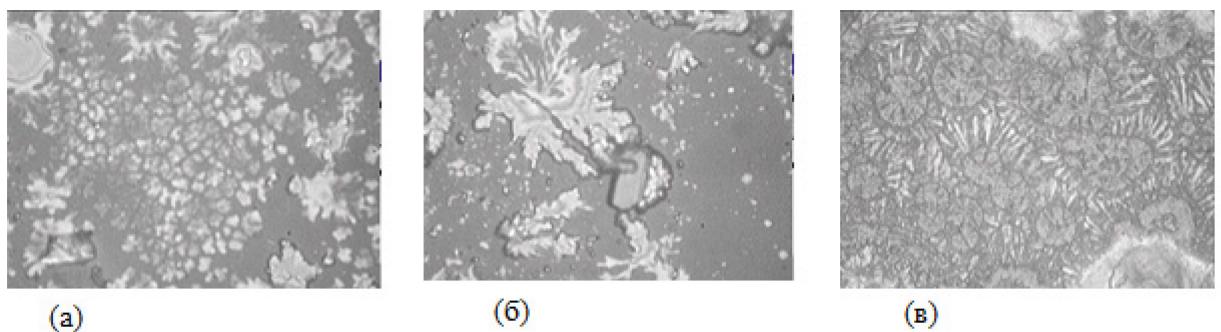


рис. 4.13 Оптичні мікрофотографії поверхонь зразків (набір № 2), підданіх акустичній кавітації (при 3 МГц) у кріореакторі з додаванням Са протягом 15 хв (а), 30 хв (б). На панелі (в) зображене поверхню (б), відпалену протягом 1 години при 980°С (зразок Si-26-06). Довжина горизонтального штриха на зображеннях – 50 мкм.

4.2.1. Висновок

1 - Виявлено, що початкове спадання фотоелектричної напруги, отримане перед ультразвуковою обробкою, демонструє залучення короткосочасних і тривалиших центрів рекомбінації та захоплення. Розпад значно прискорюється завдяки обробці кавітацією, яка супроводжується значним гасінням величини фотоелектричної напруги. Прискорення розпадів після кавітаційних обробок у середовищі $C_{12}H_{22}CaO_{14}$ і подальшого відпалу можна пояснити збільшенням швидкості рекомбінації на швидких електронних станах розділу через пікові густини енергії, зміщені в середині зазору. Важливо, що відпал у парах N_2 призводить до менших значень зсуву для пікової густини, що призводить до менших швидкостей рекомбінації носіїв на швидких станах електронів розділу. Також виявлено, що перед обробкою величина фотонапруги є помітно неоднорідною по поверхні пластини, що означає існування розподілених ділянок, що впливають на розподіл фотозбуджених носіїв. Обробка спричиняє загальне розширення розподілу фотоелектричної напруги.

2 - Ми вважаємо, що більш щільні характеристики шорсткості поверхні, створені ультразвуковою обробкою в середовищах $C_{12}H_{22}CaO_{14}$,

разом із збільшеним потенціалом інтерфейсу можна розглядати як важливу перевагу цієї техніки для виробництва ефективних сонячних елементів. Гасіння швидкості рекомбінації на швидких інтерфейсних станах електронів набуває особливого значення для продуктивності сонячних елементів.

5. ФОТО-ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОСТРУКТУР Si / ZnO

TA Si / NiO

Інтеграція тонких плівок з технологією Si має на увазі серйозні обмеження мінімальної товщини плівки, що дозволяє створювати ізотипний (утворений двома напівпровідниками одного типу провідності) гетеропереход з високою якістю. Це особливо конкурентоспроможне завдання, оскільки зазвичай задіяні численні етапи термічної обробки. Однією з найважливіших проблем у цьому відношенні є необхідність уникнути утворення великих концентрацій дефектів на межі плівка/підкладка. Відомо, що оксид цинку має унікальні властивості, які роблять його цікавим для вивчення та численних застосувань [269].

Один з перспективних типів структур на основі ZnO, придатних для фотоелектричних застосувань, використовує нелеговані шари ZnO, вирощені на кремнієвих пластинах [270]. Оксид цинку також є п'єзоелектричним і оптичним хвилеводним матеріалом, який використовувався в датчиках і ультрафіолетових (УФ) детекторах, світлодіодах (LED), поверхневих акустичних хвилях (surface acoustic wave SAW) і сонячних батареях, а також прозорих електродах, зокрема носій - селективні контакти (selective carrier transport, вибірковий транспорт носіїв може бути результатом різної провідності електронів і дірок на шляху до їх контактів) з широкою забороненою зоною для кремнієвих гетеропереходних сонячних елементів [271], [272], [273], [274], [275], [276], [277]. Оксид цинку також широко досліджувався для використання в прозорих тонкоплівкових транзисторах (thin film transistors TFTs) [278], [279], [280]. Висока оптична прозорість у видимому діапазоні та низький питомий опір роблять ZnO важливим матеріалом для його використання як теплових дзеркал у печах, електропровідних покриттів у склі літаків, щоб уникнути обмерзання поверхні [281].

Власні дефекти в ZnO, кисневі вакансії V_O та цинкові проміжні Zn_i , утворюють донорні рівні в забороненій щілині, тому оксид цинку природним чином є напівпровідником n-типу[282]. Гетеропереход Si/ZnO також широко використовується. Наявність природного оксиду SiO_x і дефектів на межі розділу впливає на генерацію та рекомбінацію носіїв заряду та різко змінює електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходу.

Фізичні властивості ZnO залежать від методу вирошування, домішок, температури та інших факторів, які, у свою чергу, важливі для ефективної роботи практичних пристройів. Однією з важливих передумов для застосування світлодіодів є можливість досягти n i p типів електропровідності в ZnO [283]. Це дозволило виготовити та реалізувати p-n-перехід на ZnO та спостерігати електролюмінесценцію в переході [284], [285]. Однак, оскільки акцепторні домішки майже не розчиняються, все ще досить важко отримати ZnO p-типу [286], [287], [288]. Крім того, через сильне поле поляризації квантова ефективність світлодіодів на основі ZnO знижується [289]. Було показано, що вирошування неполярних плівок, таких як шари на основі GaN, може підвищити ефективність [290].

Оксид нікелю пропонує цікаву альтернативу для виготовлення гетеропереходів на основі ZnO, оскільки він також є широкозонним напівпровідником ($E_g = 3,7$ еВ) і може бути набагато простіше отриманий з p-типом провідності [291], [292]. Отже, p-n переходи з використанням NiO/ZnO та MgZnO/NiO були успішно виготовлені [293], [294], [295]. У цьому відношенні металооксидні напівпровідникові нанокомпозитні гетеропереходи, які поєднують оксид цинку n-типу та оксид нікелю p-типу, запропонували цікавий підхід для збільшення відстані рознесення вільних носіїв заряду і збільшення часу їх життя [296], [297], [298], [299], [300], [301], [302].

Різні низькорозмірні структури з ZnO, наприклад тонкі плівки, нанотрубки, нанодроти, нановолокна були виготовлені з використанням різних методів осадження, таких як MBE (Molecular Beam Epitaxy), CVD (Chemical vapor deposition), золь-гель метод [303], [304]. Також використовували мікрохвилі та сонохімічний синтез [305], [306], [307], [308].

За допомогою техніки магнетронного розпилення отримано світлодіоди ZnO на p-Si [309]. У цій роботі повідомляється, що поведінка електролюмінесценції ZnO/Si суттєво залежить від умов зростання. Морфологічні аспекти тонких плівок ZnO, синтезованих методом магнетронного розпилення, нещодавно розглянули [310] та ін., і було продемонстровано вирішальну роль швидкості осадження в з'єднанні між підкладкою та ZnO.

Як повідомляють у [311], зміна температури осадження плівок вюрцита ZnO FAZO (fluorine–aluminum co-doped zinc oxide), легованих фтором і алюмінієм, змінила морфологію поверхні плівки таким чином, що спостерігалися форми «пірамід» і «кратерів». Ці трансформації були виявлені шляхом поєднання різних методів, напр. XRD (X-ray Diffraction), SEM (scanning electron microscope), AFM (Atomic force microscopy), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) та оптична спектроскопія.

Було виявлено, що при легуванні ZnO Mg, Al і Ga (AGMZO) такі властивості плівок, як структура, морфологія, питомий опір і оптичне пропускання, залежать від вмісту Mg, як повідомили Лю та Чжу [312].

Кім та ін. вивчав плівки ZnO, інтегровані в катоди ITO як прозорі буферні шари в інвертованих полімерних сонячних елементах (IPSC inverted polymer solar cells) [313]. Порівнюючи методи магнетронного розпилення та вирошування на основі розчину, автори продемонстрували, що ефективність перетворення потужності була набагато нижчою в попередньому методі

вирощування. Тим часом він продемонстрував покращену продуктивність буферів ZnO завдяки формуванню відповідної структури гетеропереходу.

Фотоелектричні властивості легованих Cr шарів ZnO, нанесених магнетронним напиленням, досліджували [314]. Показано, що за рахунок такого легування ZnO знижується висота бар'єру в ZnO/Pt діодах Шотткі. Крім того, коефіцієнт ідеальності діода був покращений. Крім того, легування викликало чутливість діода у видимій області, хоча нелегована плівка ZnO у фотодіоді не показала відповідної реакції. Цей ефект пояснюється зниженням E_g через легування Cr.

Часто ZnO легують елементами групи IIIA для отримання шару зі зміненими властивостями. Алюміній є найбільш придатним для цієї мети, тому що атоми допанту Al пропонують підвищену концентрацію вільних електронів, що збільшує електропровідність [315]. Крім того, додавання алюмінію в ZnO (плівки AZO) змінює E_g . Гетеропереходи ZnO:Al/Si маютьвищу швидкість перемикання та нижчий температурний бюджет порівняно зі звичайними кремнієвими p-n або p-i-n переходами. Якість гетеропереходу залежить від кількості та типу дефектів на межі розділу та в тонкій плівці. Іонна імплантация з наступними температурними обробками дозволяє змінити концентрацію точкових дефектів у плівці ZnO та отримати структури ZnO/Si із заданими властивостями.

Тут будуть обговорені властивості переносу заряду, пов'язані з різними тонкими плівками ZnO та NiO, нанесеними магнетронним розпиленням, і морфологією інтерфейсу, вольт-амперними характеристиками та поверхневою фотонапругою, а також будуть зроблені висновки про сприятливі умови осадження.

Різні плівки AZO товщиною від 10 до 140 нм були виготовлені на кремнієвих підкладках методом реактивного магнетронного розпилення постійного струму. Деякі з них були модифіковані за допомогою імплантациї

іонів Ar⁺ (50 і 100 кеВ). Зразки відпалювали шляхом швидкого термічного та пічного відпалу в діапазоні температур від 450 до 750 °C.

Параметри досліджуваних зразків ZnO подано у таблиця 9.

таблиця 9 Параметри досліджених ZnO-on-Si плівок

зразок No.	товщина плівки нм	густота плівки г/см ³	ZnO/Si середньоквадратична (rms) шорсткість розділу, вимірюна XRD, нм	ZnO середньоквадратична (rms) шорсткість розділу, вимірюна XRD, нм
1	10.2	5.9	0.4	0.54
2	20.8	5.62	0.34	0.52
3	41.6	5.59	0.02	0.51
4	65.8	5.60	0.05	0.6

Результати дослідження зразків методом мас-спектрометрії вторинних іонів (SIMS) на рис. 5.1 показують, що надтонкий шар оксидної плівки SiO₂ товщиною близько 2 нм утворюється на межі поділу фаз, вказуючи на те, що у зразках утворюється інтерфейс AZO/SiO₂/Si. Це є необхідною умовою для розгляду тунелювання через оксидну плівку (тунельний струм) як домінуючого механізму транспорту вільних електронів у цих структурах. Це також видно на рис. 5.1 видно, що домішка Al рівномірно розподілена по товщині плівки.

Слід зазначити деякі особливості розподілу іонів SiO₂--, які видно на рис. 5.1, а саме наявність двох максимумів біля границі поділу фаз. Це

пов'язано з особливостями виникнення та росту плівки ZnO на початкових етапах магнетронного розпилення. Для з'ясування цього питання та з'ясування ролі зазначених вище нанозерен, що утворюються при малих товщинах плівок, досліджено процеси рекристалізації плівок після їх аморфізації іонами аргону та відпалу. Деякі результати наведені на рис. 5.2. Порівняння цих даних для вирощеного (ZnO) і іонно-імплантованого (ZnO+I) зразка показує, що імплантация іонів Ar^+ викликає деформацію стиску в орієнтації кристала, перпендикулярній до межі ZnO/Si (уздовж осі с). Збільшення дози імплантациї та енергії іонів збільшує деформацію в плівці. Також було підтверджено, що товщина плівок дещо зменшується при імплантациї через зменшення відстані між зернами, а їхня пористість одночасно збільшується.

Додавання Al під час росту стягує плівку, підвищує електропровідність і змінює ширину забороненої зони ZnO. Було виявлено, що товщина проміжного шару SiO_x , що розвивається на межі ZnO/Si, майже не залежить від товщини плівки.

Як підкреслювалось вище, фото - е.р.с. утворюється шляхом розділення нерівноважних носіїв у приповерхневій області зразка. Зокрема, поділ існує в областях просторового заряду, які виникають на поверхнях зразків або на границях зерен і на межах розділу. Величина і напрямок відповідного вигину смуги в цих областях визначають величину і знак сигналу фото - е.р.с., сформованого при світловому опроміненні. Сам вигин смуги залежить від концентрації та типу дефектів на поверхні та в розділових областях. Ці концентрація та тип також визначають швидкість генерації та рекомбінації нерівноважних вільних зарядів.

