



УДК 538.95,53.04

Р. К. Савкіна, О. Б. Смірнов

Ефект наноструктурування Si та GaAs шляхом кавітаційної обробки в рідкому азоті

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ф. Ф. Сизовим)

Наведено результати комплексних досліджень ефекту наноструктурування базових напівпровідників оптоелектроніки Si і GaAs, підданих дії УЗ кавітації в рідкому азоті. Встановлено, що обробка напівпровідникових кристалів GaAs та Si ультразвуком (1–6 МГц, 15 Вт/см²), енергія якого концентрується в кавітаційних порожнинах криогенної рідини, призводить до наноструктурування їх поверхні та розширення діапазону фоточутливості. Наноструктури залежно від типу підкладки мають розміри до ~11–15 нм для GaAs і від 30 до ~70 нм — для Si. Розширення діапазону фоточутливості як кремнію, так і арсеніду галію можна пояснити ефектом вбудовування азоту в решітку матриці з утворенням нових сполук.

Ключові слова: кремній, III–V напівпровідники ультразвукова кавітація; формування мікро- і нанорозмірних структур, фотовольтаїка.

Комплексний характер дії деформаційних, температурних та електричних полів, які супроводжують поширення акустичних хвиль ультразвукового діапазону в напівпровіднику, на фононну, електронну та дефектну системи монокристала дозволив ультразвуковим (УЗ) методом знайти нішу як в області технологічних обробок, так і неруйнівної діагностики напівпровідникових матеріалів. Акустична термографія, УЗ очищення, УЗ обробка, поєднана з процесом іонної імплантації або вирощування кристалів, є прикладами ефективного застосування УЗ в області напівпровідникових технологій. Крім того, застосування УЗ високої інтенсивності дозволяє успішно синтезувати нові матеріали. Базовим фізичним явищем для цього є акустична кавітація — утворення, ріст та імпульсивне руйнування бульбашок, наповнених газом (або парою) в рідині, яка опромінюється звуком порогової інтенсивності [1]. В цій роботі ми покажемо, що застосування явища кавітації для синтезу та наноструктурування поверхні напівпровідників є новим форматом використання енергії акустичних коливань.

Перший математичний опис поведінки кавітаційної порожнини в нестисливій рідині був даний лордом Релеєм [2]. Нелінійне диференціальне рівняння Нолтінга–Непайраса 2-го порядку, яке описує пульсації газової бульбашки в полі УЗ хвилі, вдосконалене Херінгом

© Р. К. Савкіна, О. Б. Смірнов, 2015

(з урахуванням стисливості рідини) і Флінном (з урахуванням в'язкості рідини), має вигляд [2]:

$$\left(1 - 2\frac{U}{c_0}\right)R\frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2}\left(1 - \frac{4U}{3c_0}\right)\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + \frac{1}{\rho_0}\left[P_0 - P_v - P_m \sin \omega t + \frac{2\sigma}{R} + \frac{4\mu U}{R} - \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R}\right)\left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma}\right] + \frac{RU}{\rho_0 c_0}\left(1 - \frac{U}{c_0}\right)\frac{dR(R)}{dR} = 0,$$

де R — радіус кавітаційної порожнини; $U = dR/dt$ — швидкість схлопування кавітаційної порожнини; P_0 — гідростатичний тиск; P_v — тиск насичених парів; $P(R)$ — тиск на поверхні бульбашки; γ — показник політропи; c_0 — УЗ швидкість в рідині; μ — в'язкість рідини; ρ_0 — густина рідини; σ — поверхневий натяг; $\sigma/2R$ — обумовлений ним тиск; $P_m \sin(\omega t)$ — гармонічні коливання акустичного тиску. В загальному випадку це рівняння не має аналітичного розв'язку, проте для певних частот та амплітуд звукового поля отримують числові розв'язки для термодинамічних параметрів в області руйнування кавітаційної порожнини.

