

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова Національної академії наук України
Інститут ядерних досліджень Національної академії наук України
Інститут фізики Національної академії наук України
Товариство з обмеженою відповідальністю «ГРЕСЕМ ІНОВЕЙШН»

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

СЕМЕНЮК НАДІЯ ІВАНІВНА

УДК 538.9; 539.87; 533.9; 537.5

ДИСЕРТАЦІЯ

УПРАВЛІННЯ МОРФОЛОГІЄЮ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ
ВЛАСТИВОСТЯМИ ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ ПІД ДІЄЮ ЩІЛЬНИХ
НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОТОКІВ

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

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

 Н.І. Семенюк

Науковий керівник: Габович Олександр Маркович,
доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2026

АНОТАЦІЯ

Семенюк Н.І. «Управління морфологією та фізико-механічними властивостями поверхні твердих тіл під дією щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків». Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла, Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова Національної академії наук України, Київ, 2026.

Дисертаційна робота присвячена вивченню процесів утворення на поверхні твердих тіл ієрархічних субмікронних структур з нанорозмірним рельєфом для цільового управління фізико-механічними властивостями поверхні. Модифікація поверхні до бажаного стану здійснюється під дією щільних низько-енергетичних іонно-плазмових потоків, що взаємодіють з моношарами поверхні твердого тіла. Іоно-плазмова інженерія поверхні є перспективним засобом надання поверхні твердого тіла унікальних властивостей, що сприяє прогресу в таких сучасних технологічних галузях виробництва, як фотовольтаїка, виробництво літій-іонних акумуляторів великої питомої ємності, в водневій енергетиці, виробництві устаткування, що має працювати в екстремальних умовах. Процеси, що розроблені та вивчені в дисертаційній роботі мають перевагу в порівнянні з наявними, бо вони екологічно дружні до середовища, демонструють високу продуктивність та енергетично ощадливі, адже працюють лише з поверхнею, а не з об'ємом матеріалу.

Дисертаційна робота складається з чотирьох розділів.

Перший розділ містить огляд літературних джерел, що стосуються сучасного стану питання. Мікро- та нанорозмірні структури на твердих поверхнях можна створювати за допомогою сконцентрованих потоків зовнішнього опромінювання. Найчастіше для цього використовувались іонні пучки або лазерне опромінення. Опромінювались зразки з кристалічних або

аморфних напівпровідників та металів. Модифіковані поверхні використовуються у фотовольтаїці, електроніці, оптиці, трибології, виробництві самоочисних (наприклад, супер-гідрофобних) матеріалів, виробів, що мають працювати в екстремальних умовах, та в біомедицині. Застосовані методи здійснювали вплив як на поверхневі шари, так і на більш глибокі шари об'ємного матеріалу, що спричиняло надлишкові затрати енергії в порівнянні з необхідними витратами на модифікацію безпосередньо поверхні, не зачіпаючи об'єму твердого тіла.

Другий розділ включає результати дослідження механізмів передачі енергії від зовнішнього джерела в плазму з метою створення щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків, які забезпечують модифікацію поверхні твердого тіла без впливу на об'єм. Це стосується як прискорення іонів в приелектродному шарі високочастотного (ВЧ) розряду в магнітному полі, так і плазмово-хвильового механізму передачі енергії в плазмовий потік з розширенням діапазону енергій внаслідок розширення частотного спектру власних плазмових хвиль.

Взаємодія електромагнітного поля з неоднорідною плазмою спричиняє низку нелінійних ефектів, серед яких практичне значення мають трансформація електромагнітних хвиль в потенційні, генерація гармонік ВЧ поля, генерація потоків прискорених електронів та процеси злиття електромагнітних хвиль, які відсутні в однорідній плазмі. За наявності області сильно неоднорідної плазми, коли довжина хвилі λ набагато більше характерного розміру неоднорідності a , залежність поля хвилі від координати стає суттєво негармонічною. Якщо в області неоднорідності існують точки плазмового резонансу, де зовнішня електромагнітна хвиля викликає резонансні коливання вільних електронів у наноматеріалах, то в цьому стані система поглинає енергію, і точка резонансу – це частота, при якій цей ефект проявляється найбільше. Тоді частота зовнішнього електромагнітного поля збігається з резонансною частотою коливань електронів у наночастинці. Внаслідок цього ефект генерації гармонік зростає, оскільки збільшується амплітуда хвиль. Була досліджена генерація

другої гармоніки p -поляризованої хвилі з області сильно неоднорідної плазми $0 < x < a$, де мають місце точки плазмового резонансу на частотах першої та другої гармоніки для різних профілів густини плазми. Отримано коефіцієнт трансформації енергії в другу гармоніку за умов, коли густина плазми n зростає монотонно або змінюється немонотонно.

Досліджені нелінійні ефекти в шарі неоднорідної плазми поблизу обмежуючої поверхні, пов'язані з трансформацією електромагнітних хвиль і генерацією другої гармоніки ВЧ поля, розширюють спектр енергій захоплених електронів та розкид енергетичних характеристик іонно-плазмових потоків в напрямку вздовж поверхні. Врахування цих результатів забезпечує оптимізацію процесів передачі енергії зовнішнього ВЧ поля плазмі.

Третій розділ присвячено фізичним аспектам формування впорядкованих ієрархічних структур на поверхні твердого тіла з різною електропровідністю (діелектрики, напівпровідники, метали).