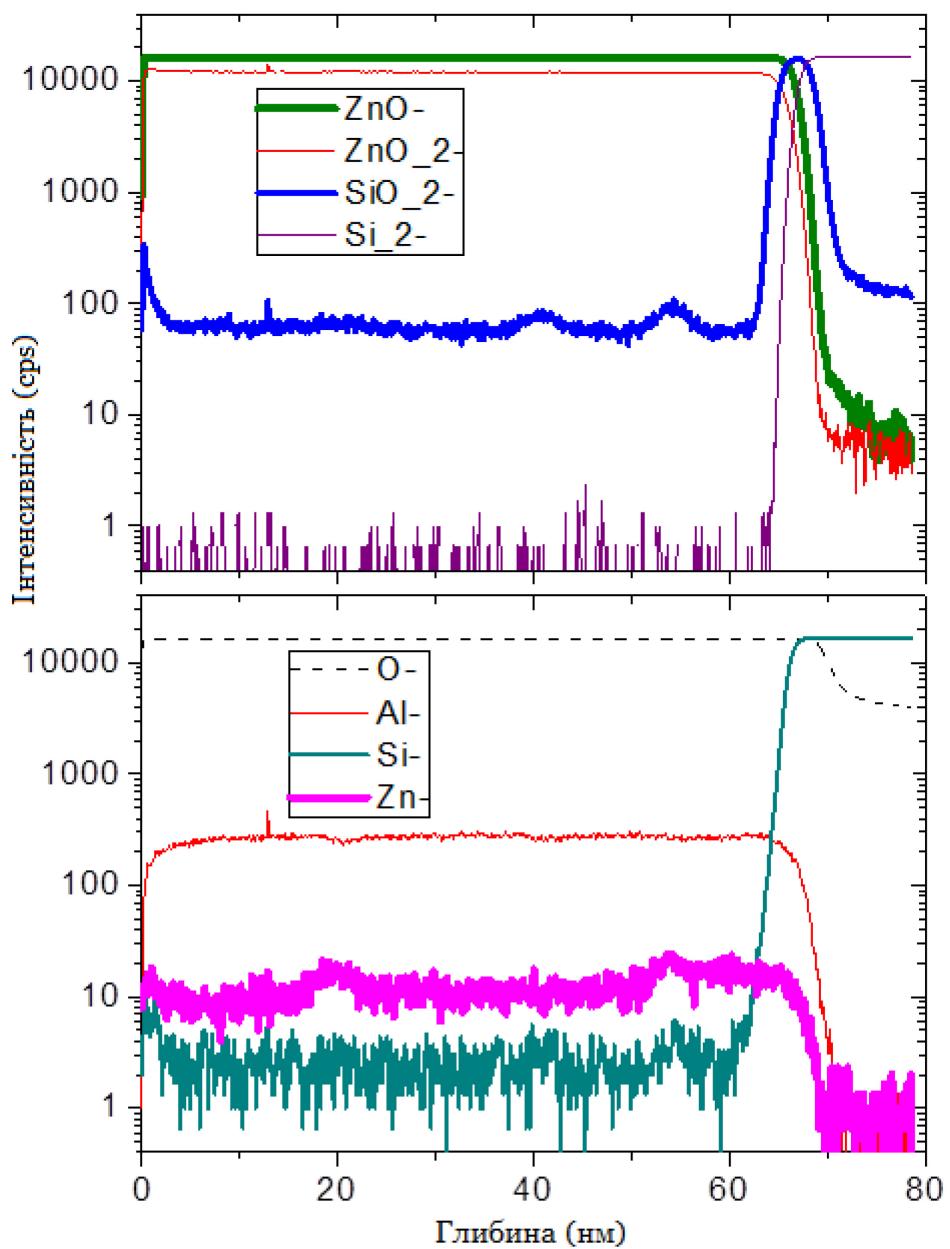


рис. 5.1 Поглиблений елементний розподіл в аналізі профілювання SIMS (Secondary ion mass spectrometry) плівки ZnO товщиною 67 нм, нанесеної на підкладку Si .

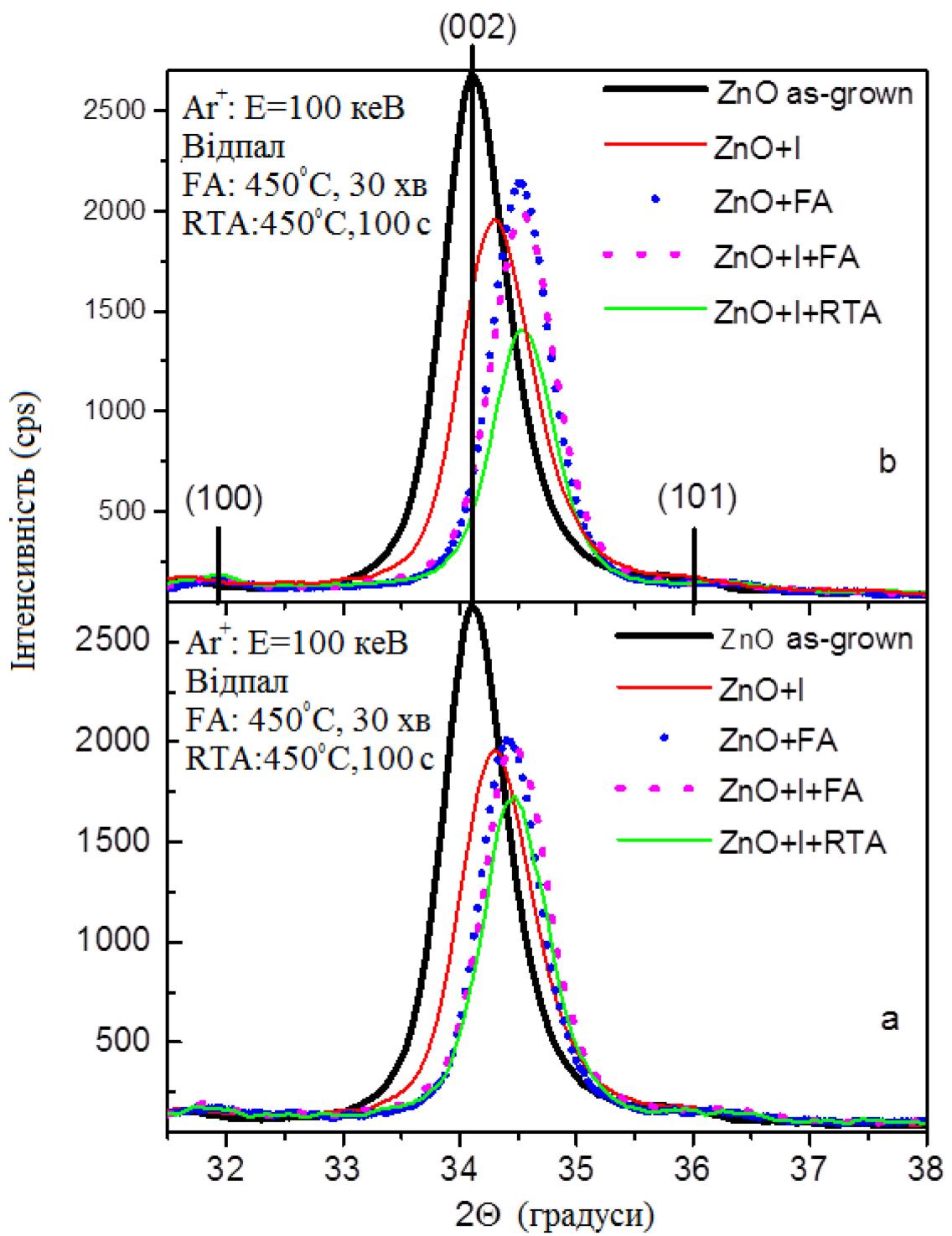


рис. 5.2 XRD спектри плівок ZnO , як вирощених (ZnO as-grown) та оброблених після $450^{\circ}C$ (a) або $600^{\circ}C$ (b) відпалу протягом 30 хв ($ZnO+FA$) або імплантациї іонами Ar^+ 100 keV ($ZnO+I$) з наступним відпалом при $450^{\circ}C$ (a) або $600^{\circ}C$ (b) протягом 100 с ($ZnO+I+RTA$) або 30 хв ($ZnO+I+FA$).

У випадку гетероструктур $ZnO/SiO_2/Si$ фото - е.р.с. амплітуда та час загасання, отримані після вимкнення світла, загалом можуть бути пов'язані з

різним вмістом дефектів у плівках ZnO та у вузькій приповерхневій області підкладки Si. Тому характеристики фото - е.р.с. залежатимуть від методу осадження та товщини шару ZnO. Крім того, вимірювання фото - е.р.с. може бути цікавим для покращення фотоелектричних властивостей гетероструктур ZnO/SiO₂/Si та NiO/ZnO/Si.

Змінюючи довжину світлової хвилі, можна змінювати глибину проникнення світла в напівпровідникову структуру, відповідно змінюючи глибину генерації носіїв, що охоплює області з'єднання гетероструктур. Це особливо вірно у випадку малої ширини імпульсу освітлювального світла, коли ширина залишається набагато меншою за час життя носія. В іншому випадку, якщо світловий імпульс порядку або більше, ніж час життя нерівноважних носіїв, тоді носії з товстого підповерхневого шару, порівняно з їх дифузійною довжиною, сприяють фото - е.р.с. сигналу, навіть для сильно поглиненого світла [316].

Взявши ширину забороненої зони $E_g = 3,2\text{--}3,3$ еВ у ZnO [317] і $E_g = 1,12$ еВ у підкладці Si [318] виходить, що збудливе світло з $\lambda > 375$ нм відповідає E_g ZnO [317]. Таким чином, фото - е.р.с. сигнал, створений видимим світлом, формується лише вільними носіями, збудженими в підкладці Si. Для світла з довжиною хвилі менше ≈ 375 нм сигнал буде надходити від нерівноважних носіїв, що генеруються як у плівці ZnO, так і в підкладці Si. Строго кажучи, для обох умов збудження слід враховувати дифузію та дрейф носіїв з Si-підкладки в плівку ZnO та у зворотному напрямку.

Криві розпаду фото - е.р.с., отримані в різних зразках ZnO-на-Si, показані на рис. 5.3. Зразки збуджуються світловими імпульсами тривалістю 1 мкс з трьома різними довжинами хвиль $\lambda = 405$ нм, 470 нм і 860 нм. За цих умов нерівноважні носії заряду генеруються лише в кремнієвій підкладці на глибині $1/\alpha \approx 98$ нм, 312 нм і 21 мкм, відповідно, де α є коефіцієнтом

поглинання світла в Si для вищезгаданих трьох довжин хвиль збудження [318]. Негативні сигнали фото - е.р.с. були експериментально виявлені в схемах, що використовуються, і, для зручності, тут на рис. 5.3, а також у наступному тексті криві спаду фото - е.р.с. інвертовані.

Це видно на рис. 5.3 видно, що незалежно від довжини хвилі збуджуючого світла швидкість розпаду фото - е.р.с. монотонно зменшується зі збільшенням товщини ZnO від 11 нм до 67 нм. При подальшому збільшенні товщини до 120 нм швидкість загасання сигналу фото - е.р.с. залишається майже незмінною. У той же час при збільшенні товщини від 11 нм до 43 нм значення амплітуди фото - е.р.с. спочатку монотонно зростає, а потім починає зменшуватися для більших товщин (до 120 нм).

Якщо ті ж зразки збуджувати світловими імпульсами тривалістю 10 нс від азотного лазера ($\lambda = 337,1$ нм), криві розпаду, показані на рис. 5.4. За цих умов збудження генеруються нерівноважні носії заряду як у плівці ZnO, так і в підкладці Si з глибиною $1/\lambda \approx 9$ нм [318]. Можна виявити, що в цьому випадку криві розпаду описуються біекспоненціальним законом. Відповідні сталі часу як першої, так і другої компонент зростають із збільшенням товщини ZnO від 11 нм до 120 нм (рис. 5.5 (а)). Навпаки, величина сигналу фото - е.р.с. спочатку дещо збільшується при товщині плівки від 11 нм до 67 нм, а потім різко зменшується при товщині більше ≈ 70 нм; см. рис. 5.5 (в).

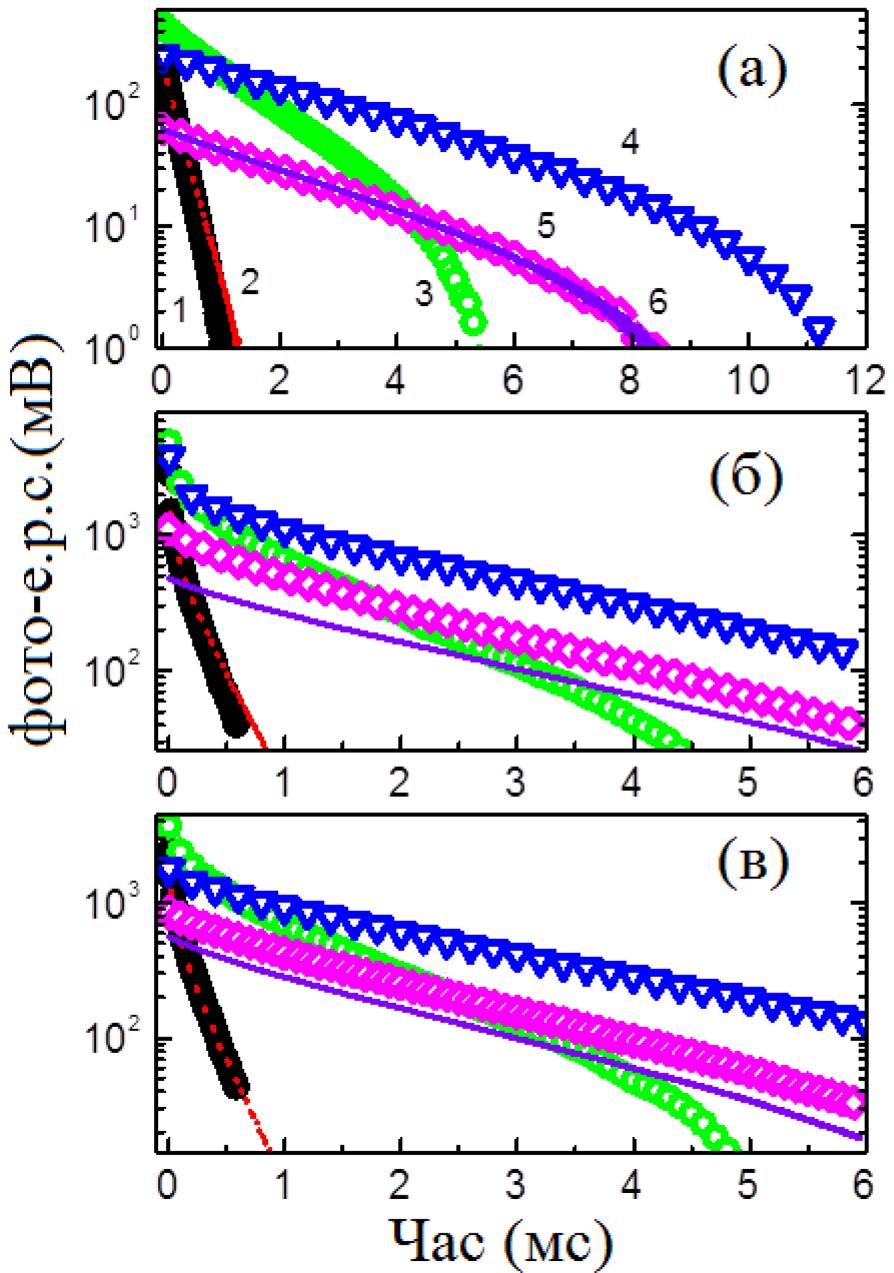


рис. 5.3 Криві розпаду фото – е.р.с. в ZnO/Si , збуджених світлодіодним світлом з довжинами хвиль $\lambda=405$ нм (а), 470 нм (б) та 860 нм (в). Ширина світлового імпульсу 1 мкс. Товщина плівок ZnO становить 11 (крива 1), 22 (2), 43 (3), 67 (4), 70 (5) і 120 нм (6).