Зацікавленість дослідників щодо явища кавітації обумовлена її екстремальними проявами. Локальна густина енергії в кавітуючій рідині, виражена в термінах температури і тиску, в теоретичному наближенні досягає необмеженої величини, тоді як експериментально зафіксовані значення становлять ~ 5000 К і ~ 1000 бар відповідно [1]. Крім того, кавітація є джерелом таких ефектів, як сонолюмінесценція та генерація плазми, інжектування ударних хвиль та кумулятивних струменів з області руйнування кавітаційної порожнини. Отже, завжди необхідно пам'ятати про деструктивний потенціал цього явища. Швидка руйнація корабельних гвинтів, турбін, будь-яких елементів, що обертаються в рідкому середовищі зі значними швидкостями, є наслідком ерозії, викликаної агресивним впливом гідродинамічної кавітації на поверхню твердого тіла. Разом з тим руйнівна сила кавітаційних порожнин в умовах акустичної кавітації (при частотах 20–40 кГц) знайшла прикладне застосування, зокрема, в медицині для подрібнення каменів у нирках та при ліпосакції [3], у харчовій промисловості для диспергування та емульгування сумішей [4], для видалення мікронерівностей та забруднень в технології очищення [5]. Нарешті, сукупність екстраординарних проявів явища кавітації стала основою для сучасного методу отримання нових наноматеріалів, зокрема нанорозмірних неорганічних сполук, уникаючи при цьому використання витратних та довготривалих процесів з високими температурами та тиском в об'ємі — сонохімії [1].

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

Досягнення в області сонохімічного синтезу (СХС) наночастинок, поруватих та наноструктурованих матеріалів обумовлені можливістю прискорення або ініціювання альтернативного ходу хімічних реакцій в присутності ультразвуку, застосування менш агресивних умов та зменшення кількості стадій синтезу порівняно зі звичайними методами. Практичне розв'язання цих задач дозволило успішно синтезувати напівпровідникові халькогеніди

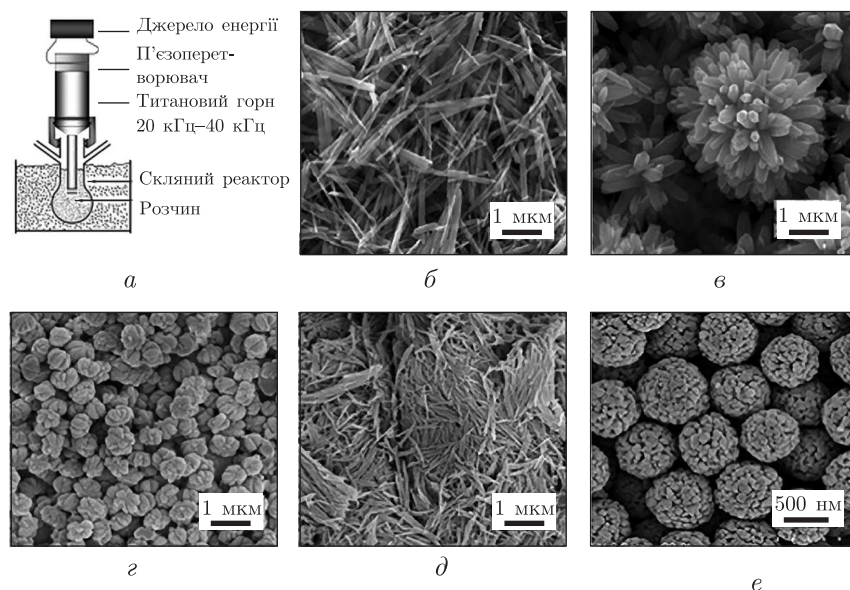


Рис. 1. Типовий вигляд сонохімічного реактора (а) та електронні фотографії напівпровідникових наноструктур: б – ZnO наностовпчики; в – квіткоподібні ZnO наноструктури; г – CuO наноструктури, відновлювальний агент – мочеви́на; д – CuO наноструктури, відновлювальний агент – NaOH; е – поруваті сфери Cu₂O, відновлювальний агент – C₆H₈O₆

групи II–VI (CdS, ZnS, PbS, CdSe, ZnSe, PbSe) та оксиди металів з напівпровідниковими властивостями (TiO₂, NiO, CuO, Mn₃O₄) [1].

На рис. 1, а наведено типовий вигляд сонохімічного реактора [1] та електронні фотографії напівпровідникових наноструктур різної форми (б–е) (взято з огляду [6]). Встановлено, що форма наноструктур залежить від тривалості УЗ навантаження та відновлювального агента. Наприклад, наностовпчики ZnO діаметром 50 нм утворюються після 15-хвилинної обробки, тоді як підвищення часу до 30 хв приводить до утворення квіткоподібних наноструктур (див. рис. 1 б, в). З іншого боку, заміна відновлювального агента впливає на морфологію продуктів сонохімічної реакції, що добре видно у порівнянні наноструктур CuO з рис. 1 (г, д, е).