Наявність потужного іонно-плазмового джерела надала можливість використати новий режим обробки поверхні іонним струмом високої густини, котрий забезпечує вищу інтенсивність розпилення, ніж у звичайних режимах із низькими густинами іонних струмів. При цьому енергія окремого елементарного акту, оскільки вибирається режим із відносно малою енергією іонів у десятки-сотні еВ, залишається такою, як у звичайному розпиленні з вибиванням одного іона. Проте, сукупна дія «рясного дощу» іонів має послабити верхні шари твердотільної мішені, викликаючи швидкий викид матеріалу. Сутність колективної дії, названої батутним ефектом, полягає в тому, що під час імпульсу, який діє на поверхню, теплова релаксація не встигає відвести енергію, що виділяється в малих об'ємах. Ефект колективного батутного розпилення плазмово-іонними потоками пов'язаний із ослабленням зв'язку між багатьма атомами в декількох поверхневих шарах, що супроводжується лавино-подібним зменшенням поверхневої енергії когезії. Відхилення шарів з ослабленими зв'язками в об'єм матеріалу й викликає їхній наступний викид стиснутими додатковим тиском нижніми шарами.

Ефективність батутного розпилення набагато вища, ніж у каскадного, саме тому, що в кожному окремому акті викиду бере участь велика кількість атомів у вигляді кластерів. Модифікація поверхні твердого тіла за рахунок дії іонно-плазмових потоків при батутному розпиленні дозволила керовано створювати поверхневі структури від нанорозмірного до субмікронного масштабів, що забезпечує вплив на властивості матеріалів на різних рівнях шорсткості. Генієм Майкла Фарадея передбачено можливість існування п'ятого стану речовини – квазірідини в відомому ланцюгу: тверде тіло, рідина, газ, плазма. Раніше це було доведено для води та деяких інших речовин у режимі термодинамічної рівноваги, а в даній роботі квазірідинний стан шарів на поверхні твердого тіла є нерівноважним і утворюється внаслідок впливу на поверхню щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків. Затверділа квазірідинна структура спостерігається *a posteriori* шляхом електронно-мікроскопічних досліджень.

Четвертий розділ описує результати впливу застосованих методів, а саме, опромінення поверхні твердого тіла на зміни морфології поверхні та фізико-механічних властивостей модифікованої поверхні твердого тіла. Для модифікованих поверхонь досягається адгезія матеріалів з різними фізичними властивостями (між покриттям та основою), в покритті відтворюється склад багатокomпонентної мішені – джерела матеріалу покриття. Внаслідок нанокластерного переносу матеріалу мішені на основу досягається висока швидкість формування покриття та його висока щільність.

Модифікація поверхні твердого тіла під дією іонно-плазмових потоків в режимі батутного розпилення дозволила керовано створювати поверхневі структури з ієрархією від нанорозмірного до субмікронного масштабів, що впливає на властивості матеріалів, оскільки відбувається одночасне структурування поверхні з різними масштабами шорсткості. Показана можливість створювати високоадгезивні функціональні покриття зі збереженням у товстих плівках складу та властивостей багатокomпонентних витратних матеріалів. Також суттєво, на порядки, підвищується швидкість процесів

формування функціональних покриттів. Це відкриває перспективу промислового широкомасштабного використання технологій батутної модифікації поверхонь для формування покриттів із заданими властивостями.

Експериментальне підтвердження існування поверхневого квазірідинного стану речовини незалежно від типу твердого тіла (метал, напівпровідник чи діелектрик) було здійснене завдяки застосуванню плазмо-утворюючих газів із високими потенціалами іонізації в іонно-плазмових потоках, що мають густини іонного струму більше десяти mA/cm^2 з енергією в десятки– сотні еВ. Це дозволило сконцентрувати потенційну та кінетичну енергію іонно-плазмових потоків в приповерхневих моноатомних шарах та виявити й дослідити новий колективний батутний режим розпилення твердих тіл.

Джерелом іонно-плазмового потоку з унікальними параметрами був резонансний геліконний розряд, в якому плазмовий потік формувався за рахунок плазмово-хвильового механізму прискорення та додаткового прискорення іонів в динамічних приповерхневих шарах неоднорідної плазми. Результати цих досліджень дозволили оптимізувати конфігурацію електродної системи геліконного джерела іонно-плазмового потоку для отримання параметрів, потрібних для реалізації батутного механізму розпилення.

Для практичних застосувань важливе значення мають енергетичні характеристики іонних потоків на мішені, які суттєво визначаються динамікою неоднорідних шарів поблизу електродів, на яких розміщуються оброблювані пластини, що досліджено в роботі. Були виконані числові розрахунки параметрів плаского приелектродного шару для розв'язку гідродинамічних рівнянь переносу електронів та іонів в схрещених полях у випадку змінного струму поблизу електроду ВЧ розряду, що не емітує. В обраній моделі розв'язки визначались основним зовнішнім параметром – амплітудою струму в колі ВЧ генератора. Розрахунки підтвердили здатність приелектродного шару прискорювати іони до енергій у декілька десятків еВ для певних параметрів плазми та відносно низької енергії іонів порядку 1 еВ на межі приелектродного шару.

Батутне розпилення реалізується за умови, що густина іонного струму в потоці плазми не менша, ніж 10 мА/см^2 , та для порогової питомої потужності іонного потоку від $0,7 \text{ Вт/см}^2$ до 2 Вт/см^2 , в залежності від матеріалу мішені. Такі параметри іонного потоку забезпечують його інтенсивну взаємодію з одно-двохатомними поверхневими шарами матеріалу, який розпилюється. Висока величина потенційної енергії іонів, що бомбардують поверхню (енергії іонізації), та доволі помірна, але достатня (існування порогу!), їх кінетична енергія є визначальними факторами нового механізму розпилення. Енергія, яка виділяється в нанорозмірних шарах поверхні, створює умови для послаблення поверхневих зв'язків, для деформації локальних областей поверхні та наступного (при релаксації цієї деформації) викиду нанорозмірних кластерів матеріалу. Поверхня знаходиться в стані передплавлення, що викликає утворення нанорозмірної текстури. Фактично, в результаті батутного розпилення на поверхні утворюється поверхневий квазірідинний стан речовини.