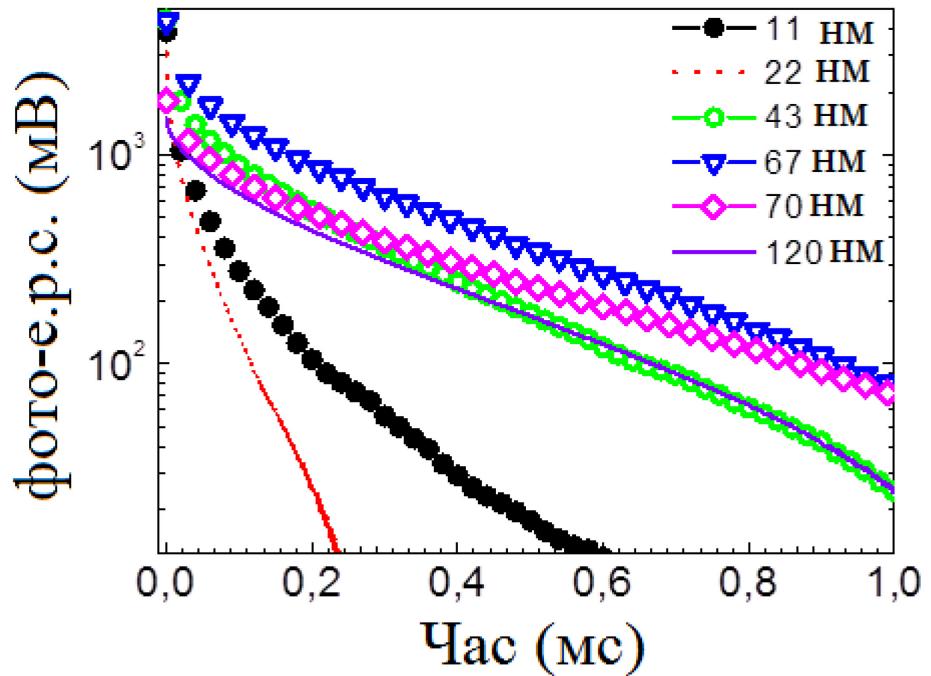


рис. 5.4 Криві розпаду foto – e.p.c. у плівках ZnO різної товщини, вирощених на Si, збуджених світлом N2-лазера ($\lambda=337,1$ нм) із шириною імпульсу 10 нс.

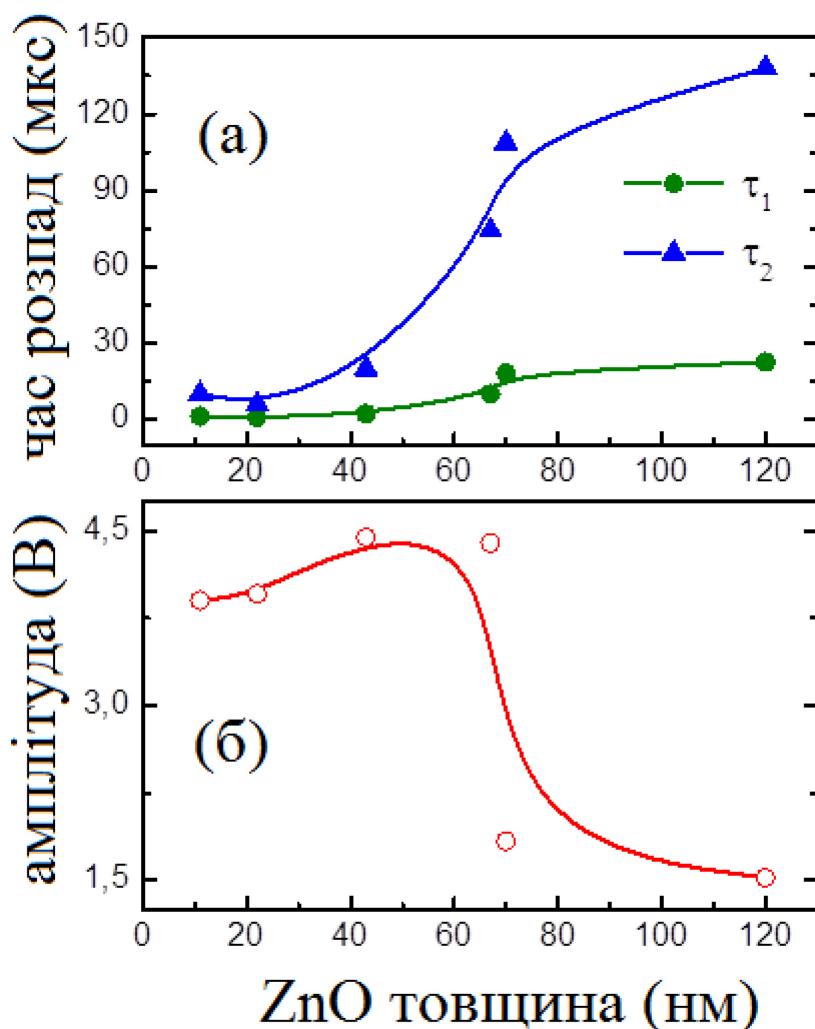


рис. 5.5 Час загасання фото – е.р.с. (a) та амплітуда (b) у ZnO/Si проти товщини плівок ZnO, збуджених світлом N₂-лазера ($\lambda=337,1$ нм), що має ширину імпульсу 10 нс.

Далі рис. 5.6 показані розподіли постійної часу розпаду фото – е.р.с. τ по поверхні зразка, взяті для різних товщин плівки ZnO. Відповідні розподіли амплітуди фото – е.р.с. наведено на рис. 5.7. Дані рис. 5.6 та рис. 5.7 взяті при скануванні поверхонь зразків вузьким пучком світла лазерного діода з $\lambda = 630$ нм з просторовою роздільною здатністю 100 мкм.

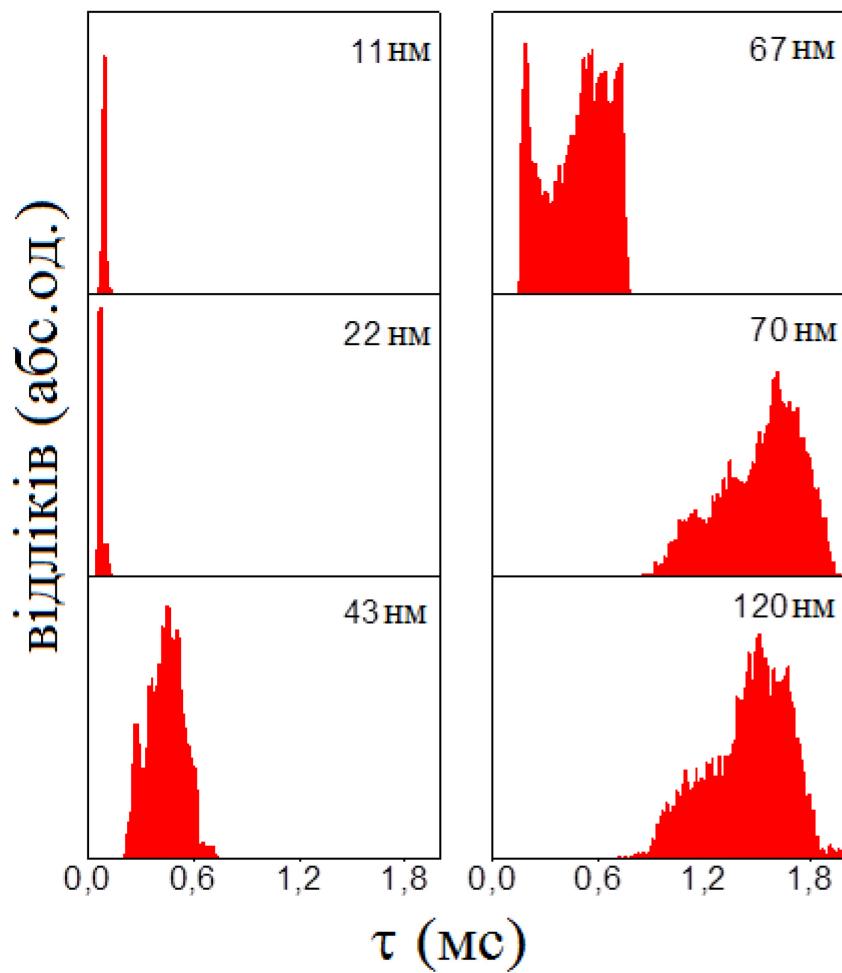


рис. 5.6 Функції ймовірності поверхневого розподілу τ у ZnO/Si з різною товщиною шару ZnO .

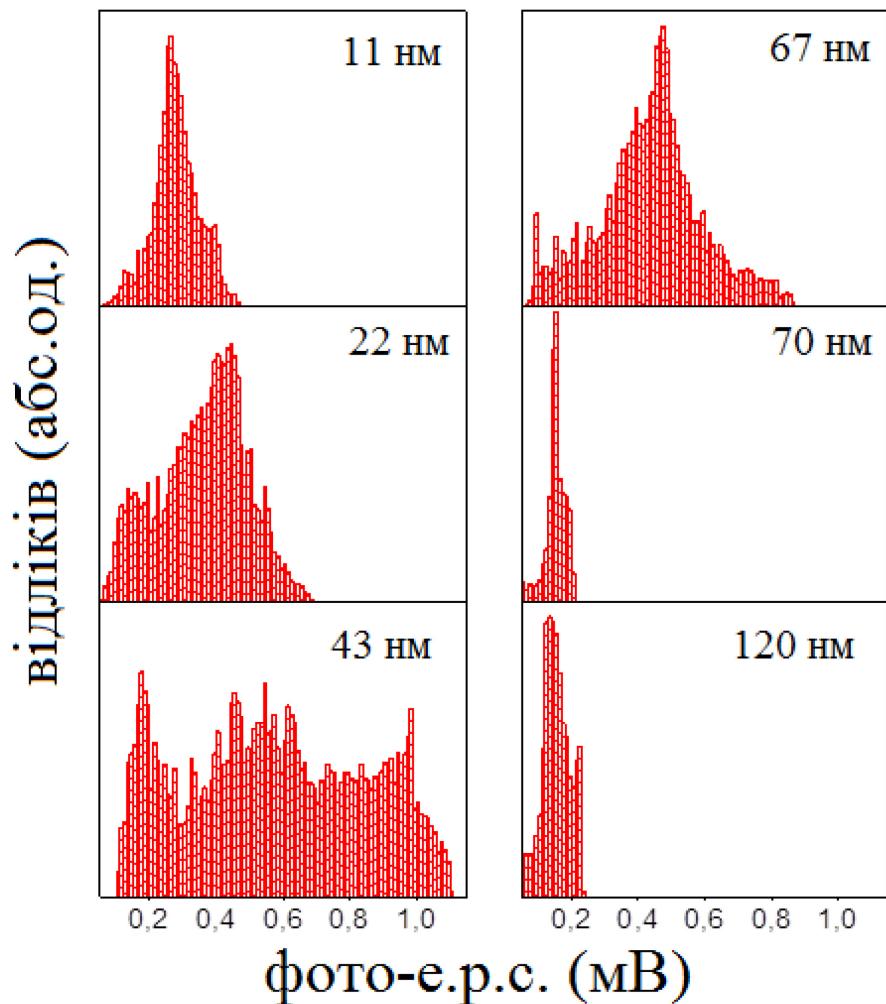


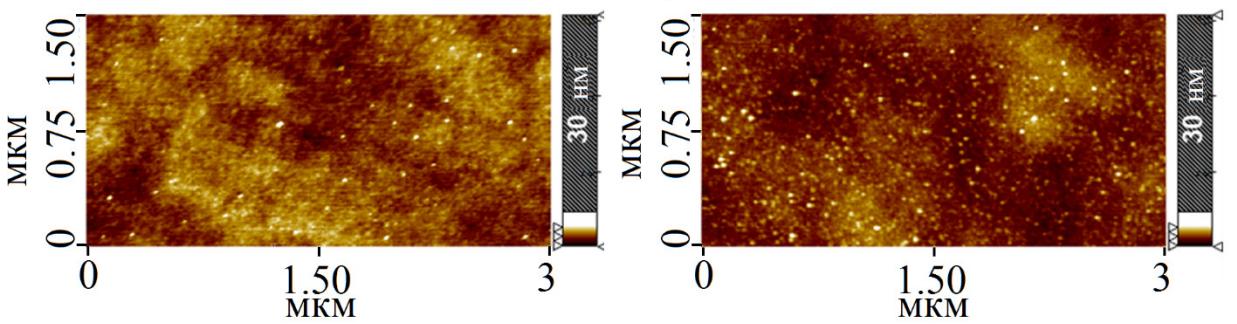
рис. 5.7 Функції ймовірності поверхневого розподілу амплітуди фото – е.р.с. в ZnO/Si з різною товщиною шару ZnO .

Це видно на рис. 5.6 видно, що ширина функції розподілу для τ зростає для товщин від 11 нм до 120 нм. Максимум розподілу зміщується в бік більших значень τ . При цьому ширина функції розподілу для амплітуди SPV показана на рис. 5.7 спочатку збільшується в діапазоні товщин від 11 нм до 43 нм, а потім дуже різко зменшується для товщин від 67 нм до 120 нм. При цьому максимум розподілу змішується в бік більших значень амплітудиphoto - e.р.с. для діапазону товщин від 11 нм до 67 нм, а потім, при більших товщинах від 70 нм до 120 нм, зміщується майже до 100% від початкового значення.

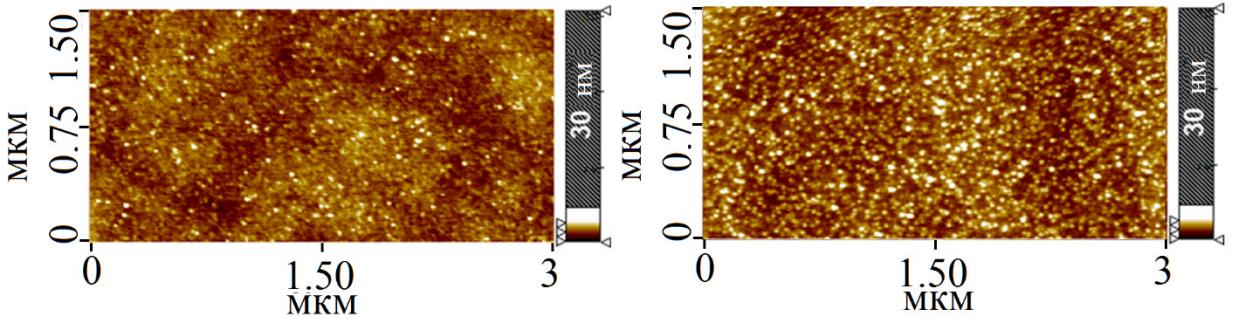
Ці результати фото – е.р.с. можна пояснити наступним чином, беручи до уваги зміну морфології плівки з її товщиною. Мікроструктура плівки істотно змінюється зі збільшенням товщини (рис. 5.8). Таким чином, розмір нанозерен і наноколонок може варіювати від приблизно 10 до 60 нм для товщини плівки \leq 67 нм, доки не утвориться щільний консолідований шар у діапазоні приблизно від 65 до 120 нм.

Згідно з цими спостереженнями, підвищені значення амплітуди SPV виявляються в основному через більший просторовий розподіл фотогенерованих носіїв у більших зернах. Крім того, спостережуване розширення розподілу амплітуди SPV можна пояснити супутньою більш широкою дисперсією розмірів зерен. Виявляється, що в діапазоні товщин приблизно від 65 до 120 нм, коли виникає щільний консолідований шар, амплітуда SPV зменшується зі звуженням функції його розподілу по поверхні зразка. Більше того, спостережуване збільшення τ , розширення розподілу τ та зміщення максимального значення цього розподілу в бік більшого τ , швидше за все, пов'язано з тим, що збільшення розміру та щільності зерна впливає на склад та концентрацію рекомбінаційно-активні дефекти на межах зерен. Нарешті, захоплення носіїв на глибоких рівнях і стани поверхні зерна або межі розділу можуть стати домінуючими над швидкими процесами рекомбінації носіїв, що також збільшує τ .