Слід зробити зауваження щодо безперечних переваг СХС як методу створення наноструктурованих матеріалів. Десятикратне пришвидшення росту (500 нм/год) наностовпчиків ZnO зафіксовано в умовах СХС порівняно з гідротермальним способом. Застосування методу СХС дозволяє збільшити площу поверхні та однорідність розподілу наночастинок за розмірами, а також покращити чистоту фази. Наприклад, наночастинок двоокису титану TiO₂, що отримані методом СХС, характеризуються підвищеною фотокаталітичною активністю порівняно з комерційним матеріалом, що пов'язано з гіршим ступенем кристалічності останнього. Переваги методу СХС дозволяють отримати квантоворозмірні напівпровідникові структури типу ядро–оболонка (наприклад, CdSe/ZnS [1]) з квантовою ефективністю випромінювання на рівні 50–60% та низькою дисперсністю ~10%. Необхідно також зауважити, що світловипромінюючі квантові точки на основі халькогенідів кадмію (CdS, CdSe, CdTe) з квантовою ефективністю на рівні 40% успішно одержують методом УЗ аерозольного піролізу [1], який, на відміну від прямого сонохімічного синтезу, працює в умовах високочастотного (МГц) УЗ збудження низької інтенсивності (~1 бар).

Структурування поверхні твердого тіла шляхом кавітаційної обробки. Разом з тим, енергія акустичних коливань, що акумулюється в кавітаційних порожнинах, може бути спрямована не тільки на ініціювання хімічних реакцій в рідкому прекурсорі. Спільна дія факторів, які супроводжують явище акустичної кавітації, дозволяє застосовувати її для структурування поверхні твердого тіла аж до утворення нової фази. Наприклад, було виявлено ефективне гідратування/дейтерування, а також імплантація іонами N^+ і Ar^+ металевих порошоків (Pd, Ag, Ta, Pt, Au), розчинених у звичайній H_2O або важкій D_2O воді, в якій порушувалося явище кавітації [7]. Комбінація УЗ кавітації з НВЧ опроміненням (2,45 ГГц) ініціює процес осадження алмазоподібної плівки вуглецю на кремнієву підкладку, занурену в *n*-додекан ($C_{12}H_{26}$) [8]. Повідомляють також про успішний сонохімічний синтез мікрокристалів алмазу з суспензії порошкового графіту у $C_nH_mO_x$ [9].

Постановка задачі та експерименту. В попередніх роботах ми показали, що обробка напівпровідникових монокристалів в кавітуючій кріогенній рідині (рідкому азоті) [10–13] призводить до утворення наноструктур, а також нових сполук на поверхні зразків. На відміну від кавітаційної обробки в кілогерцовому діапазоні частот, при якій при перевищенні порогової потужності спостерігається утворення тріщин та навіть руйнування матеріалу, запропонована нами обробка напівпровідника в режимі мегагерцового збудження не призводить до руйнування поверхні. Навпаки, спостерігається ростовий процес, характер якого залежить як від зовнішніх умов, так і від типу підкладки. Зауважимо також, що вибір рідкого азоту як робочої рідини базується на його інертності по відношенню до напівпровідникової поверхні. Нами виявлено, що тільки при достатній потужності УЗ навантаження та в присутності каталізатора відбувається часткова дисоціація молекул азоту, атоми якого згодом вбудовуються в матрицю оброблюваних напівпровідникових матеріалів, утворюючи при цьому хімічний зв'язок [10, 13]. Тобто, рідкий азот в нашому експерименті відіграє роль виключно енергетичного середовища.

Мета нашої роботи — показати на прикладі базових матеріалів оптоелектроніки Si та GaAs, що обробка напівпровідникових кристалів ультразвуком, енергія якого концентрується в кавітаційних порожнинах, має потужний технологічний потенціал. При цьому Si та GaAs набувають нових властивостей, які розширюють їх функціональні можливості та область застосування.