Ключові слова: батутне розпилення, тверде тіло, модифікація поверхні, квазірідина, нанорозмірні структури, субмікронні структури, іонно-плазмові потоки, трансформація хвиль, приелектродні шари.

Список публікацій за темою дисертації

Статті в наукових виданнях України та інших держав

1. Т. А. Давыдова, Н. И. Чернова (Семенюк). Генерация второй гармоники электромагнитной волны из области плазменного резонанса в сильно неоднородной плазме. // Украинский Физический Журнал. – 1976 – Т. 21, № 10, с. 1658-1665 – ISSN 0503-1265.
2. Т. А. Давыдова, Н. И. Чернова (Семенюк). Генерация второй гармоники при падении электромагнитной волны на горячую сильно-неоднородную плазму. // Украинский Физический Журнал. – 1981 – Т. 26, № 3, с. 388-393 – ISSN 0503-1265.

3. А. А. Гурин, И. И. Пасечник, В. Ф. Семенюк, Н. И. Чернова (Семенюк), В. В. Ягола. О влиянии приэлектродного слоя ВЧ разряда в магнитном поле на энергию ионов. // Журнал Технической Физики. – 1985 – Т. 55, № 4, с. 783-786.
4. А. А. Гурин, Н. И. Чернова (Семенюк). Динамика приэлектродного слоя ВЧ разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях. // Физика плазмы. – 1985 – Т.11, № 2, с. 244-249 – ISSN 0367-2921.

Статті в індексованих у Scopus і/або Web of Science виданнях

5. Alexander M. Gabovich, Valerii F. Semeniuk, Nadiia I. Semeniuk. New collective trampoline mechanism of accelerated ion-plasma sputtering // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2019 – Vol. 18, pp. 185201-185215 – doi: 10.1088/1361-6463/ab05a1 – ISSN 0022-3727 – Q1.
6. A. M. Gabovich, O. Yo. Gudymenko, V. P. Kladko, P. M. Lytvyn, Iu. M. Nasieka, B. M. Romaniuk, V. F. Semeniuk, N. I. Semeniuk, V. V. Strelchuk, V. I. Styopkin, and V. M. Tkach. Nano-sized structure formation by trampoline ion-plasma sputtering, // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2020 – Vol. 18, Issue 2, pp. 357-372 – ISSN 1815-5230 – Q3.
7. Alexander M Gabovich; Valerii F Semeniuk; Nadiia I Semeniuk. Effect of trampoline sputtering on surface morphology and coatings properties, // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2021 – Vol. 25, pp. 255301-255314 – doi: 10.1088/1361-6463/abf0ee – ISSN 0022-3727 – Q1.
8. Vyacheslav N. Gorshkov, Mykola O. Stretovych, Valerii F. Semeniuk, Mikhail P. Kruglenko, Nadiia I. Semeniuk, Victor I. Styopkin, Alexander M. Gabovich, Gernot K. Boiger. Hierarchical structuring of black silicon wafers by ion-flow-stimulated roughening transition: fundamentals and applications for photovoltaics. // Nanomaterials. – 2023 – Vol.19, pp. 2715-2738 – doi:10.3390/nano13192715 – ISSN 2079-4991 – Q1.
9. Alexander M. Gabovich, Vitaliy P. Kostylyov, Mykhailo P. Kruglenko, Valerii F. Semeniuk, Nadiia I. Semeniuk, Sergei I. Sidorenko, Victor I. Styopkin, Alexander I. Voitenko, and Svitlana M. Voloshko. Black silicon: formation in the trampoline mode of ion flow, surface properties, and performance perspectives. // Low

Temperature Physics. – 2025 – Vol. 51 (1), pp. 533-542 – doi:10.1063/10.0036443 – ISSN 1063-777X – Q3.

10. Valerii F. Semeniuk, Alexander M. Gabovich, Vyacheslav N. Gorshkov, Mykhailo P. Kruhlenko, Oleksandr V. Kurochkin, Vassili G. Nazarenko, Nadiia I. Semeniuk, Mykola O. Stretovych, Victor I. Styopkin, and Alexander I. Voitenko. Self-ordering of metallic surfaces in the trampoline-structuring regime. // Journal of Applied Physics. – 2025 – Vol.138, pp. 135301(1)-135301(20) – doi: 10.1063/5.0295415 – ISSN 0021-8979 – Q2.

Праці апробаційного характеру

11. А.А. Гурин, В.П. Катюха, Н.И. Чернова (Семенюк). Колебательные свойства приэлектродной области ВЧ разряда в магнитном поле. // Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции "Взаимодействие электромагнитных излучений с плазмой", Ташкент. – 1985 – с. 225-228.
12. А.А. Гурин, Н.И. Чернова (Семенюк). Численное моделирование процессов многокомпонентной плазмы ВЧ тлеющего разряда. // Республиканская научно-техническая конференция «Экспериментальные исследования и математические модели физико-химических процессов в сплошных средах». Киев. – 29 мая - 01 июня 1985 года.
13. А.А. Гурин, Н.И. Семенюк. Моделирование процессов в ВЧ магнетронном разряде – источнике многокомпонентной плазмы. // IV Всесоюзное совещание «Математическое моделирование физических процессов в полупроводниках и полупроводниковых приборах». Туапсе. – 14 -18 мая 1990 года.
14. V. Semeniuk, M. Drobkov, Yu. Naseka, N. Semeniuk, V. Strelchuk. Deposition of carbon structures composites in helicon-arc plasma system. // IX International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC 2015), Shizuoka GRANSHIP, Japan. – 24th – 28th May 2015.
15. Олександр М. Габович, Валерій Ф. Семенюк, Надія І. Семенюк. Новий фізичний ефект – колективний батутний механізм прискореного іонно-