а) 11 нм діапазон висоти: 4,525 нм б) 22 нм діапазон висоти: 5,675



в) 43 нм діапазон висоти: 5,120 нм г) 67 нм діапазон висоти: 9,539 нм



д) 120 нм діапазон висоти: 1,68 нм

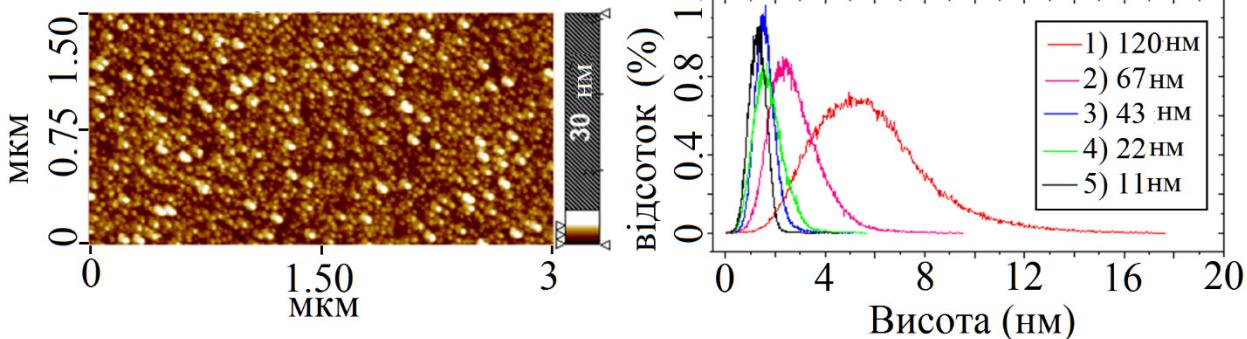


рис. 5.8 Типові ACM-профілі поверхні плівок ZnO товщиною 11, 22, 43, 67 і 120 нм (від а до е), нанесених на Si-підкладку. Гістограми розподілу по висоті поверхонь плівки показані на е.

Для порівняння криві згасання фото – е.р.с. також були виміряні на зразку, в якому плівка p-NiO товщиною ≤ 70 нм була додатково нанесена поверх плівки ZnO товщиною 120 нм. У цій структурі інтерфейс NiO/ZnO утворює p-n-перехід, який, у свою чергу, має збільшити величину фото – е.р.с. через збільшення кількості фотозбуджених носіїв, розділених полем p-n-переходу.

На рис. 5.9 наведено криві згасання фото – е.р.с. для зразків із плівкою ZnO 120 нм без (крива 1) та з додатковим шаром p-NiO (крива 2). Ці зразки збуджуються світловими імпульсами тривалістю 1 мкс з довжиною хвилі 405 нм.

Найсуттєвіше те, що осадження додаткового шару p-NiO збільшує величину SPV приблизно в 3 рази, тоді як час затухання фото – е.р.с. також значно збільшується. Знову ж таки, це збільшення амплітуди фото – е.р.с. походить від переходу p-NiO/n-ZnO. Скорочений розпад фото – е.р.с., очевидно, пов’язаний із збільшенням швидкості рекомбінації фотогенерованих носіїв у додаткових центрах рекомбінації, утворених на цій поверхні розділу.

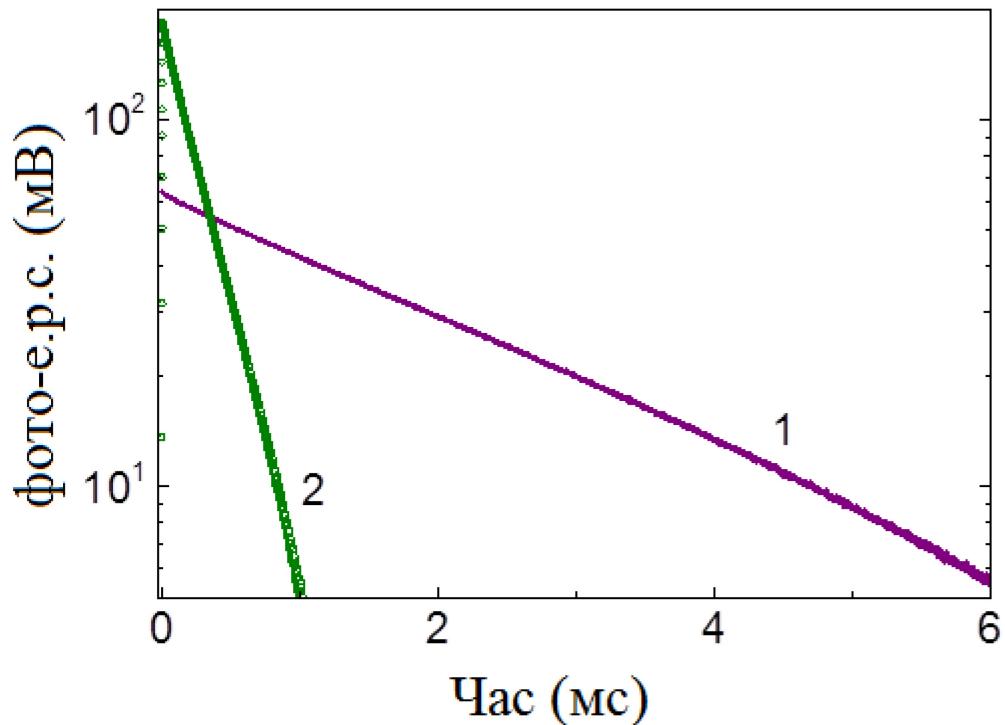


рис. 5.9 Криві згасання фото – е.р.с. у ZnO/Si (1) та $p\text{-}NiO/n\text{-}ZnO$ (2), збуджених світлом $\lambda=405$ нм із шириною імпульсу 1 мкс. Товщина плівок ZnO в обох випадках становить 120 нм, товщина NiO – близько 70 нм.

5.1.1. Висновки

1. Нанесені плівки ZnO товщиною менше ніж ≈ 70 нм мають приблизно в 3 рази більшу величину фотоелектричної напруги порівняно з плівкою більшої товщини, і це збігається з еволюцією мікроструктури плівки. Релаксації фото – е.р.с. відповідно сповільнюються, демонструючи час розпаду порядку 10 μs при малих товщинах плівки та 100 μs при товщинах, що перевищують ≈ 70 нм. Ці результати можна інтерпретувати з точки зору центрів рекомбінації та захоплення носіїв у плівці та на межі ZnO/Si, концентрація яких змінюється залежно від товщини плівки.

2. Крім того, показано, що формування гетероструктури p-NiO/n-ZnO/Si збільшує величину фотогенергії в кілька разів і скорочує релаксацію фото – е.р.с.. Це може бути ефективно використано у виробництві швидкодіючих фоточутливих елементів.

6. ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі досліджено фотоелектричні та оптоелектронні характеристики кремнієвих гетеро-nanoструктур, включаючи шари SiGe, полікристалічного та аморфного Si, вирощені на поверхні кремнію, надтонких плівок золота, осаджених на кремнієвій поверхні із буферним шаром (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS), нанокомпозитної плівки з епоксидної смоли та наповнювача, нанесені на поверхню Si. Було встановлено основні механізми впливу такої функціоналізації поверхні кремнію на фотоелектричні та оптоелектронні параметри досліджуваних структур. Удосконалено методику вимірювання безконтактної foto - e.p.c., відпрацьовано методику високочастотної сонохімічної обробки поверхні кремнієвих структур з метою покращення їх фотоелектричних властивостей. За отриманими в роботі результатами можна зробити такі висновки:

1. Встановлено, що функціоналізація поверхні кристалічного кремнію (c - Si) нанесенням тонких шарів SiGe, аморфного (a - Si) та полікристалічного (poly - Si) кремнію, нанокомпозитних плівок з епоксидної смоли та порошку SiO_2 дозволяє ефективно керувати фотоелектричними параметрами отриманих гетероструктур, що може знайти використання для покращення сонячних елементів на основі гетероструктур SiGe / Si:

- Виявлено, що особливості фотоелектричного відгуку цих структур суттєво залежать від довжини хвилі λ збуджуючого світла. Так, при $\lambda = 400$ нм сигнал foto - e.p.c. в гетероструктурах SiGe / c - Si, poly - Si / SiGe / c - Si, a - Si / SiGe / c - Si та a - Si(O) / SiGe / c - Si монополярний і від'ємний, а при фотозбудженні на 870 нм - біполярний. Нанесення тонких шарів a - Si та poly - Si на поверхню $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$ призводить до суттєвого зменшення величини та прискорення швидкості релаксації від'ємної

складової сигналу фото - е.р.с. і незначного збільшення величини додатної складової сигналу фото - е.р.с..

- Виявлено, що насичення киснем шару а - Si в гетероструктурі а - Si /SiGe / c - Si суттєво збільшує величину додатної складової сигналу фото - е.р.с.

- Запропоновано модельні уявлення, що враховують особливостях переносу фотогенерованих носіїв заряду на утворених гетеропереходах і дозволяють пояснити зареєстровані закономірності поведінки сигналу foto - e.p.c.. Формування та релаксація різнополярних складових foto - e.p.c. зумовлені просторовим розділенням та рекомбінацією нерівноважних носіїв заряду на гетеропереходах, утворюваних на границях шару SiGe з підкладкою Si та плівками а - Si і poly - Si. Зростання величини додатної складової сигналу foto - e.p.c. при насиченні киснем шару а - Si можна пояснити збільшенням вигину зон в шарі SiGe з більш ефективним рознесенням фотогенерованих електронів і дірок в SiGe.

- Експериментально показано, що деформація приповерхневої області кремнію завдяки квантовим точкам германію, вбудованим біля поверхні, суттєво збільшує величину сигналу foto - e.p.c. та уповільнює кінетику його релаксації. Цей ефект знаходить пояснення та кількісне узгодження із залежною від деформації поблизу межі поділу Si / Ge довжини просторового рознесення фотогенерованих електронів та дірок.

- Виявлено, що нанесення нанокомпозитної плівки з епоксидної смоли та порошку SiO₂ на поверхню кремнію зменшує амплітуду foto - e.p.c. та сповільнює її релаксацію. Це можна пояснити взаємодією карбонільних і гідроксильних груп зв'язувача з активними центрами на поверхні частинок SiO₂, а також за рахунок взаємодії макромолекул епоксидної матриці. Уповільнення релаксації foto - e.p.c. можна пов'язати із встановленням зв'язків Si - O та Si - N на поверхні кремнію при нанесенні на поверхню

полімерного композиту з відповідним зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації.

2. Запропоновано методику покращення оптоелектронних характеристик надтонких плівок золота на кремнієвій підкладці, виготовлених з використанням електронно-променевого випаровування у вакуумі, введенням буферного прошарку МРТМС:

- Показано, що золота плівка товщиною у декілька нм, вирощена на МРТМС, більш суцільна та однорідна, ніж плівка Au, осаджена безпосередньо на кремнієвій поверхні. При більших товщинах плівка, вирощена на буферному шарі МРТМС, вміщує меншу кількість порожнеч у порівнянні з плівкою, нанесеною без прошарку МРТМС.
- Вимірами комплексної електропровідності за допомогою часово-роздільної ТГц спектроскопії показано, що використання прошарку МРТМС знижує порогову товщину плівки Au для переколяційного переходу метал - діелектрик і призводить до 5 - разового підвищення ТГц провідності.
- На основі проведених досліджень було продемонстровано покращену металеву поведінку надтонких шарів золота, осаджених на МРТМС, що відкриває ряд прикладних можливостей для виробництва терагерцових метаматеріалів і плазмонних приладів. Зокрема, в роботі виготовлено експериментальний макет антени із замкненою нанощілиною з товщиною плівки золота у 8,2 нм на терагерцову область робочих частот. Спектр пропускання зразка із нанощілинами, сформованими на плівці МРТМС виявляє смугу резонансного збудження фундаментальної моди хвилеводу із посиленням електричного поля у 44 рази на резонансній частоті біля 0,55 ТГц.

3. Розроблено методику покращення фотоелектричних характеристик поверхонь Si та SiGe шляхом їхsonoхімічної обробки:

- Встановлено, що сигналphoto - e.p.c. у Si та SiGe може бути суттєво збільшено (приблизно на 100 % у зразках Si та 50 % у зразках SiGe), а його часова релаксація затягнута після sonoхімічної обробки в хлороформі чи дихлорметані. Сonoхімічна обробка у дистильованій воді викликає зворотній ефект зменшення амплітуди та пришвидшення релаксації photo - e.p.c.
- Запропоновано пояснення ефекту збільшення амплітуди photo - e.p.c. пасивацією кремнієвих обірваних зв'язків на поверхні Si та SiGe гідрокарбоновими молекулами, звільненими з хлороформу чи дихлорметану в процесі ультразвукової кавітації. Частина поверхневих атомів Si може заміщуватись атомами карбону з утворенням зв'язків Si - C та обірваних карбонових зв'язків, що насичуються атомами H та Cl. При цьому, у порівнянні із кремнієвою поверхнею, поверхня SiGe залишається набагато менш пасивованою під час sonoхімічної обробки.
- Показано, що sonoхімічна обробка кремнію у $C_{12}H_{22}CaO_{14}$ збільшує шорсткість поверхні зі зменшенням коефіцієнту оптичного відбиття поверхні Si.
- Показано, що використання високочастотного ультразвуку (на 60 МГц в даній роботі) збільшує ефективність sonoхімічної обробки у водному розчині KI у порівнянні із кГц - діапазоном частот. На основі досліджень спектрів оптичного поглинання розчину оптимізовано конструкцію ультразвукового перетворювача на 60 МГц.

4. Встановлено основні закономірності формування сигналу photo - e.p.c. у структурах ZnO / Si та NiO / ZnO / Si:

- Виявлено, що зменшення товщини нанесеної на поверхню кремнію плівки ZnO нижче ≈ 70 нм збільшує величину сигналу фото - е.р.с. (у три рази в даній роботі) та уповільнює кінетику релаксації фото - е.р.с. (зі 100 мкс при товщинах, більших за ≈ 70 нм, до 10 мкс при менших товщинах).
- Встановлено, що таку поведінку сигналу фото - е.р.с. можна пов'язати із мікроструктурним перетворенням у плівці при більшій за ≈ 70 нм критичній товщині. Ці результати можна пояснити залежною від товщини плівки концентрацією центрів рекомбінації та центрів захоплення фотозбуджених носіїв заряду у плівці ZnO та на межі поділу ZnO / Si.
- Експериментально показано, що формування р-п переходу у гетероструктурі p - NiO / n - ZnO / Si дозволяє у декілька разів збільшити величину фото е.р.с. у порівнянні зі значенням фото - е.р.с. на поверхні кремнію. Одночасно у гетероструктурі p - NiO / n - ZnO / Si спостерігається пришвидчення релаксації фото - е.р.с.