УЗ обробка зразків (напівізолюючий (001) GaAs та легований бором (100) *p*-Si) проводилася у спеціальному низькотемпературному реакторі [10], конструкція якого забезпечувала введення ультразвуку в кріогенну рідину. Вихідна УЗ інтенсивність не перевищувала 1 Вт/см^2 , що недостатньо для збудження кавітації в рідкому азоті. Для підвищення УЗ потужності була застосована система фокусування з коефіцієнтом підсилення ~ 60 . Узгодження акустичної системи (перетворювач–лінза) становило 98%, проте при переході до рідкого середовища відбувалася часткова втрата потужності. З урахуванням акустичних втрат максимальна УЗ інтенсивність у фокусі становила $\sim 15 \text{ Вт/см}^2$.

Експериментальні результати та обговорення. Для зразків GaAs та Si у вихідному стані та після УЗ обробки були досліджені спектральні ($\lambda = (0,5\text{--}2) \text{ мкм}$) залежності фоточутливості в режимі фото-ЕРС. Вимірювання проводилися при слабкому рівні збудження на частоті 300 Гц селективним підсилювачем з синхронним детектором. Зразки освітлювалися рівномірно, а приконтатні області були захищені, тому дифузною та приконтатною складовими фото-ЕРС можна знехтувати.

Встановлено, що у вихідному стані зразки досліджуваних кристалів були практично не фоточутливі. Обробка зразків GaAs та Si в рідкому азоті привела до появи сигналу фо-

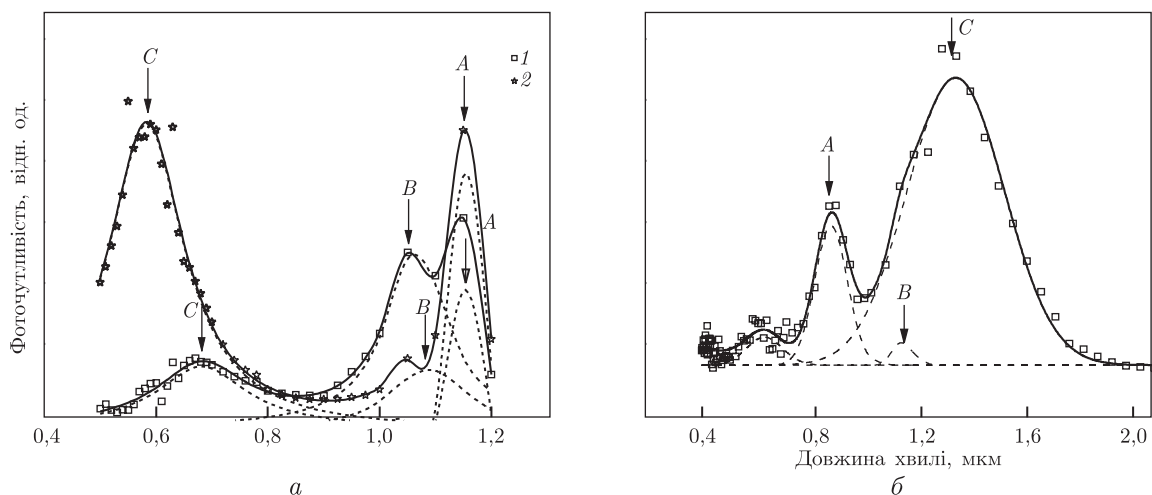


Рис. 2. Спектральні залежності фоточутливості типових досліджених зразків 100 Si (а) та 001 GaAs (б), отримані в режимі фото-ЕРС після кавітаційної обробки в рідкому азоті при 3 МГц

то-ЕРС в широкому спектральному діапазоні λ — від 0,5 до 2 мкм. Відповідні спектри показані на рис. 2. Для визначення положення та інтенсивності компонент, які складають спектр фоточутливості, була застосована процедура підгонки з використанням функції Лоренца. Отримані спектри мають складну форму та можуть бути описані трьома лоренціанами. Енергію, визначену для кожного лоренціана, наведено в табл. 1, з даних якої видно, що енергетичні положення піка *B* для Si та піка *A* для GaAs близькі за значенням до величини ширини забороненої зони цих кристалів: $E_g(\text{Si}) = 1,158$ eV та $E_g(\text{GaAs}) = 1,42$ eV відповідно. Розширення діапазону фоточутливості кремнію відбувалося переважно в короткохвильову область спектра $E > E_g(\text{Si})$, а для арсеніду галію — в довгохвильову $E < E_g(\text{GaAs})$.