- плазмового розпилення. // Українська конференція з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу. – 11-12 грудня 2019 року – с. 23.
16. А.М. Gabovich, O.Yo. Gudymenko, V.P. Kladko, P.M. Lytvyn, Iu.M. Nasieka, B.M. Romaniuk, V.F. Semeniuk, N.I. Semeniuk, V.V. Strelchuk, V.I. Styopkin, and V.M. Tkach. Nano-sized structure formation by trampoline ion-plasma sputtering. // VI Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (НАНСИС 2019, Київ, Україна – 4 - 6 грудня 2019 року – с. 39.
 17. А.М. Gabovich, V.F. Semeniuk, N.I. Semeniuk New phenomenon: collective trampoline mechanism of accelerated ion-plasma sputtering. // International Conference of Young Scientists and Post-Graduates Institute of Electron Physics, National Academy of Science of Ukraine, Uzhhorod. – 21 – 24 May 2019 – pp. 144-147,
 18. Габович О.М., Семенюк В. Ф., Семенюк Н. І.. Модифікація поверхні пластин чорного кремнію для фотовольтаїки методом батутного розпилення. // VI Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка». Міністерство освіти і науки України, Кременчуцький національний університет, Кременчук. – 14 -16 травня 2020 року – с. 53-54.

Додаткові публікації за темою дисертації

19. Н.И. Семенюк и др. по списку. Экспериментальное исследование механизмов нелинейного взаимодействия волн с волнами и заряженными частицами в неравновесной неоднородной плазме. // Научно-технический отчет, Киев – 1985 – Гос. рег. № 81044514, Гл. 4.5.
20. Н.І. Семенюк та інші за списком. Розробка та дослідження іонно-плазмових процесів формування функціонально стабільних покриттів. // Звіт про науково -дослідну роботу за шифром ІФ-2023/2 та Договором № ФК/0123 від 02.01.2023 – № держреєстрації 0123 U 101214. Розділ 2, Дод. А.
21. Г. М. Веремійченко, О. М. Габович, В. Ф. Семенюк, Н. І Семенюк, Спосіб формування систем багатошарових покриттів з плазми геліконного розряду. // Патент України на корисну модель UA 149693 від 19.06.2024. Заявка у 2021

02658 – дата подання 20.05.2021 – дата набрання чинності 01.12.2021 – дата публікації 01.12.2021, Бюл. № 48.

22. Г. М. Веремійченко, О.М. Габович, М.П. Кругленко, В.Ф. Семенюк, Н.І. Семенюк. Спосіб модифікації внутрішньої поверхні металевих труб в середовищі гібридної плазми. // Патент України на корисну модель UA 156417 U від 19.06.2024. Заявка u 2023 06178 – дата подання 18.12.2023 – дата набрання чинності 20.06.2024 – дата публікації 19.06.2024, Бюл. № 25.
23. Г.М. Веремійченко, О.М. Габович, М.П. Кругленко, В.Ф. Семенюк, Н.І. Семенюк. Спосіб текстурування поверхні кремнію фотовольтаїчних елементів в гібридній плазмі. // Патент України на корисну модель UA 160554 від 17.09.2025, Заявка u 2024 – дата подання 17.12.2024 – дата набрання чинності 18.09.2025 – дата публікації 17.09.2025, Бюл. № 38.
24. Н.І. Семенюк та інші за списком. Ієрархічне нанорозмірне плазмове текстурування кремнієвих пластин для сонячної енергетики майбутнього, Київ. // Звіт про науково-дослідну роботу за темою № РН/29-2023 с. 152 – 2024 – № держреєстрації 0123U102785, Розділи 5, 6.

ABSTRACT

Semeniuk N.I. “Controlling of Morphology and Physical-Mechanical Properties of the Surface of Solids under the Action of Dense Low-Energy Ion-Plasma Flows”. Qualifying scientific paper printed in the form of a manuscript.

Dissertation for the degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences in the specialty 01.04.07 – Solid State Physics, G. V. Kurdyumov Institute of Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2026.

The dissertation is devoted to the study of the processes of formation of hierarchical submicron structures with nanoscale relief on the surface of solids for targeted control of the physical-mechanical properties of the surface.

Modification of the surface to the desired state is carried out under the action of dense low-energy ion-plasma flows that interact with monolayers of the surface of the solid. Ion-plasma surface engineering is a promising means of providing the surface of a solid with unique properties, which contributes to progress in such modern technological branches of production as photovoltaics, the production of lithium-ion batteries with a high specific capacity, in hydrogen energy, and the production of products that must operate in extreme conditions. The processes developed and studied in the dissertation have advantages because they are environmentally friendly, demonstrate high productivity and are energy-efficient, because they work only with the surface, and not with the volume of the material.

The dissertation consists of four sections.

The first section contains a review of literature sources related to the current state of the issue. Micro- and nanoscale structures on solid surfaces can be created using concentrated flows, most often ion beams or laser irradiation were used for this. Samples of crystalline or amorphous semiconductors and metals were irradiated. Modified surfaces are used in photovoltaics, electronics, optics, tribology, production of self-cleaning (e.g., super-hydrophobic) materials, products that must work in extreme conditions, and in biomedicine. The applied methods affected both the surface and the near-surface layer of the bulk material, which determined the excess

energy consumption compared to the necessary costs for modifying the surface directly, without affecting the volume of the solid.

The second section includes the results of the study of mechanisms for transferring energy from an external source to the plasma in order to create dense low-energy ion-plasma flows that provide modification of the surface of a solid without affecting the volume. This applies to both the acceleration of ions in the near-electrode layer of an RF discharge in a magnetic field and the plasma-wave mechanism of energy transfer to the plasma flow with an expansion of the energy range due to the expansion of the frequency spectrum of the intrinsic plasma waves.