ДОДАТОК І СПИСОК СКОРОЧЕНЬ ТА СПЕЦІАЛЬНИХ ТЕРМІНІВ

- \AA - Ангстрем, довжина 10^{-10}м
- AFM - atomic-force microscope - ACM - атомно силовий мікроскоп
- ALD - Atomic Layer Deposition - атомно-шарове осадженням металу
- CVD - chemical vapor deposition - хімічним осадженням з газової фази
- EBPVD - Electron - beam physical vapor deposition, нанесення тонких плівок за допомогою електронно - променевого випаровування у вакуумі
- FTIR - Фур'є перетворений спектр інфрачервоного поглинання
- FTO - Fluorine - doped tin oxide, оксид SnO_2 легований фтором F
- IPA - isopropyl alcohol ізопропіловий спирт $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
- MPTMS - 3-mercaptopropyl $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi}$
- SPV - surface photovoltage, поверхнева фото - е.р.с.
- TEOS - тетраетоксисилан, звичайний ефір $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$
- англ. - термін на англійській мові, або абревіатура латиницею
- атм. - атмосфера
- ВАХ - вольт - амперна характеристика
- ВЕП - вільна енергія поверхні [$\text{Дж} / \text{м}^2$]
- ВЧ - високочастотний
- е.р.с. - електро - рушійна сила
- ЕД - епоксидна смола
- КМ - кварцовий мікробаланс, метод вимірю
- ККД - коефіцієнт корисної дії
- мас.% - масовий вміст в %

- МОП - структура - структура на основі металу, оксиду та напівпровідника
- об/хв - обертів за хвилину (rpm - revolutions per minute)
- полі - SiGe - в даній роботі в розділі 3.2.1 мається на увазі $\text{Si}_{0,83}\text{Ge}_{0,17}$
- ПРЭМ - просвічуючий растровий електронний мікроскоп (англ. scanning transmission electron microscope, STEM)
- Торр (англ. Torr, від Torricelli) - тиск в міліметрах ртутного стовпчику відповідає 133,322 Па.
- УФ - ультра фіолетове
- ФЛ - фотолюмінесценція
- шар - англ. layer
- мкс - мікросекунда
- щавлення - англ. etching рос. травлення, знаття верхнього шару шімічним способом, зазвичай з використанням кислота
- ККД - коефіцієнт корисної дії, продуктивність
- dc – постійний стррум
- FAZO - fluorine–aluminum co-doped zinc oxide

ПОСИЛАННЯ

- [1] D. Gaitan, L. Crum, R. Roy, and C. Church, "Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble", JASA, vol. 91, № 6 p. 3166 - 3183 1992.
doi: 10.1121/1.402855
- [2] K. Suslick, T. Hyeon, and M. Fang, Chem. Mater., vol 8, № 8 p. 2172–2179, 1996.
doi: 10.1021/cm9600561
- [3] И. Островский, А. Рожко, В. Лысенко, "Ультразвуковая люминисценция монокристаллов CdS", Письма ЖТФ том 5, № 15, с. 910-913, 1979.
- [4] O. A. Korotchenkov, T. Goto, Phys. Rev. B, vol. 56 № 21 p. 13646 – 139649, 1997.
doi: 10.1103/PhysRevB.56.13646
- [5] C. Gong, and H. Douglas, " Ultrasound induced cavitation and sonochemical yields", JASA, vol. 104, № 5, p. 2675 – 2682, 1998.
doi: 10.1121/1.423851
- [6] J.R.G. Sander, B.W. Zeiger, and K.S. Suslick, Ultrason. - Sonochemistry 21, 1908 (2014).
- [7] M.A. Margulis and I.M. Margulis, High Energy Chem. 38, 285 (2004).
- [8] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, and S. Bhatia, Desalination 277, 1 2011
- [9] K.S. Suslick and G.J. Price, Annual Rev. Mater. Sci. 29, 295 (1999).
- [10] B. D. Storey, A. J. Szeri, Proc. R . Soc. Lond. A 457, 1685 (2001).
- [11] P. Riesz, T. Kondo, Free Radic. Biol. Med. 13, 247 (1992).
- [12] R. Patil, P. Bhoir, P. Deshpande, T. Wattamwar, M. Shirude, P. Chaskar, Ultrason. Sonochem. 20, 1327 (2013).
- [13] N. Pokhrel, P.K. Vabbina, N. Pala, Ultrason. Sonochem. 29, 104 (2016)
- [14] R.K. Savkina, A.B. Smirnov, T. Kryshtab, A. Kryvko, Sonosynthesis of microstructures array for semiconductor photovoltaics. Mater. Sci. Semicond. Proc. 37:179–184 (2015).
- [15] R.K. Savkina, A.I. Gudymenko, V.P. Kladko, A.A. Korchovy, A.S. Nikolenko, A.B. Smirnov, T.R. Stara, V.V. Strelchuk, Silicon substrate strained and structured via cavitation effect for photovoltaic and biomedical application. Nanoscale Res. Lett. 11:183 (2016).

-
- [16] R.K. Savkina, A.B. Smirnov, A.I. Gudymenko, V.A. Morozhenko, A.S. Nikolenko, M.I. Smoliy, T.G. Kryshtab, Silicon surface functionalization based on cavitation processing, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 343, #6, 17-23, 2018.
- [17] A.J. Kenyon et al. The origin of photoluminescence from thin films of silicon-rich silica, *J. Appl. Phys.* 79:9291-9300 (1996).
- [18] T. Shimizu-Iwayama et al. Visible photoluminescence in Si+-implanted silica glass. *J. Appl. Phys.* 75:7779-7783 (1994)
- [19] D. Nesheva et al. Raman scattering and photoluminescence from Si nanoparticles in annealed SiO_x thin films. *J. Appl. Phys.* 92:4678-4683 (2002).
- [20] Д. Гамов, В. Литовченко, О. Оберемок, Г. Калістий, Я. Оліх, Б. Романюк, В. Мельник, В. Юхимчук, Акустостимульована іонно-променева синтеза кремнієвих нанокластерів в SiO₂-матриці // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. - 2006. - 4, вип. 1. - С. 157-162.
- [21] Р.К. Савкіна, О.Б. Смірнов, Ефект наноструктурування Si та GaAs шляхом кавітаційної обробки в рідкому азоті, Доп. НАН України. - 2015. - № 7. - С. 70-78.
- [22] Я.М. Оліх, О.Я. Оліх, Інформаційний чинник акустичної дії на структуру дефектних комплексів у напівпровідниках // Сенсор. електрон. і мікросистем. технології. - 2011. - 2, № 2. - С. 5-12.
- [23] Акустостимульовані явища у напівпровідникових реальних кристалах (A₂B₆, A₃B₅, Ge, Si) : автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат. наук : 01.04.10 / Я. М. Оліх; НАН України, Ін-т фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова. - К., 2011. - 30 с.
- [24] B. Hidding, Sonochemistry of silicon hydrides, *Science*, Vol. 360, Issue 6388, pp. 489-490 (2018).
- [25] S.G. Thomas, M. Bauer, M. Stephens, C. Ritter, J. Kouvettakis, *Solid State Technol.* 52, 12 (2009).
- [26] T. Shimoda et al., *Nature* 440, 783 (2006).
- [27] L. Rosenberg, *Nature* 440, 749 (2006).
- [28] A.P. Cádiz Bedini et al., *Ultrason. Sonochem.* 39, 883 (2017).
- [29] A.P. Cádiz Bedini et al., *Macromol. Chem. Phys.* 217, 1655 (2016).
- [30] A.P. Cádiz Bedini et al., *Ultrason. Sonochem.* 34, 289 (2017).
- [31] A.P. Cádiz Bedini et al., *Sol. RRL* 1, 1700030 (2017).

-
- [32] J. Schmidt, M. Kerr, A. Cuevas, *Semicond. Sci. Technol.* 16, 164 (2001).
- [33] J. Schmidt, R. Peibsta, R. Brendel, *Surface passivation of crystalline silicon solar cells: Present and future* 187, 39-54 (2018).
- [34] Пека Г.П., Стріха В.І. *Поверхневі та контактні явища у напівпровідниках.* – К.: Либідь, 1992. – 235 с
- [35] Костильов В. П., Саченко А. В., Соколовський І. О. Вплив системи поверхневих центрів на ефективну швидкість поверхневої рекомбінації та на параметри кремнієвих сонячних елементів // *Український фізичний журнал.* – 2013. – Том 58, N 4. – С. 363–371.
- [36] Горина С.Н. *Травление полупроводников* Мир Москва 1965
- [37] J.P. Seif, D. Menda, A. Descoeuilles, L. Barraud, O. Özdemir, C. Ballif, S. De Wolf, *J. Appl. Phys.* 2016, 120, 054501.
- [38] B. Niemczewski, *Observations of water cavitation intensity under practical ultrasonic cleaning conditions.* *Ultrason. Sonochem.*, 2007, 14(1), 13–18.
- [39] Ахманов А.С., *Терагерцевая оптоэлектроника и ее применения* 2014
- [40] Glagolewa-Arkadiewa A. *Short electromagnetic waves of wave-length up to 82 microns* // *Nature.* 1924. V. 113, №2844. – 640
- [41] A. Agrawal, A. Nahata, *Terahertz Plasmonics: Metamaterials and Guided-wave Devices*, VDM Verlag, Germany, 2009, 156 pages
- [42] X. Zhang, Q. Xu, L. Xia, Y. Li, J. Gu, Z. Tian, C. Ouyang, J. Han, W. Zhang, *Terahertz surface plasmonic waves: a review* // *Adv. Photonics*, 2(1), 014001 (2020)
- [43] Ebbesen, T.W., Lezec, H. J., Chaemi, H. F., Thio, T. & Wolff, P. A. *Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays.* *Nature* 391, 667–669 (1998).
- [44] Pendry, J. B., Martin-Moreno, L. & Garcia-Vidal, F. J. *Mimicking surface plasmons with structured surfaces.* *Science* 305, 847–848 (2004).
- [45] Barnes, W. L., Dereux, A. & Ebbesen, T. W. *Surface plasmon subwavelength optics.* *Nature* 424, 824–830 (2003).
- [46] Ozbay, E. *Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions.* *Science* 13, 189–193 (2006)

-
- [47] Smith, D. R., Pendry, J. B. & Wiltshire, M. C. K. Metamaterials and negative refractive index. *Science* 305, 788–792 (2004).
- [48] Lezec, H. J., Dionne, J. A. & Atwater, H. A. Negative refraction at visible frequencies. *Science* 316, 430–432 (2007).
- [49] Mu.hlschlegel, P., Eisler, H.-J., Martin, O. J. F., Hecht, B. & Pohl, D.W. Resonant optical antenna. *Science* 308, 1607–1609 (2005).
- [50] Kim, S. et al. High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement. *Nature* 453, 757–760 (2008).
- [51] Alu, A. & Engheta, N. Tuning the scattering response of optical nanoantennas with nanocircuit loads. *Nature Photon.* 2, 307–310 (2008).
- [52] Hill, M. T. et al. Lasing in metallic-coated nanocavities. *Nature Photon.* 1, 589–594 (2007).
- [53] Fang, N., Lee, H., Sun, C. & Zhang, X. Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens. *Science* 308, 534–537 (2005).
- [54] Melville, D. O. S. & Blaikie, R. J. Super-resolution imaging through a planar silver layer. *Opt. Express* 13, 2127–2134 (2005).
- [55] Grbic, A., Jiang, L. & Merlin, R. Near-field plates: subdiffraction focusing with patterned surfaces. *Science* 320, 511–513 (2008).
- [56] M. A. Seo, H. R. Park, S. M. Koo, D. J. Park, J. H. Kang, O. K. Suwal, S. S. Choi, P. C. M. Planken, G. S. Park, N. K. Park, Q. H. Park, D. S. Kim, Terahertz field enhancement by a metallic nano slit operating beyond the skin-depth limit, *Nature Photonics*, 3, 152–156 (2009).
- [57] J.W. Lee et al. Terahertz transparency at Fabry–Perot resonances of periodic slit arrays in a metal plate: experiment and theory. *Opt. Express* 14, 12637–12643 (2006).
- [58] D.S. Kim, D.S. Citrin Coulomb and radiation screening in photoconductive terahertz sources // *Appl.Phys. Lett.* 2006. 88, 161117-161119.
- [59] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff, “Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays,” *Nature* 391, 667–669 (1998).
- [60] H. F. Ghaemi, T. Thio, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, “Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes,” *Phys. Rev. B* 58, 6779–6782 (1998).

-
- [61] J. A. Porto, F. J. Garcia-Vidal, J. B. Pendry, “Transmission resonances on metallic gratings with very narrow slits,” *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2845–2848 (1999).
- [62] D. S. Kim, S. C. Hohng, V. Malyarchuk, Y. C. Yoon, Y. H. Ahn, K. J. Yee, J. W. Park, J. Kim, Q. H. Park, C. Lienau, “Microscopic origin of surface plasmon radiation in plasmonic band-gap nanostructures,” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 143901 (2003).
- [63] S. I. Bozhevolnyi, J. Erland, K. Leosson, P. M. W. Skovgaard, J. M. Hvam, “Waveguiding in surface plasmon polariton band gap structures,” *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3008–3011 (2001).
- [64] D. J. Park, S. B. Choi, K. J. Ahn, D. S. Kim, J. H. Kang, Q. H. Park, M. S. Jeong, D. K. Ko, “Experimental verification of surface plasmon amplification on a metallic transmission grating,” *Phys. Rev. B* **77**, 115451 (2008).
- [65] W. L. Barnes, W. A. Murray, J. Dintinger, E. Devaux, T. W. Ebbesen, “Surface plasmon polaritons and their role in the enhanced transmission of light through periodic arrays of subwavelength holes in a metal film,” *Phys. Rev. Lett.* **92**, 107401 (2004).
- [66] H. A. Bethe, “Theory of diffraction by small holes,” *Phys. Rev.* **66**, 163–182 (1944).
- [67] R. F. Oulton, V. J. Sorger, D. A. Genov, D. F. P. Pile, X. Zhang, “A hybrid plasmonic waveguide for subwavelength confinement and long-range propagation,” *Nat. Photonics* **2**, 496 (2008).
- [68] M. I. Stockman, “Nanofocusing of optical energy in tapered plasmonic waveguides,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 137404 (2004).
- [69] E. Ozbay, “Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions,” *Science* **311**, 189–193 (2006).
- [70] R. Zia, J. A. Schuller, A. Chandran, M. L. Brongersma, “Plasmonics: The next chip-scale technology,” *Mater. Today* **9**, 20–27 (2006).
- [71] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Mullen, W. E. Moerner, “Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna,” *Nat. Photonics* **3**, 654 (2009).
- [72] R. Chikkaraddy, B. de Nijs, F. Benz, S.J. Barrow, O.A. Scherman, E. Rosta, A. Demetriadou, P. Fox, O. Hess, J.J. Baumberg, “Single-molecule strong coupling at room temperature in plasmonic nanocavities,” *Nature* **535**, 127 (2016).