Для пояснення отриманого ефекту розширення діапазону фоточутливості напівпровідникових кристалів GaAs та Si в результаті їх обробки в кавітуючій рідині були залучені результати дослідження морфології та елементного складу поверхні, а також дані еліпсометрії та вивчення спектрів комбінаційного розсіювання світла.

Було встановлено, що УЗ обробка зразків мінімальної тривалості 5–10 хв (при 1–3 МГц) приводила до появи точкових хаотично розташованих заглиблень на поверхні. При підвищенні тривалості обробки до 30 хв при тій же частоті та максимальній потужності спостерігалось утворення субмікронного рельєфу — хвилеподібних структур з невеликими округлими опуклостями. Зафіксовані окремо розташовані концентричні структури з діаметром 10 мкм. При подальшому збільшенні тривалості обробки (приблизно до 1 год) на поверхні зразків були виявлені дендритоподібні утворення та об'єкти з кристалічною симетрією (рис. 3, а).

Таблиця 1. Енергетичне положення піка спектрів фото-ЕРС, показаних на рис. 2

Базові матеріали	Положення піка		
	A	B	C
Si після 15 хв обробки	1,07 eV	1,17 eV	1,82 eV
Si після 30 хв обробки	1,07 eV	1,15 eV	2,13 eV
GaAs після 30 хв обробки	1,44 eV	1,12 eV	0,96 eV

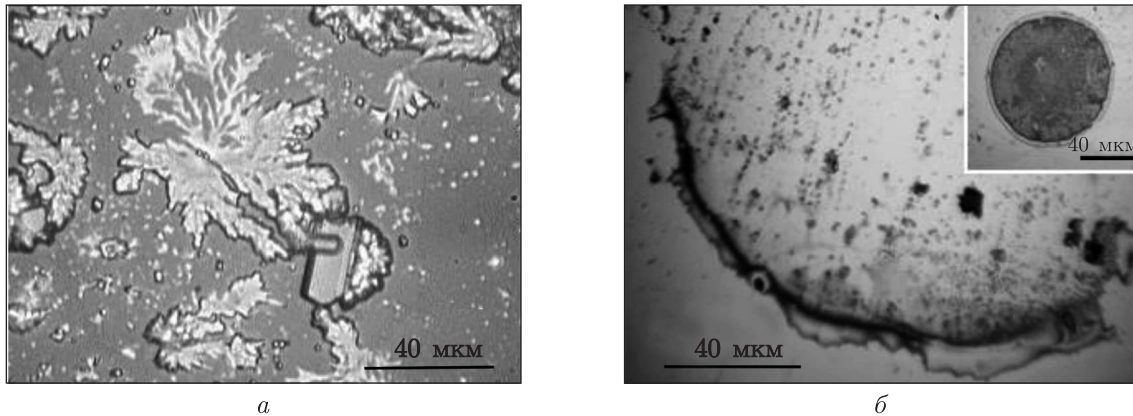


Рис. 3. Вигляд поверхні напівпровідникового кристала, структурованої в результаті обробки в кавітуючій рідині: *а* — дендритоподібні структури на поверхні Si (тривалість обробки 1 год при 15 Вт/см² та 3 МГц), *б* — кратероподібне утворення на поверхні GaAs (вставка — на поверхні Si) після обробки тривалістю 15 хв при 15 Вт/см² та 6 МГц

При підвищення УЗ частоти до 6 МГц характер впливу кавітаційної обробки на поверхню досліджуваних матеріалів змінюється. Спостерігається утворення окремо розташованих великого діаметра (від 100 до 1000 мкм) кратероподібних об'єктів, наноструктурованих всередині (рис. 3, *б*). Реконструкція поверхні методом атомної силової мікроскопії (АСМ) дозволила визначити, що висота структур, що утворилися, істотно відрізняється залежно від типу підкладки та становить $\sim 3\text{--}8$ та $\sim 11\text{--}15$ нм для GaAs та від ~ 30 до ~ 70 нм для Si (рис. 4, *а-г*), а рівень структурованої поверхні нижчий за рівень поверхні у вихідному стані. Середній латеральний розмір структур становить 200–250 нм. Необхідно також відзначити, що висота дендритоподібних утворень, оцінена методом АСМ, становить 160–200 нм.