The interaction of the electromagnetic field with an inhomogeneous plasma causes a number of nonlinear effects, among which the transformation of electromagnetic waves into potential waves, the generation of harmonics of a high-frequency (HF) field, the generation of accelerated electron flows, and the processes of merging of electromagnetic waves that are absent in a homogeneous plasma are of practical importance. In the presence of a region of strongly inhomogeneous plasma, when the wavelength λ is much larger than the characteristic size of the inhomogeneity a , the dependence of the wave field on the coordinate becomes significantly inharmonic. If in the region of inhomogeneity there are points of plasma resonance, where an external electromagnetic wave induces resonant oscillations of free electrons in nanomaterial. And, in this state the system absorbs energy, and the resonance point is the frequency at which this effect is most pronounced, when the frequency of the external electromagnetic field coincides with the resonant frequency of electron oscillations in the nanoparticle. Then, the effect of harmonic generation increases, as the amplitude of the waves increases. The generation of the second harmonic of a p-polarized wave from the region of strongly inhomogeneous plasma $0 < x < a$, where plasma resonance points at the frequencies of the first and second harmonics for different plasma density profiles, is investigated. The coefficient of energy transformation into the second harmonic is obtained under the condition that the plasma density n increases monotonically or changes non-monotonically.

The investigated nonlinear effects in the inhomogeneous plasma layer near the limiting surface are associated with the transformation of electromagnetic waves and the generation of the second harmonic of the high frequency (HF) field, what expand the energy spectrum of captured electrons and spread of energy spectra of ion-plasma flows in the direction along the surface. Taking into account these results ensures the optimization of the processes of energy transfer of the external RF field to the plasma.

The third section is devoted to the theoretical aspect of the formation of ordered hierarchical structures on the surface of a solid with different electrical conductivity (dielectrics, semiconductors, metals).

The presence of a powerful ion-plasma source made it possible to use a new mode of surface treatment with a high-density ion current, which will provide a higher sputtering intensity than in conventional modes with low fluencies. In this case, the energy of a separate elementary act, since a mode with a relatively low ion energy of tens to hundreds of eV is chosen, remains the same as in conventional sputtering with the ejection of a single ion. However, the cumulative effect of the “heavy rain” of ions should weaken the upper layers of the solid target, causing a rapid ejection of material. The essence of the collective action, called the trampoline effect, is that during the pulse acting on the surface, thermal relaxation does not have time to remove the energy released in small volumes. The effect of trampoline sputtering by plasma-ion flows is associated with the weakening of the bond between many atoms in several surface layers, which is accompanied by an avalanche-like decrease in the surface cohesion energy. The deflection of layers with weakened bonds into the bulk of the material causes their subsequent ejection by the lower layers compressed by additional pressure. The efficiency of trampoline sputtering is much higher than that of cascade sputtering, precisely because a large number of atoms in the form of clusters participate in each individual act of emission.

Modification of the surface of a solid body due to the action of ion-plasma flows during trampoline sputtering has made it possible to create under control the surface structures from nanoscale to submicron scales, which provides an influence on the materials properties at the different levels of roughness. The theoretical studies

performed confirm the possibility of the existence of a fifth state of matter, a quasi-fluid, in the well-known chain: solid, liquid, gas, plasma, predicted by the genius of Michael Faraday. Previously, this was proven for water and some other substances under the thermodynamic equilibrium regime. In this work, the quasi-fluid state of the layers on the surface of a solid is non-equilibrium and is formed as a result of the impact of dense low-energy ion-plasma flows on the surface. The solidified quasi-fluid structure is observed *a posteriori* in an electron microscope.

The fourth section describes the results of the influence of the applied methods, namely, irradiation of the solid surface on changes in the surface morphology and physical-mechanical properties of the modified solid surface. For modified surfaces, super strong adhesion of materials with excellent physical properties (between the coating and the base) is achieved, the composition of the multicomponent target - the source of the coating material is reproduced in the coating. Because of the nanocluster transfer of the target material to the base, a high rate of coating formation and its high density achieved.

Modification of the solid surface under the action of ion-plasma flows under the trampoline sputtering mode allowed for the controlled creation of surface structures with a hierarchy from nanoscale to submicron scales, which affects the properties of materials because of simultaneous structuring of the surface to different levels of roughness. The possibility of creating highly adhesive functional coatings with the preservation of the composition and properties of multicomponent consumables in thick films was shown. In addition, the speed of the formation processes of functional coatings increases significantly, by orders of magnitude. This opens up the prospect of industrial large-scale use of trampoline surface modification technologies to create coatings with specified properties.

Experimental confirmation of the existence of a quasi-liquid (pre-melted) state of matter, regardless of the type of solid (metal, semiconductor, or dielectric), was achieved by using plasma-forming gases with high ionization potentials in ion-plasma flows with ion current densities of more than ten mA/cm² and energies of tens to hundreds of eV. This allowed concentrating the potential and kinetic energy of ion-

plasma flows in near-surface monoatomic layers to observe and investigate a new trampoline mechanism for sputtering solids.

The source of the ion-plasma flow with unique parameters was a resonant helicon discharge, in which the plasma flow was formed due to the plasma-wave acceleration mechanism and additional acceleration of ions in dynamic near-surface layers of inhomogeneous plasma. The results of these studies allowed us to optimize the configuration of the electrode system of the helicon source of the ion-plasma flow to obtain the parameters necessary for the implementation of the trampoline mechanism of sputtering.

For practical applications, the energy characteristics of the ion flows on the target are of great importance, which are significantly determined by the dynamics of inhomogeneous layers near the electrodes on which the processed plates are placed, which is investigated in the work. Numerical calculations of the parameters of the flat near-electrode layer were performed to solve the hydrodynamic equations of electron and ion transport in crossed fields in the case of alternating current near the electrode of a non-emitting HF discharge. In the chosen model, the solutions were determined by the main external parameter - the amplitude of the current in the RF generator circuit. Calculations confirmed the ability of the near-electrode layer to accelerate ions to energies of several tens of eV under the certain plasma parameters and a relatively low ion energy of the order of 1 eV at the boundary of the near-electrode layer.