-
- [73] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, “Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence,” *Phys. Rev. Lett.* **96**, 113002 (2006).
- [74] G. Zengin, M. Wersäll, S. Nilsson, T. J. Antosiewicz, M. Kall, T. Shegai, “Realizing strong light-matter interactions between single-nanoparticle plasmons and molecular excitons at ambient conditions,” *Phys. Rev. Lett.* **114**, 157401 (2015).
- [75] P. Torma, W. L. Barnes, “Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: A review,” *Rep. Prog. Phys.* **78**, 013901 (2015).
- [76] A. G. Brolo, “Plasmonics for future biosensors,” *Nat. Photonics* **6**, 709 (2012).
- [77] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, R. P. V. Duyne, “Biosensing with plasmonic nanosensors,” in *Nanoscience and Technology* (World Scientific Publishing Co., 2009), pp. 308–319.
- [78] A. Degiron, H. J. Lezec, N. Yamamoto, T. W. Ebbesen, “Optical transmission properties of a single subwavelength aperture in a real metal,” *Opt. Commun.* **239**, 61–66 (2004).
- [79] J. W. Lee, M. A. Seo, D. H. Kang, K. S. Kim, S. C. Jeoung, D. S. Kim, “Terahertz electromagnetic wave transmission through random arrays of single rectangular holes and slits in thin metallic sheets,” *Phys. Rev. Lett.* **99**, 137401 (2007).
- [80] F. J. Garcia-Vidal, L. Martin-Moreno, T. W. Ebbesen, L. Kuipers, “Light passing through subwavelength apertures,” *Rev. Mod. Phys.* **82**, 729–787 (2010).
- [81] F. J. Garcia-Vidal, E. Moreno, J. A. Porto, L. Martin-Moreno, “Transmission of light through a single rectangular hole,” *Phys. Rev. Lett.* **95**, 103901 (2005).
- [82] V. A. Fedotov, N. Papasimakis, E. Plum, A. Bitzer, M. Walther, P. Kuo, D. P. Tsai, and N. I. Zheludev, “Spectral collapse in ensembles of metamolecules,” *Phys. Rev. Lett.* **104**, 223901 (2010).
- [83] B.-L. Wang, R. Wang, R. J. Liu, X. H. Lu, J. Zhao, Z.-Y. Li, “Origin of shape resonance in second-harmonic generation from metallic nanohole arrays,” *Sci. Rep.* **3**, 2358 (2013).
- [84] J. B. Pendry, L. Martin-Moreno, F. J. Garcia-Vidal, “Mimicking surface plasmons with structured surfaces,” *Science* **305**, 847–848 (2004).

-
- [85] D. J. Park, S. B. Choi, Y. H. Ahn, F. Rotermund, I. B. Sohn, C. Kang, M. S. Jeong, D. S. Kim, “Terahertz near-field enhancement in narrow rectangular apertures on metal film,” Opt. Express 17, 12493–12501 (2009).
- [86] Y. Yang, R. Singh, W. Zhang, “Anomalous terahertz transmission in bow-tie plasmonic antenna apertures,” Opt. Lett. 36, 2901–2903 (2011).
- [87] M. A. Seo, H. R. Park, S. M. Koo, D. J. Park, J. H. Kang, O. K. Suwal, S. S. Choi, P. C. M. Planken, G. S. Park, N. K. Park, Q. H. Park, D. S. Kim, “Terahertz field enhancement by a metallic nano slit operating beyond the skin-depth limit,” Nat. Photonics 3, 152 (2009).
- [88] Y.-M. Bahk, S. Han, J. Rhie, J. Park, H. Jeon, N. Park, D.-S. Kim, “Ultimate terahertz field enhancement of single nanoslits,” Phys. Rev. B 95, 075424 (2017).
- [89] J. H. Kang, D. S. Kim, Q. H. Park, “Local capacitor model for plasmonic electric field enhancement,” Phys. Rev. Lett. 102, 093906 (2009).
- [90] S. Koo, M. S. Kumar, J. Shin, D. Kim, N. Park, “Extraordinary magnetic field enhancement with metallic nanowire: Role of surface impedance in Babinet’s principle for Sub-skin-depth regime,” Phys. Rev. Lett. 103, 263901 (2009).
- [91] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 12, 570, 1957.
- [92] M. Dressel, M. Scheffler, Ann. Phys. (Leipzig) 15, 535, 2006.
- [93] R. Ulbricht, E. Hendry, J. Shan, T.F. Heinz, M. Bonn, Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy, Rev. Modern Phys., V. 83, P. 543–586, 2011.
- [94] R.D. Averitt, A.J. Taylor, J. Phys. Condens. Matter 14, R1357, 2002.
- [95] R.A. Kaindl, R. Huber, B.A. Schmid, M.A. Carnahan, D. Hagele, D.S. Chemla, Physica B 243, 2414, 2006.
- [96] M.Kira, W. Hoyer, S.W. Koch, Solid State Commun. 129, 733, 2004.
- [97] S.W. Koch, M. Kira, G. Khitrova, H. M. Gibbs, Nature Mater. 5, 523, 2006.
- [98] T. Choy, Effective Medium Theory: Principles and Applications, International Series of Monographs on Physics (Clarendon, Oxford), 1999.
- [99] H.K. Nienhuys, V. Sundstrom, Appl. Phys. Lett. 87, 012101, 2005.
- [100] N.V. Smith, Phys. Rev. B 64, 155106, 2001.

-
- [101] J.C. Dyre, T.B. Schroder, Rev. Mod. Phys. 72, 873, 2000.
- [102] F.C. Bos, D.M. Burland, Phys. Rev. Lett. 58, 152, 1987.
- [103] C.H. Lee, G. Yu, D. Moses, A.J. Heeger, Phys. Rev. B 49, 2396, 1994.
- [104] R. Konenkamp, G. Priebe, B. Pietzak, Phys. Rev. B 60, 11804, 1999.
- [105] E. Hendry, M. Koeberg, J. M. Schins, H. K. Nienhuys, V. Sundstrom, L. D. A. Siebbeles, A. Bonn, Phys. Rev. B 71, 125201, 2005.
- [106] H. Scher, E.W. Montroll, Phys. Rev. B 12, 2455, 1975.
- [107] F.C. Bos, D.M. Burland, Phys. Rev. Lett. 58, 152, 1987.
- [108] J.T. Kindt, C.A. Schmuttenmaer, J. Chem. Phys. 110, 8589, 1999.
- [109] J.M. Schins, Appl. Phys. Lett. 97, 172110, 2010.
- [110] E. Hendry, M. Koeberg, J.M. Schins, L.D.A. Siebbeles, M. Bonn, Chem. Phys. Lett. 432, 441, 2006.
- [111] T.I. Jeon, D. Grischkowsky, Phys. Rev. Lett. 78, 1106, 1997.
- [112] T.I. Jeon, D. Grischkowsky, Appl. Phys. Lett. 72, 2259, 1998
- [113] T.I. Jeon, D. Grischkowsky, Appl. Phys. Lett. 72, 2259, 1998.
- [114] E. Hendry, M. Koeberg, J. Pijpers, M. Bonn, Phys. Rev. B 75, 233202, 2007.
- [115] J. Shan, F. Wang, E. Knoesel, M. Bonn, T. F. Heinz, 2003, Phys. Rev. Lett. 90.
- [116] И. Карпович, та ін., "Фотоэлектронные явления в слоях GaAs с встроенной на поверхности квантовой гетероямой", *Физика и техника полупроводников*, т.26, №11 с. 1886 - 1893, 1992.
- [117] L. Kronik, and Y. Shapira, "Surface photovoltage phenomena:theory, experiment, and applications", Surf. Sci. Rep., vol. 37, p. 1 - 206, 1999. doi: 10.1016/S0167-5729(99)00002-3
- [118] W. Thomson, "On the charge of electricity carried by the ions produced by Rontgen rays", Phil. Mag. vol. 46, № 283 p. 528–545, 1898. doi: 10.1080/14786449808621229

-
- [119] W. Zisman, "A new method of measuring contact potential differences in metals", *Rev. Sci. Instrum.* vol. 3, p. 367 - 370, 1932.
doi: 10.1063/1.1748947
- [120] E. Johnson, "Large-Signal Surface Photovoltage Studies with Germanium", *Phys. Rev.*, vol. 111, № 1, p. 153 - 166 1958.
doi: 10.1103/PhysRev.111.153
- [121] E. Johnson, "Measurement of Minority Carrier Lifetimes with Surface Photovoltage", *JAP*, vol. 28, № 11, p. 1349 – 1353, 1957.
doi: 10.1063/1.1722650
- [122] С. Рывкин, физика полупроводников и полупроводниковых приборов, Москва, СССР: ФМ 1963.
- [123] D Schroder, " Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, p. 16 – 31, 2001
doi: 10.1088/0957-0233/12/3/202
- [124] Analog Devices [Online]. Available: <https://www.analog.com/en>
- [125] P. Horowitz, and W. Hill, *The Art of Electronics*, New York, USA 3rd ed, CUP, 2015
ISBN 978-0-521-80926-9 Hardback
- [126] Baek, I. H.; Kang, B. J.; Jeong, Y. U.; Rotermund, F. J. Opt. Soc. Korea 2014, 18, 60–64
- [127] Pattier, B., Bardeau, J.-F., Edely, M., Gibaud, A. & Delorme, N. J. L. Cheap and robust ultraflat gold surfaces suitable for highresolution surface modification. *Langmuir* 24, 821–825 (2008).
- [128] Ogawa S, Sugimoto I. Detecting odorous materials in water using quartz crystal microbalance sensors. *Water Sci Technol.* — 2002 — V.45(4-5) P. 201-206.
doi.org/10.1155/2016/7580483
- [129] Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, О. В. Строганов, Д. С. Леонов, Переколяцький перехід та оптичні властивості тонких плівок золота. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol* 2017, т. 39, № 6, сс. 743–752
DOI: 10.15407/mfint.39.06.0743
- [130] F. Lekmine, H. Ben Temam1, M. Naoun, M. Hadjadj. JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS Vol. 12 No 1, 01001(5pp) (2020)
DOI: 10.21272/jnep.12(1).01001
- [131] J. Heath, *Annu Rev Mater Res* 39, 23 2009.

[132] С.Л. Хрипко , В.В. Кідалов ЖУРНАЛ НАНО- ТА ЕЛЕКТРОННОЇ ФІЗИКИ Том 8 № 4(2), 04071(10cc) (2016)
DOI: 10.21272/jnep.8(4(2)).04071

[133] А.П. Бахтинов¶, В.Н. Водопьянов, В.В. Нетяга, З.Р. Кудринский, О.С. Литвин. Морфология поверхности и электрические свойства гибридных структур, сформированных на основе слоистого полупроводника с наноразмерными сегнетоэлектрическими включениями Au/Ni/[C]/n-Ga₂O₃/p-GaSe[KNO₃] 2012

[134] Zhifa Pu¹, Minhua Cao², Jing Yang¹, Kunlin Huang¹ and Changwen Hu¹ Nanotechnology 17 (2006) 799–804

[135] А.Б. Килимник, И.В. Гладышева, ТГТУ 80 (2008)

[136] M. Clausia, M.G. Santonicola, L. Schirone, S. Laurenzi, Acta Astronautica 134, 307 (2017).

[137] Chudzik 2022

[138] И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн, Антикоррозионные грунтовки и ингибиование лакокрасочных покрытий(Москва; Химия; 1980).

[139] J.R. Darby, J.L. Sears, J. Sol-Gel Sci. Technol 10, 403 (1969)

[140] О.О. Сапронов, Н.М. Букетова ДВНЗ 53, 154 (2016).

[141] V.J. McBrierty, D.C. Douglass Physics Reports 63, 61 (1980).

[142] Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем /Мчедлов-Петросян М.О. та ін. Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2004. 300 с.

[143] A. Olemskoi, A. Savelyev, Physics Reports 419, 145 (2005)

[144] A.G. Aberle, S. Glunz, W. Warta. Impact of illumination level and oxide parameters on Shockley–Read–Hall recombination at the Si–SiO₂ interface. J. Appl. Phys. 71, 4422 (1992).

[145] D. Diouf, J.P. Kleider, T. Desrues, P.-J. Ribeyron. Effects of the front surface field in n-type interdigitated back contact silicon heterojunctions solar cells. Energy Procedia 2, 59 (2010).

[146] R. Pandey, R. Chaujar. Rear contact SiGe solar cell with SiC passivated front surface for >90-percent external quantum efficiency and improved power conversion efficiency. Solar Energy 135, 242 (2016).

-
- [147] Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells, edited by W.G.J.H.M. van Sark, L. Korte, F. Roca (Springer, 2012) [ISBN: 978-3-642-2274-0].
- [148] Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells, edited by W.R. Fahrner (Chemical Industry Press and Springer, 2013) [ISBN: 978-3-642-37038-0].
- [149] S. Dauwe, J. Schmidt, R. Hezel. Very Low Surface Recombination Velocities on *p*- and *n*-Type Silicon Wafers Passivated with Hydrogenated Amorphous Silicon Films, in Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (Hyatt Regency, New Orleans, Louisiana, 2002).
- [150] T. Krajangsang, S. Inthisang, J. Sritharathikhun, A. Hongsingthong, A. Limmanee, S. Kittisontirak, P. Chinnavornrungsee, R. Phathanakun, K. Sriprapha. An intrinsic amorphous silicon oxide and amorphous silicon stack passivation layer for crystalline silicon heterojunction solar cells. Thin Solid Films 628, 107 (2017).
- [151] R.A. Street. Hydrogenated Amorphous Silicon (Cambridge University Press, 2005) [ISBN: 9780521019347].
- [152] Y. Yan, M. Page, T.H. Wang, M.M. Al-Jassim, H.M. Branz, Q. Wang. Atomic structure and electronic properties of c-Si–a-Si:H heterointerfaces, Appl. Phys. Lett. 88, 121925 (2006).
- [153] M.D.urr, U.H.öfer. Hydrogen diffusion on silicon surfaces. Prog. Surf. Sci. 88, 61 (2013).
- [154] J.P. Seif, D. Menda, A. Descoeuilles, L. Barraud, O. Özdemir, C. Ballif, S. De Wolf. Asymmetric band offsets in silicon heterojunction solar cells: Impact on device performance. J. Appl. Phys. 120, 054501 (2016).
- [155] U. Römer, R. Peibst, T. Ohrdes, B. Lim, J. Krügener, E. Bugiel, T. Wietler, R. Brendel. Recombination behavior and contact resistance of *n*+ and *p*+ poly-crystalline Si/mono-crystalline Si junctions. Sol. Energ. Mat. Sol. C. 131, 85 (2014).
- [156] C. Becker, D. Amkreutz, T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, J. Haschke, L. Jogsches, C. Klimm, J. J. Merkel, P. Plocica, S. Steffens, B. Rech. Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 119, 112 (2013).
- [157] R. Peibst, U. Römer, Y. Larionova, M. Rienäcker, A. Merkle, N. Folchert, S. Reiter, M. Turcu, B. Min, J. Krügener, D. Tetzlaff, E. Bugiel, T.

Wietler, R. Brendel. Working principle of carrier selective poly-Si/c-Si junctions: Is tunneling the whole story? *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 158, 60 (2016).

[158] C.H. Seager, D.S. Ginley. Passivation of grain boundaries in polycrystalline silicon. *Appl. Phys. Lett.* 34, 337 (1979).

[159] A. Mimura, N. Konishi, K. Ono, J-I. Ohwada, Y. Hosokawa, Y-A. Ono, T. Suzuki, K. Miyata, H. Kawakami. High performance low-temperature poly-Si n-channel TFTs for LCD. *IEEE Trans. Electron Devices* 36, 351 (1989).

[160] N. Sridhar, D.D.L. Chung, W.A. Anderson, J. Coleman. Polysilicon films of high photoresponse, obtained by vacuum annealing of aluminum capped hydrogenated amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* 78, 7304 (1995).

[161] J.A. Peck, P. Zonooz, D. Curreli, G.A. Panici, B.E. Jurczyk, D.N. Ruzic. High deposition rate nanocrystalline and amorphous silicon thin film production via surface wave plasma source. *Surf. Coat. Technol.* 325, 370 (2017).

[162] S. Honda, T. Mates, B. Rezek, A. Fejfar, J. Kočka. Microscopic study of the H₂O vapor treatment of the silicon grain boundaries. *J. Non-Cryst. Sol.* 354, 2310 (2008).