Вивчення елементного складу оброблених зразків методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (JSM-6490) виявило присутність азоту в структурованих шарах арсеніду галію на рівні 5–7% та відсутність азоту на поверхні кремнію. Стимульоване дією кавітаційної обробки проникнення азоту в решітку GaAs та утворення впорядкованої системи мікрокластерів $(\text{GaN})_m(\text{GaAs})_n$, $n = m = 1$, підтверджується результатами дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла [10]. Натомість вивчення оптичних властивостей структурованих зразків кремнію методом еліпсометрії показало, що внаслідок кавітаційної обробки утворюється складна оптична система з двома шарами на поверхні кремнієвої підкладки SiO_2 , збагачений кремнієм SiN_x/Si [13].

Отже, встановлено, що кавітаційна обробка досліджуваних зразків GaAs та Si в криогенній рідині призводить до зміни морфології та хімічного складу їх поверхні та приповерхневих шарів.

Відомо, що умовою виникнення фото-ЕРС у напівпровідниковому кристалі є просторове розділення нерівноважних носіїв заряду. Отже, можна припустити, що сигнал фото-ЕРС, який реєструється, обумовлений неоднорідністю, внесеною в напівпровідник в результаті обробки в кавітуючій рідині. Електричне поле, що утворюється в області неоднорідності (в нашому випадку — за хімічним складом), прискорює нерівноважні носії заряду, які внаслідок відмінності рухливостей просторово розділяються. Для арсеніду галію та твердого розчину нітридів елементів, що його складають, ефект тільки підсилюється внаслідок значної (на порядок величини) відмінності рухливості та дифузійної здатності електронів та

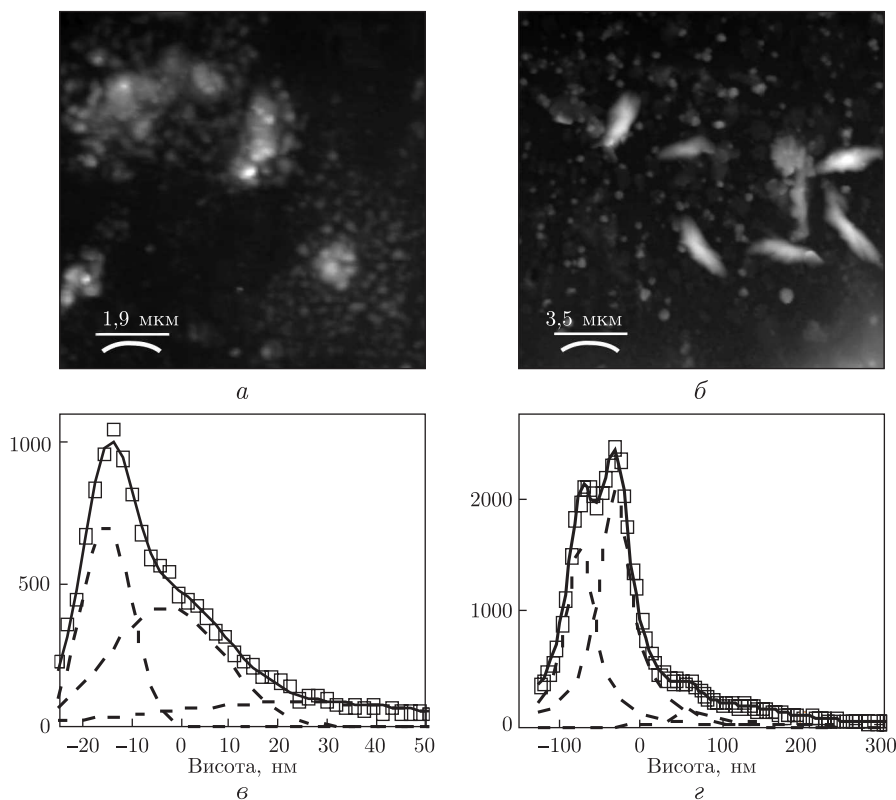


Рис. 4. АСМ Digital Instruments NanoScope IIIa зображення поверхні 001 GaAs (а) та 100 Si (б) після кавітаційної обробки зразків у рідкому азоті при 6 МГц; в та з — відповідні гістограми розподілу за висотою утворених наноструктур

дірок в цих матеріалах. Істотне підвищення fotocутливості в кристалах кремнію пов'язане зі структуруванням поверхні та модифікацією зонної структури внаслідок кавітаційної обробки.