Trampoline sputtering is realized provided that the ion current density in the plasma flow is not less than 10 mA/cm², and for a threshold specific power of the ion flux from 0.7 to 2 W/cm², depending on the target material. Such parameters of the ion flux ensure its intensive interaction with mono- and diatomic surface layers of the material being sputtered. The high potential energy of ions bombarding the surface (ionization energy) and a rather moderate, but sufficient (existence of a threshold!), their kinetic energy are the determining factors of the new sputtering mechanism. The energy released in the nanoscale layers of the surface creates conditions for weakening surface bonds, for deformation of local areas of the surface and subsequent

(upon relaxation of this deformation) emission of nanoscale clusters of the material. The surface is in a state of pre-melting, which causes the formation of a nanoscale texture. In fact, because of trampoline sputtering, a quasi-liquid state of matter is formed on the surface.

Keywords: trampoline sputtering, solid, surface modification, quasi-fluid, nanoscale structures, submicron structures, ion-plasma flows, wave transformation, near-electrode layers.

List of publications on the topic of the dissertation

Publications in scientific journals of Ukraine and other countries

1. T.A. Davydova, N.I. Chernova (Semeniuk). Generation of the second harmonic of an electromagnetic wave from the plasma resonance region in a highly inhomogeneous plasma. // Ukrainian Physical Journal. – 1976 – Vol. 21, Issue 10, pp. 1658-1665 – ISSN 0503-1265.
2. T.A. Davydova, N.I. Chernova (Semeniuk). Generation of the second harmonic upon incidence of an electromagnetic wave on a hot highly inhomogeneous plasma. // Ukrainian Physical Journal. – 1981 – Vol. 26, Issue 3, pp. 388-393 – ISSN 0503-1265.
3. A.A. Gurin, I.I. Pasechnik, V.F. Semeniuk, N.I. Chernova (Semeniuk), V.V. Yagola. On the influence of the near-electrode layer of an RF discharge in a magnetic field on the energy of ions. // Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki. – 1985 – Vol. 55, Issue 4, pp. 783-786.
4. A.A. Gurin, N.I. Chernova (Semeniuk). Dynamics of the near-electrode layer of an RF discharge in crossed electric and magnetic fields. // Physics of Plasma. – 1985 – Vol. 11, Issue 2, pp. 244-249 – ISSN 0367-2921.

Publications in peer-reviewed journals indexed in Scopus/Web of Science

5. Alexander M. Gabovich, Valerii F. Semeniuk, Nadiia I. Semeniuk. New collective trampoline mechanism of accelerated ion-plasma sputtering // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2019 – Vol. 18, pp. 185201-185215 – doi: 10.1088/1361-6463/ab05a1 – ISSN 0022-3727 – Q1.

6. A.M. Gabovich, O.Yo. Gudymenko, V.P. Kladko, P.M. Lytvyn, Iu.M. Nasieka, B.M. Romaniuk, V.F. Semeniuk, N.I. Semeniuk, V.V. Strelchuk, V. I. Styopkin, and V.M. Tkach. Nano-sized Structure Formation by Trampoline Ion-Plasma Sputtering, // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. – 2020 – Vol. 18, Issue 2, pp. 357-372 – ISSN 1815-5230 – Q3.
7. Alexander M Gabovich; Valerii F Semeniuk; Nadiia I Semeniuk. Effect of trampoline sputtering on surface morphology and coatings properties, // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2021 – Vol. 25, pp. 255301-255314 – doi: 10.1088/1361-6463/abf0ee – ISSN 0022-3727 – Q1.
8. Vyacheslav N. Gorshkov, Mykola O. Stretovych, Valerii F. Semeniuk, Mikhail P. Kruglenko, Nadiia I. Semeniuk, Victor I. Styopkin, Alexander M. Gabovich, Gernot K. Boiger. Hierarchical Structuring of Black Silicon Wafers by Ion-Flow-Stimulated Roughening Transition: Fundamentals and Applications for Photovoltaics. // *Nanomaterials* – 2023 – Vol.19, pp. 2715-2738 – doi:10.3390/nano13192715 – ISSN 2079-4991 – Q1.
9. Alexander M. Gabovich, Vitaliy P. Kostylyov, Mykhailo P. Kruglenko, Valerii F. Semeniuk, Nadiia I. Semeniuk, Sergei I. Sidorenko, Victor I. Styopkin, Alexander I. Voitenko, and Svitlana M. Voloshko. Black silicon: formation in the trampoline mode of ion flow, surface properties, and performance perspectives. // *Low Temperature Physics*. – 2025 - Vol. 51, Issue 1, pp. 533-542 – doi:10.1063/10.0036443 – ISSN 1063-777X – Q3.
10. Valerii F. Semeniuk, Alexander M. Gabovich, Vyacheslav N. Gorshkov, Mykhailo P. Kruhlenko, Oleksandr V. Kurochkin, Vassili G. Nazarenko, Nadiia I. Semeniuk, Mykola O. Stretovych, Victor I. Styopkin, and Alexander I. Voitenko. Self-ordering of metallic surfaces in the trampoline-structuring regime. // *Journal of Applied Physics*. – 2025 – Vol. 138, pp. 135301(1)-135301(20) – doi: 10.1063/5.0295415 – ISSN 0021-8979 – Q2.