[163] S.A. Hadi, P. Hashemi, A. Nayfeh, J.L. Hoyt. Thin film a-Si/c-Si_{1-x}Gex/c-Si heterojunction solar cells: Design and material quality requirements. *ECS Transactions* 41, 3 (2011).

[164] E. Kadri, M. Krichen, A.B. Arab. Analytical method for the analysis of thin SiGe/Si solar cells with front surface field. *Opt. Quant. Electron.* 48, 305 (2016).

[165] E. Kadri, K. Dhahri, A. Zaafouri, M. Krichen, M. Rasheed, K. Khirouni, R. Barill'e. Ac conductivity and dielectric behavior of thin films synthesized by molecular beam epitaxial method. *J. Alloys Comp.* 705, 708 (2017).

[166] A. Podolian, A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, B. Romanyuk, V. Melnik, V. Popov. Enhanced photoresponse of Ge/Si nanostructures by combining amorphous silicon deposition and annealing. *J. Appl. Phys.* 124, 095703 (2018).

[167] M.Ya. Valakh, P.M. Lytvyn, A.S. Nikolenko, V.V. Strelchuk, Z.F. Krasilnik, D.N. Lobanov, A.V. Novikov. Gigantic uphill diffusion during self-assembled growth of Ge quantum dots on strained SiGe sublayers. *Appl. Phys. Lett.* 96, 141909 (2010).

[168] A.V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsch, U. Kroll, C. Droz, J. Bailat. Thin-film silicon solar cell technology, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 12, 113 (2004).

-
- [169] J. Humlincek, F. Lukes, E. Schmidt. Silicon-germanium alloys (SixGe_{1-x}). In: *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E.D. Palik (Academic Press, 1998) [ISBN: 0-12-544422-2].
- [170] L. Kronik, Y. Shapira. Surface photovoltage phenomena: Theory, experiment, and applications. *Surf. Sci. Rep.* 37, 1 (1999).
- [171] C.G.V. de Walle, R.M. Martin. Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system. *Phys. Rev. B* 34, 5621 (1986).
- [172] O.V. Vakulenko, S.V. Kondratenko, A.S. Nikolenko, S.L. Golovinskiy, Yu.N. Kozyrev, M.Yu. Rubezhanska, A.I. Vodyanitsky. Photoconductivity spectra of Ge/Si heterostructures with Ge QDs. *Nanotechnology* 18, 185401 (2007).
- [173] S. Tardon, R. Brüggemann. Characterization of the interface properties in a-Si:H/c-Si heterostructures by photoluminescence. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 115102 (2010).
- [174] T.F. Schulze, L. Korte, E. Conrad, M. Schmidt, B. Rech. Electrical transport mechanisms in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells. *J. Appl. Phys.* 107, 023711 (2010).
- [175] A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, B. Romanyuk, V. Melnik, V. Popov. Photovoltage improvements in Cz–Si by lowenergy implantation of carbon ions, *Mater. Res. Express* 3, 055017 (2016).
- [176] L. Tian, J. Li, J. Sun, E. Ma, and Z.-W. Shan, “Visualizing size-dependent deformation mechanism transition in Sn,” *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2113, July 2013.
- [177] J. Feng, X. F. Qian, C. W. Huang, and J. Li, “Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel,” *Nat. Photonics*, vol. 6, pp. 866–872, November 2012.
- [178] S. W. Bedell, A. Khakifirooz, and D. K. Sadana, “Strain scaling for CMOS,” *MRS Bulletin*, vol. 39, pp. 131–137, February 2014.
- [179] A. K. Geim and I.V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, pp. 419–425, July 2013.
- [180] D. Yu, J. Feng, and J. Hone, “Elastically strained nanowires and atomic sheets,” *MRS Bulletin*, vol. 39, pp. 157–162, February 2014.
- [181] A. T. Bell, “The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis,” *Science*, vol. 299, pp. 1688–1691, March 2003

-
- [182] B. C. H. Steele and A. Heinzel, “Materials for fuel-cell technologies,” *Nature*, vol. 414, pp. 345–352, November 2001.
- [183] Y. Nakato, N. Takamori, and H. Tsubomura, “A composite semiconductor photoanode for water electrolysis,” *Nature*, vol. 295, pp. 312–313, January 1982.
- [184] W. C. Chueh et al., “High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO₂ and H₂O using nonstoichiometric ceria,” *Science*, vol. 330, pp. 1797–1801, December 2010.
- [185] B. Kang and G. Ceder, “Battery materials for ultrafast charging and discharging,” *Nature*, vol. 458, pp. 190–193, March 2009.
- [186] A. Alguino et al., “Enhanced quantum efficiency of solar cells with self-assembled Ge dots stacked in multilayer structure,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 1258–1260, June 2003.
- [187] R. Oshima, A. Takata, and Y. Okada, “Strain-compensated InAs/GaNAs quantum dots for use in high-efficiency solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 083111, August 2008.
- [188] J. D. Cressler and G. Niu, *Silicon-Germanium Heterojunction Bipolar Transistors*. Norwood: Artech House, 2003.
- [189] S. Tong, J. L. Liu, J. Wang, and K. L. Wang, “Normal-incidence Ge quantum-dot photodetectors at 1.5 μm based on Si substrate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 1189–1191, February 2002.
- [190] K. H. Chen, C. C. Wang, T. George, and P. W. Li, “The pivotal role of SiO formation in the migration and Ostwald ripening of Ge quantum dots,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 122102, September 2014.
- [191] P. H. Liao, K. P. Peng, H. C. Lin, T. George, and P. W. Li, “Single-fabrication-step Ge nanosphere/SiO₂/SiGe heterostructures: a key enabler for realizing Ge MOS devices,” *Nanotechnology*, vol. 29, p. 205601, March 2018.
- [192] M. H. Kuo, M. C. Lee, H. C. Lin, T. George, and P. W. Li, “High photoresponsivity Ge-dot photoMOSFETs for low-power monolithically-integrated Si optical interconnects,” *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 44402, March 2017.
- [193] P.-H. Liao, K.-P. Peng, H.-C. Lin, T. George, and P. W. Li, “Self-organized Ge nanospherical gate/SiO₂/Si_{0.15}Ge_{0.85}–nanosheet n-FETs featuring high ON-OFF drain current ratio,” *IEEE J. Electron Devices Soc.*, in press (doi: 10.1109/JEDS.2018.2876519).

-
- [194] V. Kuryliuk, O. Korotchenkov, and A. Cantarero, “Carrier confinement in Ge/Si quantum dots grown with an intermediate ultrathin oxide layer,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 075406, February 2012.
- [195] A. Podolian, A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, B. Romanyuk, V. Melnik, and V. Popov, “Enhanced photoresponse of Ge/Si nanostructures by combining amorphous silicon deposition and annealing,” *J. Appl. Phys.*, vol. 124, p. 095703, September 2018.
- [196] C. Y. Chien et al., “Formation of Ge quantum dots array in layer-cake technique for advanced photovoltaics,” *Nanotechnology*, vol. 21, p. 505201, November 2010.
- [197] C. Y. Chien et al., “Nanoscale, catalytically enhanced local oxidation of silicon-containing layers by 'burrowing' Ge quantum dots,” *Nanotechnology*, vol. 22, p. 435602, October 2011.
- [198] W. T. Lai and P.-W. Li, “Growth kinetics and related physical/electrical properties of Ge quantum dots formed by thermal oxidation of Si_{1-x}Ge_x-on-insulator,” *Nanotechnology*, vol. 18, p. 145402, March 2007
- [199] O. Korotchenkov, A. Nadtochiy, V. Kuryliuk, C.-C. Wang, P.-W. Li, and A. Cantarero, “Thermoelectric energy conversion in layered structures with strained Ge quantum dots grown on Si surfaces,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 87, p. 64, March 2014.
- [200] V. Kuryliuk, A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, C.-C. Wang, and P.-W. Li, “A model for predicting the thermal conductivity of SiO₂-Ge nanoparticle composites,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 13429–13441, May 2015.
- [201] C. Y. Chien et al., “Nanoscale, catalytically enhanced local oxidation of silicon-containing layers by 'burrowing' Ge quantum dots,” *Nanotechnology*, vol. 22, p. 435602, October 2011.
- [202] P. W. Li, D. M. T. Kao, W. M. Liao, and M.-J. Tsai, “Optical and electronic properties of Ge quantum dots formed by selective oxidation of SiGe/Si-on-insulator,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, pp. 7788–7792, November 2004.
- [203] W. T. Lai and P.-W. Li, “Growth kinetics and related physical/electrical properties of Ge quantum dots formed by thermal oxidation of Si_{1-x}Ge_x-on-insulator,” *Nanotechnology*, vol. 18, p. 145402, March 2007.
- [204] K. H. Chen, C. Y. Chien, W. T. Lai, and P. W. Li, “Precise Ge quantum dot placement for quantum tunneling devices,” *Nanotechnology*, vol. 21, p. 055302, February 2010.

-
- [205] C. Y. Chien et al., “Formation of Ge quantum dots array in layer-cake technique for advanced photovoltaics,” *Nanotechnology*, vol. 21, p. 505201, November 2010.
- [206] M. Ordal et al. Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared // *Applied Optics* 22, 1099–1119 (1983).
- [207] Goswami, A. *Thin film fundamentals*. (New Age International, 1996).
- [208] Laibowitz, R. & Gefen, Y. J. P. r. l. Dynamic scaling near the percolation threshold in thin Au films. *Phys. Rev. Lett.* 53, 380 (1984).
- [209] Tu, J., Homes, C. & Strongin, M. J. P. r. l. Optical properties of ultrathin films: evidence for a dielectric anomaly at the insulator-tometal transition. *Phys. Rev. Lett.* 90, 017402 (2003)
- [210] Zhou, D.-X., Parrott, E. P. J., Paul, D. J. & Zeitler, J. A. Determination of complex refractive index of thin metal films from terahertz time-domain spectroscopy. *Journal of Applied Physics* Volume 104, Issue 5, (2008).
- [211] Kim, D. et al. Giant Field Enhancements in Ultrathin Nanoslots above 1 Terahertz. *ACS Photonics* 5, 1885–1890, (2018).
- [212] Yagil, Y., Gadenne, P., Julien, C. & Deutscher, G. J. P. R. B. Optical properties of thin semicontinuous gold films over a wavelength range of 2.5 to 500 μm . *Phys. Rev. B* 46, 2503 (1992).
- [213] Walther, M. et al. Terahertz conductivity of thin gold films at the metal-insulator percolation transition. *Phys. Rev. B* 76, (2007).
- [214] Kossoy, A. et al. Optical and Structural Properties of Ultra-thin Gold Films. *Adv. Opt. Mater.* 3, 71–77, (2015)
- [215] Skaife, J. J. & Abbott, N. L. J. C. O. M. Quantitative characterization of obliquely deposited substrates of gold by atomic force microscopy: influence of substrate topography on anchoring of liquid crystals. *Chem. Mater.* 11, 612–623 (1999).
- [216] Twardowski, M. & Nuzzo, R. G. J. L. Chemically mediated grain growth in nanotextured Au, Au/Cu thin films: Novel substrates for the formation of self-assembled monolayers. *Langmuir* 18, 5529–5538 (2002).
- [217] Masahiro, K. & Noboru, S. J. J. o. m. s. Effects of temperature, thickness and atmosphere on mixing in Au-Ti bilayer thin films. *J. Mater. Sci.* 28, 5088–5091 (1993).

-
- [218] Hegner, M., Wagner, P. & Semenza, G. J. S. S. Ultralarge atomically flat template-stripped Au surfaces for scanning probe microscopy. *Surf. Sci.* 291, 39–46 (1993).
- [219] Gupta, P. et al. Facile Route to Ultraflat SAM-Protected Gold Surfaces by “Amphiphile Splitting”. *Angewandte Chemie* 43, 520–523 (2004).
- [220] Mahapatro, A. K., Scott, A., Manning, A. & Janes, D. B. J. A. P. L. Gold surface with sub-nm roughness realized by evaporation on a molecular adhesion monolayer. *Appl. Phys. Lett.* 88, 151917 (2006).
- [221] Seo, M. et al. Terahertz field enhancement by a metallic nano slit operating beyond the skin-depth limit. *Nature Photonics* 3, 152 (2009).
- [222] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики, М.: Наука, 1973, 721 с.
- [223] Maier, S. A. Plasmonics: fundamentals and applications. (Springer Science & Business Media, 2007).
- [224] Tinkham, M. Energy gap interpretation of experiments on infrared transmission through superconducting films. *Phys. Rev.* 104, 845 (1956).
- [225] Haynes, W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. (CRC press, 2014).
- [226] Kaiser, N. J. A. O. Review of the fundamentals of thin-film growth. *Applied optics* 41, 3053–3060 (2002).
- [227] Park, H. et al. Resonance behavior of single ultrathin slot antennas on finite dielectric substrates in terahertz regime. *Applied Physics Letters* 96, 211109 (2010).
- [228] Chen, X. et al. Atomic layer lithography of wafer-scale nanogap arrays for extreme confinement of electromagnetic waves. *Nature communications* 4, 2361 (2013).
- [229] Kyoung, J., Seo, M., Park, H., Ahn, K. & Kim, D. J. O. C. Far field detection of terahertz near field enhancement of sub-wavelength slits using Kirchhoff integral formalism. *Optics Communications* 283, 4907–4910 (2010).
- [230] J. Schmidt, M. Kerr, and A. Cuevas, *Semicond. Sci. Technol.* 16, 164 (2001).
- [231] F. Ji, C. Zhou, X. Jia, L. Gong, J. Zhu, and W. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 730, 60 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.05.037>

-
- [232] B. Zhang, Y. Zhang, R. Cong, Y. Li, W. Yu, and G. Fu, *Solar Energy* 155, 670 (2017).
- [233] J. D. Swalen, D. L. Allara, J. D. Andrade, E. A. Chandross, S. Garoff, J. Israelachvili, T. J. McCarthy, R. Murray, R. F. Pease, J. F. Rabolt, K. J. Wynne, H. Yu, *Langmuir* 1987, 3, 932.
- [234] K. A. Pressprich, S. G. Maybury, R. E. Thomas, R. W. Linton, E. A. Irene, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 5563.
- [235] J.-M. Lévéque, M. Fujita, A. Bosson, H. Sohmiya, C. Pétrier, N. Komatsu, T. Kimura, *Ultrason. Sonochem.* 2011, 18, 753.
- [236] J. Schmidt, R. Peibsta, and R. Brendel *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 187, 39 (2018).
- [237] T. C. Kho et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 189, 245 (2019).
- [238] H.-Y. Wu et al. *Surf. Coat. Technol.* 376, 68 (2019).
- [239] Y. Bao, H. Huang, Z. Zhua, J. Lv, and H. Savin, *Energy Proc.* 92, 304 (2016).
- [240] R. Pandey and R. Chaujar, *Superlat. Microstruct.* 122, 111 (2018).
- [241] D. Das and A. Dey, *Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* 111, 20 (2019).
- [242] R. J. Hamers, *Phys. E Annu. Rev. Anal. Chem.* 1, 707 (2008).
- [243] D. P. Brunco et al. *J. Electrochem. Soc.* 155, H552 (2008).
- [244] Y. Guo, T. M. B. Ong, and S. Xu, *Appl. Surf. Sci.* 487, 146 (2019).
- [245] A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, and V. Schlosser, *Phys. Stat. Sol. (a)* 216, 1900154 (2019).
- [246] Диаграммы состояния двойных металлических систем:
Справочник: в 3 т.: Т. 2 /Под общ. Ред. Н.П. Лякишева. – М.:
Машиностроение, 1997. – 1024 с.
- [247] A. Nadtochiy, A. Podolian, O. Korotchenkov, J. Schmid, E. Kancsar, V. Schlosser, *Phys. Stat. Sol. C* **2011**, 8, 2927.
- [248] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, UK **1962**
- [249] S. S. Kumaran, M.-C. Su, K. P. Lim, J. V. Michael, S. J. Klippenstein, J. DiFelice, P. S. Mudipalli, J. H. Kiefer, D. A. Dixon, K. A. Peterson, *Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8653.