Повертаючись до спектрального розподілу фото-ЕРС (див. рис. 2), необхідно зауважити, що розширення діапазону fotocутливості як кремнію, так і арсеніду галію можна пояснити ефектом проникнення азоту в решітку матриці та утворенням нової сполуки. Зокрема, введення азоту в арсенід галію призводить до значної зміни ширини забороненої зони E_g сполуки $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Причому при збільшенні x величина E_g зменшується і досягає мінімального значення $\sim 0,3$ еВ при $x \sim 40\%$. Тобто, піки fotocутливості B і C в області (1–2 мкм) на спектрі фото-ЕРС (див. рис. 2, б) можуть бути обумовлені поглинанням в $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Оцінка величини x за допомогою виразу для ширини забороненої зони сполуки $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $E_g(x) = xE_g^{\text{GaAs}} + (1-x)E_g^{\text{GaN}} - bx(1-x)$ [14], де $E_g^{\text{GaAs}} = 1,44$ еВ, $E_g^{\text{GaN}} = 3,2$ еВ, $b = 7,5$ еВ, показала, що склад утвореної потрійної сполуки близький до значення, отриманого методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Нарешті, fotocутливість кремнію в області видимого діапазону спектра (~ 2 еВ, пік C на рис. 2, а), яка з'явилася після обробки зразків у кавітуючому азоті, може бути пов'язана з утворенням шару збагаченого кремнієм SiN_x [13]. Проте це питання, на наш погляд, потребує додаткових досліджень.

Таким чином, у роботі досліджено процес кавітаційної обробки зразків Si та GaAs у рідкому азоті. Розглянуто особливості формування наноструктур на поверхні базових напівпровідників. Запропонований спосіб базується на досить простій низькоенергетичній техно-

логії. Обробка напівпровідникового кристала сфокусованим в криогенній рідині ультразвуком використовує акумулююче середовище як джерело енергії та речовини. Як наслідок, напівпровідникові кристали набувають нових властивостей. А саме, значно розширюється діапазон спектральної чутливості як кремнію (в область видимого діапазону спектра), так і арсеніду галію (в область ближнього ІЧ діапазону спектра). Одержаний ефект наочно розширює уяву про функціональні можливості та область застосування ультразвуку в напівпровідникових технологіях.

Цитована література

1. *Xu H., Zeiger B. W., Suslick K. S.* Sonochemical synthesis of nanomaterials // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – **42**. – P. 2555–2567.
2. *Rosenberg L. D.* (Ed.), High-intensity ultrasonic fields. – Plenum Press: New York, 1971.
3. *Miller D. L.* Overview of experimental studies of biological effects of medical ultrasound caused by gas body activation and inertial cavitation // *Progress in biophysics and molecular biology.* – 2007. – **93**, No 1. – P. 314–330.
4. *Chemat F., Huma Z.-E., Khan M. K.* Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2011. – **18**, No 4. – P. 813–835.
5. *Kanegsberg B., Kanegsberg E.* (Ed.), Critical cleaning process applications management safety and environmental concerns. – Boca Raton: CRC Press, 2011.
6. *Savkina R. K.* Recent progress in semiconductor properties engineering by ultrasonication // *Recent Patents on Electrical & Electronic Engineering.* – 2013. – **6**, No 3. – P. 157–172.
7. *Arata Y., Zhang Y.-Ch.* Intense sonoimplantation of atoms from gases into metals // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – **80**, No 13. – P. 2416–2418.
8. *Nomura S., Toyota H.* Sonoplasma generated by a combination of ultrasonic waves and microwave irradiation // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – **83**, No 22. – P. 4503–4505.
9. *Khachatryan A. Kh., Aloyan S. G., May P. W., Sargsyan R., Khachatryan V. A., Baghdasaryan V. S.* Graphite-to-diamond transformation induced by ultrasound cavitation // *Diamond & Related Materials.* – 2008. – **17**. – P. 931–936.
10. *Savkina R. K., Smirnov A. B.* Nitrogen incorporation into GaAs lattice as a result of the surface cavitation effect // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – **43**. – P. 425301.
11. *Savkina R. K.* Structurization of semiconductor surfaces induced by ultrasound // *Funct. Materials.* – 2012. – **19**, No 1. – P. 38–43.
12. *Savkina R. K., Smirnov A. B.* Ultrasound induced nitride formation on the surface of single crystalline GaAs in cryogenic fluid // *Tech. Phys. Lett.* – 2015. – **41**, No 2. – P. 164–167.
13. *Savkina R. K., Smirnov A. B., Kryshchak T., Kryvko A.* Sonosynthesis of microstructures array for semiconductor photovoltaics // *Materials Science in Semiconductor Processing.* – 2015. – **37**. – P. 179–184.
14. *Tisch U., Finkman E., Salzman J.* The anomalous bandgap bowing in GaAsN // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – **81**. – P. 463–465.