Works of an approbatory nature

11. A. A. Guryn, V. P. Katyukha, N. I. Chernova (Semeniuk). Oscillatory properties of the near-electrode region of the HF discharge in the magnetic field. // Abstracts of reports of the IV All-Union Conference "Interaction of electromagnetic radiation with plasma", Tashkent - 1985 - p. 225-228.
12. A.A. Guryn, N.I. Chernova (Semeniuk). Numerical modeling of the multicomponent plasma processes of an HF glow discharge. // Republican scientific and technical conference "Experimental studies and mathematical models of physical and chemical processes in solid environments", Kyiv – May 29-June 1, 1985.
13. A.A. Hurin, N.I. Semeniuk. Modeling of processes in an HF magnetron discharge - a source of multicomponent plasma. // IV All-Union Conference "Mathematical Modeling of Physical Processes in Semiconductors and Semiconductor Devices". Tuapse – May 14-18, 1990.
14. V. Semeniuk, M. Drobkov, Yu. Naseka, N. Semeniuk, V. Strelchuk. Deposition of Carbon Structures Composites in Helicon-Arc Plasma System. // IX International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC 2015), Shizuoka GRANSHP, Japan – May 24-28, 2015.
15. Oleksandr M. Gabovich, Valeriy F. Semenyuk, Nadiya I. Semenyuk. New Physical Effect - Collective Trampoline Mechanism of Accelerated Ion-Plasma Sputtering. // Ukrainian Conference on Plasma Physics and Controlled Thermonuclear Fusion, Kyiv, Ukraine – December 11-12, 2019 – p. 23.
16. A.M. Gabovich, O.Yo. Gudymenko, V.P. Kladko, P.M. Lytvyn, Iu. M. Nasieka , B. M. Romaniuk , V. F. Semeniuk , N. I. Semeniuk , V. V. Strelchuk , V. I. Styopkin, and V.M. Tkach. Nano-sized structure formation by trampoline ion-plasma sputtering. // VI Scientific Conference "Nano-sized Systems: Structure, Properties, Technologies" (NANSIS 2019), Kyiv, Ukraine – December 4-6, 2019 – p. 39.
17. A.M. Gabovich, V.F. Semeniuk, N.I. Semeniuk New phenomenon: collective trampoline mechanism of accelerated ion-plasma sputtering. // International

Conference of Young Scientists and Post-Graduates of Institute of Electron Physics, National Academy of Science of Ukraine, Uzhhorod – 21-24 May 2019 – pp. 144-147.

18. Gabovych O.M., Semenyuk V.F., Semenyuk N.I.. Surface modification of black silicon wafers for photovoltaics by trampoline sputtering. // VI International Scientific and Practical Conference “Semiconductor Materials, Information Technologies and Photovoltaics”. Ministry of Education and Science of Ukraine, Kremenchuk National University, Kremenchuk – May 14-16, 2020 – p. 53-54.

Additional publications on the topic of the dissertation

19. N.I. Semeniuk et al. by list. Experimental study of the mechanisms of nonlinear interaction of waves with waves and charged particles in non-equilibrium inhomogeneous plasma. // Scientific and technical report, Kyiv – 1985 – State reg. No. 81044514, Ch. 4.5.
20. N.I. Semenyuk and others on the list. Development and research of ion-plasma processes for the formation of functionally stable coatings // Report on scientific and research work under the code IF-2023/2 and Agreement No. FK/0123 dated 02.01.2023 – 2023 – State Registration No. 0123 U 101214. Section 2, Appendix A.
21. Г. М. Веремійченко, О. М. Габович, В. Ф. Семенюк, Н. І Семенюк, Спосіб формування систем багатошарових покриттів з плазми геліконного розряду. // Патент України на корисну модель UA 149693 від 19.06.2024. Заявка у 2021 02658 – дата подання 20.05.2021 – дата набрання чинності 01.12.2021 – дата публікації 01.12.2021, Бюл. № 48.
22. G.M. Veremiychenko, O.M. Gabovich, M.P. Kruglenko, V.F. Semeniuk, N.I. Semeniuk. Method of modifying the inner surface of metal pipes in a hybrid plasma environment. // Patent of Ukraine for utility model UA 156417 U dated 19.06.2024. Application u 2023 06178 – filing date 18.12.2023 – effective date 20.06.2024 – publication date 19.06.2024, Bull. No. 25.
23. G.M. Veremiychenko, O.M. Gabovych, M.P. Kruglenko, V.F. Semeniuk, N.I. Semeniuk. Method of texturing the surface of silicon photovoltaic elements in

hybrid plasma. // Patent of Ukraine for utility model UA 160554 dated 17.09.2025, Application u 2024 – filing date 17.12.2024 – effective date 18.09.2025 – publication date 17.09.2025, Bull. No. 38.

24. N.I. Semeniuk and others on the list. Hierarchical nanoscale plasma texturing of silicon wafers for solar energy of the future, Kyiv. // Report on scientific research work on the topic No. PH/29-2023 p. 152 – 2024 – No. State Registration 0123U102785, Sections 5, 6.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	23
ВСТУП.....	25
1 СТАН ТА АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ.....	36
1.1 Огляд літературних джерел.....	36
1.1.1 Введення зовнішньої енергії в плазму.....	36
1.1.2 Дія зовнішнього опромінення на утворення поверхневих структур.....	47
1.2 Висновки до розділу 1.....	52
2 МЕХАНІЗМИ ПЕРЕДАЧІ ЕНЕРГІЇ ЗОВНІШНЬОГО ВЧ ПОЛЯ ПЛАЗМИ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ЩІЛЬНИХ НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОТОКІВ	54
2.1 Передача енергії в плазму шляхом прискорення іонів в приелектродному шарі ВЧ розряду в магнітному полі.....	54
2.2 Плазмово-хвильовий механізм передачі енергії зовнішнього ВЧ поля в плазму.....	63
2.3 Висновки до розділу 2.....	68
3 ФОРМУВАННЯ ВПОРЯДКОВАНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МАТЕРІАЛІВ РІЗНИХ ТИПІВ.....	69
3.1 Експериментальне обладнання.....	69
3.2 Вплив щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків на морфологію поверхні твердого тіла.....	73
3.3 Висновки до розділу 3.....	101
4 УПРАВЛІННЯ МОРФОЛОГІЄЮ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ.....	104
4.1 Формування функціонально стабільних покриттів на поверхні твердого тіла під дією низькоенергетичних іонно-плазмових потоків.....	104
4.2 Висновки до розділу 4	119
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	121
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	125