-
- [250] Y. S. Chun, E. S. Lee, M. G. Jeong, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 96669.
- [251] K. Abderrafi, R. García-Calzada, J. F. Sanchez-Royo, V. S. Chirvony, S. Agouram, R. Abargues, R. Ibáñez, J. P. Martínez-Pastor, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, *46*, 135301.
- [252] F. Rochet, G. Dufour, H. Roulet, B. Pelloie, J. Perriere, E. Fogarassy, A. Slaoui, M. Froment, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 6468.
- [253] M.I. Ortiz, A. Rodríguez, J. Sangrador, T. Rodríguez, M. Avella, J. Jiménez, C. Ballesteros, *Nanotechnol.* **2005**, *16*, S197.
- [254] W. Wu, X. Zou, Q. Li, B. Liu, B. Liu, R. Liu, D. Liu, Z. Li, W. Cui, Z. Liu, D. Li, T. Cui, G. Zou, *J. Nanomater.* **2011**, *3*, 841701
- [255] V. Kuryliuk, A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, C.-C. Wang, P.-W. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13429.
- [256] K. Mui, F. W. Smith, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 10623.
- [257] W. M. M. Kessels, D. C. Marra, M. C. M. van de Sanden, Eray S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2002**, *20*, 781
- [258] M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 3556.
- [259] Z. Yamani, W. H. Thompson, L. AbuHassan, M. H. Nayfeh, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 3404.
- [260] A. O. Kozak, V. I. Ivashchenko, O. K. Porada, L. A. Ivashchenko, T. V. Tomila, V. S. Manjara, G. V. Klishevych, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **2018**, *88*, 65.
- [261] S.Y. Ni, J. Chang, L. Chou, W.Y. Zhai, Comparison of osteoblast-like cell responses to calcium silicate and tricalcium phosphate ceramics in vitro. *J Biomed Mater Res B* **80**, 174-183 (2007).
- [262] Y. Pan, K. Zuo, D. Yao, J. Yin, Y. Xin, Y. Xia, H. Liang, Y. Zeng, The improved mechanical properties of β -CaSiO₃ bioceramics with Si₃N₄ addition. *J Mech Behav Biomed Mater* **55**:120-126 (2016).
- [263] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.I. Seok, High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science* **348**:1234-1237 (2015).
- [264] N.J. Jeon, J.H. Noh, W.S. Yang, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.I. Seok, Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature* **517**:476–480 (2015).

-
- [265] D.T. Grant, K.R. Catchpole, K.J. Weber, T.P. White, Design guidelines for perovskite/silicon 2-terminal tandem solar cells: an optical study. *Optics Express* 24: 1454-1470 (2016).
- [266] S.C. Baker-Finch, K.R. McIntosh, M.L. Terry, Isotextured silicon solar cell analysis and modeling 1: optics. *IEEE J Photovoltaics* 2: 457–464 (2012).
- [267] M.A. Green, Lambertian light trapping in textured solar cells and light-emitting diodes: Analytical solutions. *Prog Photovolt Res Appl* 10: 235–241 (2002).
- [268] J.A. Baicker Recombination and trapping in normal and electron-irradiated silicon. *Phys. Rev.* 129:1174-1180 (1963).
- [269] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, and T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Prog. Materials science*, v. 50 (3), p. 293-340 (2005)
- [270] Z. Bedia, A. Bedia, D. Kherbouche, and B. Benyoucef, Electrical properties of ZnO/p-Si heterojunction for solar cell application. *Intern. Journal of Materials Engineering* 3, 59–65 (2013)
- [271] M. Purica, E. Budianu, and E. Rusu, Heterojunction with ZnO polycrystalline thin films for optoelectronic devices applications. *Microelectr. Eng.* 51–52, 425–431 (2000).
- [272] Z.Q. Zheng, J.D. Yao, B. Wang, and G.W. Yang, Light-controlling, flexible and transparent ethanol gas sensor based on ZnO nanoparticles for wearable devices. *Sci. Rep.* 5, 11070 (2015).
- [273] C.C. Shih, W.Y. Lee, Y.C. Chiu, H.W. Hsu, H.C. Chang, C.L. Liu, and W.C. Chen, Transistor memory devices using nano-floating gate of polymer/ZnO Nanocomposites. *Sci. Rep.* 6, 20129 (2016).
- [274] O. Umit, H. Daniel, and M. Hadis, ZnO devices and applications: a review of current status and future prospects. *Proc. IEEE* 98(7), 1255–1268 (2010).
- [275] C. Battaglia, S.M. de Nicolás, S. D. Wolf, X. Yin, M. Zheng, C. Ballif, and A. Javey, Silicon heterojunction solar cell with passivated hole selective MoO_x contact. *Appl. Phys. Lett.* 104, 113902 (2014).
- [276] R. Islam, G. Shine, and K. C. Saraswat, Schottky barrier height reduction for holes by Fermi level depinning using metal/nickel oxide/silicon contacts. *Appl. Phys. Lett.* 105, 182103 (2014).

-
- [277] J. J. Cole, X. Wang, H. O. Knuesel, and R. J. Jacobs, Integration of ZnO microcrystals with tailored dimensions forming light emitting diodes and UV photovoltaic cells. *Nano Lett.* 8, 1477–1481 (2008).
- [278] H. Faber, M. Klaumünzer, M. Voigt, D. Galli, B. F. Vieweg, W. Peukert, E. Spiecker, and M. Halik, Morphological impact of zinc oxide layers on the device performance in thin-film transistors. *Nanoscale* 3, 897–899 (2011).
- [279] R. Jaramillo, A. Youssef, A. Akey, F. Schoofs, S. Ramanathan, and T. Buonassisi, *Phys. Rev. Appl.* 6, 034016 (2016).
- [280] N. Hubya, S. Ferrari, E. Guziewicz, M. Godlewski, and V. Osinniy, Electrical behavior of zinc oxide layers grown by low temperature atomic layer deposition, *Appl. Phys. Lett.* 92, 023502 (2008).
- [281] G. Wisz, I. Virt, P. Sagan, P. Potera, and R. Yavorskyi, Structural, optical and electrical properties of zinc oxide layers produced by pulsed laser deposition method. *Nanoscale Res. Lett.* 12, 253 (2017).
- [282] A. Janotti and C.G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics* 72, 126501 (2009).
- [283] U. Ozgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. A. Morkoç Comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
- [284] S. Chu, J. H. Lim, L. J. Mandalapu, Z. Yang, L. Li, and J. L. Liu, Sb-doped p-ZnO/Ga-doped n-ZnO homojunction ultraviolet light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 92, 152103 (2008).
- [285] W. Z. Xu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, B. H. Zhao, L. Jiang, J. G. Lu, and H. P. He, ZnO light-emitting diode grown by plasma-assisted metal organic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 88, 173506 (2006).
- [286] W. Liu, S. L. Gu, J. D. Ye, S. M. Zhu, S. M. Liu, X. Zhou, R. Zhang, and Y. Shi, *Appl. Phys. Lett.* Blue-yellow ZnO homostructural light-emitting diode realized by metalorganic chemical vapor deposition technique. 88, 092101 (2006).
- [287] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, R. Mu, D. X. Zhao, and J. Y. Zhang, Stability of p-type conductivity in nitrogen-doped ZnO thin film. *Appl. Phys. Lett.* 92, 052106 (2008).
- [288] M. J. Ma, B. Lu, T. T. Zhou, Z. Z. Ye, J. G. Lu, and X. H. Pan, Orientation dependent band alignment for p-NiO/n-ZnO heterojunctions. *J. Appl. Phys.* 113, 163704 (2013).

-
- [289] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog, Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes. *Nature* 406, 865 (2000).
- [290] P. Pant, J. D. Budai, R. Aggarwal, R. Narayan, and J. Narayan, Thin film epitaxy and structure property correlations for non-polar ZnO films. *Acta Mater.* 57, 4426 (2009).
- [291] Z. Zhang, Y. Zhao, and M. Zhu, NiO films consisting of vertically aligned cone-shaped NiO rods. *Appl. Phys. Lett.* 88, 033101 (2006).
- [292] H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya, T. Kamiya, and H. Hosono, Fabrication and photoresponse of a pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 83, 1029 (2003).
- [293] H. Long, G. J. Fang, H. H. Huang, X. M. Mo, W. Xia, and B. Z. Dong, Ultraviolet electroluminescence from ZnO/NiO-based heterojunction light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 95, 013509 (2009).
- [294] J. Y. Wang, C. Y. Lee, Y. T. Chen, C. T. Chen, Y. L. Chen, C. F. Lin, and Y. F. Chen, Double side electroluminescence from p-NiO/n-ZnO nanowire heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.* 95, 131117 (2009).
- [295] R. Deng, B. Yao, Y. F. Li, Y. M. Zhao, and B. H. Li, X-ray photoelectron spectroscopy measurement of n-ZnO/p-NiO heterostructure valence-band offset. *Appl. Phys. Lett.* 94, 022108 (2009).
- [296] Y. Y. Xi, Y. F. Hsu, A. B. Djurisic, A. M. C. Ng, W. K. Chan, H. L. Tam, and K. W. Cheah, NiO/ZnO light emitting diodes by solution-based growth. *Appl. Phys. Lett.* 92, 113505 (2008).
- [297] H. Wang, G. Fang, H. Huang, X. Mo, W. Xia, B. Dong, X. Meng, and X. Zhao, Ultraviolet electroluminescence properties of the p-NiO/n-GaN-based heterojunction diodes. *Semicond. Sci. Technol.* 26, 125015 (2011).
- [298] M. A. Abbasi, Z. H. Ibupoto, A. Khan, O. Nur, and M. Willander, Fabrication of UV photo-detector based on coral reef like p-NiO/n-ZnO nanocomposite structures. *Mater. Lett.* 108, 149–152 (2013).
- [299] M. R. Hasan, T. Xie, S. C. Barron, G. Liu, N. V. Nguyen, A. Motayed, M. V. Rao, and R. Debnath, Self-powered p-NiO/n-ZnO heterojunction ultraviolet photodetectors fabricated on plastic substrates. *APL Mater.* 3, 106101 (2015).
- [300] K. Baraik, S. D. Singh, Y. Kumar, R. S. Ajimsha, P. Misra, S. N. Jha, and T. Ganguli, Epitaxial growth and band alignment properties of NiO/GaN

heterojunction for light emitting diode applications. *Appl. Phys. Lett.* 110, 191603 (2017).

- [301] A.O. Jumaand and A. Matibini, Synthesis and structural analysis of ZnO-NiO mixed oxide nanocomposite prepared by homogeneous precipitation. *Ceram. Int.* 43, 15424–15430 (2017).
- [302] A. M. A. Majeed, A. D. Nusseif, and N. S. Hameed, Investigations of ZnO-NiO/PSi heterojunction for solar cell application. *AIP Conf. Proc.* 2144, 030015 (2019).
- [303] X. Li, R. Shen, B. Zhang, X. Dong, B. Chen, H. Zhong, L. Cheng, J. Sun, and G. Du, Nitrogen doped ZnO thin films prepared by photo-assisted metalorganic chemical vapor deposition. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 9741–9744 (2011).
- [304] N. M. Roshchina, P. S. Smertenko, V. G. Stepanov, L. V. Zavyalova, and O. S. Lytvyn, Some properties of thin film structures on the base of ZnO obtained by MOCVD method. *Solid State Phenom.* 256, 228–236 (2013).
- [305] G. Chatel and D. R. Macfarlane, Ionic liquids and ultrasound in combination: synergies and challenges. *Chem. Soc. Rev.* 43, 8132–8149 (2014).
- [306] M. Hosni, S. Farhat, F. Schoenstein, F. Karmous, N. Jouini, B. Viana, and A. Mgaidi, Ultrasound assisted synthesis of nanocrystalline zinc oxide: Experiments and modeling. *J. Alloy. Compd.* 615, S472–S475 (2014).
- [307] M. I. Zakirov and O. A. Korotchenkov, Carrier recombination in sonochemically synthesized ZnO powders. *Mater. Sci.-Poland.* 35, 211–216 (2017).
- [308] M. I. Zakirov, V. V. Kuryliuk, and O. A. Korotchenkov, Optical properties of ZnO fabricated by hydrothermal and sonochemical synthesis. *J. Phys. Conf. Ser.* 741, 012028 (2016).
- [309] P. F. Ji, Y. Li, F. Q. Zhou, Y. L. Song, and H. C. Huang, Fabrication and electroluminescence of sheet-like ZnO/Si light-emitting diodes by radio frequency magnetron sputtering method. *Mater. Lett.* In Press, doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127028 (2019).
- [310] R. M. Nagabharana, N. Kiran, P. Guha, B. Sundaravel, and U. M. Bhatta, Structural characterization of magnetron sputtered ZnO thin films on Si(100) using RBS, scanning and high resolution transmission electron microscopy methods. *Surf. Interfaces* 15, 239–243 (2019).
- [311] Y. Wang, J. Song, J. Zhang, G. Zheng, X. Duan, X. Xie, B. Han, X. Meng, F. Yang, G. Wang, Y. Zhao, and J. Li, Effect of substrate temperature on F

and Al co-doped ZnO films deposited by radio frequency magnetron sputtering. *Solar Energy* 194, 471–477 (2019).

[312] Y. Liu and S. Zhu, Preparation and characterization of Mg, Al and Ga co-doped ZnO transparent conductive films deposited by magnetron sputtering. *Results Phys.* 14, 102514 (2019).

[313] H.-K. Kim, K.-B. Chung, and J. Kal, Comparison of ZnO buffer layers prepared by spin coating or RF magnetron sputtering for application in inverted organic solar cells. *J. Alloys Compounds* 778, 487–495 (2019).

[314] S. Fareed, A. Jamil, N. Tiwari, and M. A. Rafiq, Influence of Cr doping on Schottky barrier height and visible light detection of ZnO thin films deposited by magnetron sputtering. *Micro Nano Eng.* 2, 48–52 (2019).

[315] K. Ellmer and A. Bikowski, Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49, 413002 (2016).

[316] K. L. Luke and L. J. Cheng, Analysis of the interaction of a laser pulse with a silicon wafer: Determination of bulk lifetime and surface recombination velocity. *J. Appl. Phys.* 61, 2282–2293 (1987).

[317] X.C.Wang, X.M.Chen, B.H.Yang, Microstructure and optical properties of polycrystalline ZnO films sputtered under different oxygen flow rates, *J. Alloys Compd.* 488, 232–237 (2009).

[318] D. F. Edwards. Silicon (in *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik, Academic, San Diego, 1998) p.547–569.