References

1. *Xu H., Zeiger B. W., Suslick K. S.* *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**: 2555–2567.
2. *Rosenberg L. D.* (Ed.), High-intensity ultrasonic fields, New York: Plenum Press, 1971.
3. *Miller D. L.* *Progress in biophysics and molecular biology*, 2007, **93**, No 1: 314–330.
4. *Chemat F., Huma Z.-E., Khan M. K.* *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, **18**, No 4: 813–835.
5. *Kanegsberg B., Kanegsberg E.* (Ed.), *Critical cleaning process applications management safety and environmental concerns*, Boca Raton: CRC Press, 2011.
6. *Savkina R. K.* *Recent Patents on Electrical & Electronic Engineering*, 2013, **6**, No 3: 157–172.
7. *Arata Y., Zhang Y.-Ch.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, No 13: 2416–2418.
8. *Nomura S., Toyota H.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, No 22: 4503–4505.
9. *Khachatryan A. Kh., Aloyan S. G., May P. W., Sargsyan R., Khachatryan V. A., Baghdasaryan V. S.* *Diamond & Related Materials*, 2008, **17**: 931–936

10. Savkina R. K., Smirnov A. B. J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, **43**: 425301.
11. Savkina R. K. Funct. Materials, 2012, **19**, No 1: 38–43.
12. Savkina R. K., Smirnov A. B. Tech. Phys. Lett., 2015, **41**, No 2: 164–167.
13. Savkina R. K., Smirnov A. B., Kryshchak T., Kryuko A. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, **37**: 179–184.
14. Tisch U., Finkman E., Salzman J. Appl. Phys. Lett., 2002, **81**: 463–465.

Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 19.03.2015

Р. К. Савкіна, А. Б. Смирнов

Эффект наноструктурирования Si и GaAs путем кавитационной обработки в жидком азоте

Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ

Представлены результаты комплексных исследований эффекта наноструктурирования базовых полупроводников оптоэлектроники Si и GaAs, подвергнутых действию УЗ кавитации в криогенной жидкости. Установлено, что обработка полупроводниковых кристаллов GaAs и Si ультразвуком (1–6 МГц, 15 Вт/см²), энергия которого концентрируется в кавитационных полостях криогенной жидкости, приводит к наноструктурированию их поверхности и расширению диапазона фоточувствительности. Наноструктуры в зависимости от типа подложки имеют размеры до ~11–15 нм для GaAs и от 30 до ~70 нм — для Si. Расширение диапазона фоточувствительности как кремния, так и арсенида галлия можно объяснить эффектом встраивания азота в решетку матрицы с образованием новых соединений.

Ключевые слова: кремний, III–V полупроводники, ультразвуковая кавитация; формирование микро- и наноразмерных структур, фотовольтаика.

R. K. Savkina, A. B. Smirnov

Nanostructurization of Si and GaAs by acoustic cavitation in liquid nitrogen

V. Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the NAS of Ukraine, Kiev

The properties of the Si and GaAs samples subjected to cavitation impacts have been studied. It is shown that the high-intensity (15 W/cm²) high-frequency (1 ÷ 6 MHz) sonication in liquid nitrogen induces changes of the physical, chemical, and structural properties of the semiconductor surface. The optic and atomic force microscopy techniques, as well as energy dispersive X-ray spectroscopy and photoresponse spectroscopy, are used. The experimental study demonstrates the nanostructure formation and a change of the chemical composition at the semiconductor surface. It is found that a significant rise in the value and the expansion of a spectral range of photosensitivity take place after the cavitation treatment.

Keywords: silicon; III–V semiconductors, ultrasonic cavitation, micro- and nanoscale pattern formation, photovoltaics.