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

e — заряд електрона;

π — число пі;

h — постійна Планка

$n_{e,i}$ — густина електронів, іонів в плазмі

$m_{e,i}$ — маса електрона, іона;

ε_0 — діелектрична стала;

ω — частота хвилі;

ω_{pe} — характеристична частота власних електростатичних коливань електронної густини в плазмі (ленгмюрівська частота електронів);

ω_{He}, ω_{Hi} — електронна, іонна циклотронні частоти;

ν_{eff} — ефективна частота зіткнень;

ν_i, ν_e — частоти зіткнень іонів та електронів;

ν_T, ν_D, ν_{Ph} — теплова, дрейфова та фазова швидкості;

$k_{||}, k_{\perp}$ - паралельні та перпендикулярні хвильові числа;

λ — довжина хвилі;

D — коефіцієнт дифузії;

W — енергія;

I — струм;

J — густина струму;

E — напруженість електричного поля;

H — напруженість магнітного поля;

B — індукція магнітного поля;

U — потенціал;

ЕРС — електрорушійна сила;

ВЧ — висока частота;

P — потужність;

P_{sh} — питома потужність іонного потоку з геліконного розряду на пластину;

p — тиск;

r_{de} — дебаєвський радіус;

ε — діелектрична проникність;

СЕМ — сканувальний електронний мікроскоп;

ВІМС — мас-спектрометрія вторинних іонів;

КДБ — кремній з дірковою провідністю легований бором;

КЕМ — кремній з електронною провідністю легований миш'яком;

АСМ — атомно-силовий мікроскоп;

PVD (Physical Vapor Deposition) — фізичне осадження з парової фази;

PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) — плазмохімічне осадження з парової фази;

P — навантаження на індентор;

h — глибина вдавлювання індентора в поверхню матеріала;

F — сила;

S — площа;

H — твердість матеріалу;

K — коефіцієнт пластичності;

E — модуль Юнга;

ВСТУП

Актуальність теми. Досягнення сучасної науки та техніки базуються на нових матеріалах, що функціонують в приладах, устаткуванні та побутових речах. Отримання нових матеріалів та їх функціонування значною мірою залежать від взаємодії зовнішнього електромагнітного випромінювання, потоків електронів або іонів із поверхнею металічних, напівпровідникових, діелектричних, полімерних матеріалів. Тому вивчення особливостей та способів модифікації поверхні є важливою задачею для дослідників.

Одним із найбільш практичних методів отримання бажаних фізико-технічних властивостей поверхні є іонно-плазмова інженерія, яка має високу енергетичну ефективність та толерантна до довкілля. Цей метод надає можливість в широкому енергетичному діапазоні керувати процесами взаємодії плазмових потоків з поверхнею на атомно-молекулярному рівні (нано-рівні). Актуальною є задача дослідження процесів створення щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків, які взаємодіють з поверхнею твердого тіла на нано-рівні без збурення його об'єму, що мінімізує енерговитрати.

Вивчення елементарних процесів взаємодії іонно-плазмових потоків з конденсованими фазами речовини на нанорозмірному рівні є актуальним як для фундаментальної науки, так і для технологічних застосувань.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася:

- завершальна робота над дисертацією – у відділі теорії металічного стану Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України в рамках відомчої тематики «Самоорганізація структури, електронна будова та фізичні властивості новітніх металовмісних матеріалів» (державний реєстраційний номер 0122U002396, 2022-2026);
- у відділі фізики кристалів Інституту фізики НАН України – проєкт ІФ-2023/2 за Цільовою науково-технічною програмою досліджень НАН України на 2020-2024

роки та проекти РН/29-2023 та РН//44-2024, які фінансувалися за кошти спеціального фонду, отримані за рахунок зовнішнього інструменту допомоги Європейського Союзу для виконання зобов'язань України у Рамковій програмі Європейського Союзу з наукових досліджень та інновацій «Горизонт 2020»;

- у Науково-інвестиційному підприємстві ТОВ «ГРЕСЕМ ІНОВЕЙШН» в рамках інвестиційних програм підприємства «Кремній-композитні аноди літій-іонних батарей з високою питомою ємністю, 2013-2017 роки», «Іонна-плазмова технологія чорного кремнію для фотовольтаїчних елементів, 2017-2019 роки». Результати увійшли в роботу «Фізико-технічні засади створення керованих нано-і мікроструктур на поверхні твердих тіл», за яку в 2021 році здобувачці в складі колективу авторів була присуджена Національна премія України імені Бориса Патона.

- у відділі теорії плазми Інституту ядерних досліджень НАН України в якості аспірантки за темою «Нелінійні хвильові взаємодії в плазмі».

Мета і завдання досліджень: Мета роботи – встановити ефективні методи створення ієрархічних субмікронних структур з нанорозмірним рельєфом для отримання високих експлуатаційних властивостей поверхонь твердого тіла.

Для досягнення визначеної мети вирішувались наступні задачі:

- дослідити процеси прискорення іонно-плазмових потоків в приелектродних шарах неоднорідної плазми;
- вивчити механізми створення на поверхні твердого тіла ієрархічних двомасштабних структур з нанорозмірною складовою;
- визначити вплив мікроскопічних параметрів поверхневих структур на фізико-механічні характеристики модифікованої поверхні твердого тіла під дією низькоенергетичних щільних іонно-плазмових потоків.

Об'єкт дослідження: Об'єктом дослідження є механізми введення енергії зовнішнього ВЧ поля для створення джерела щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків та процеси модифікації поверхні твердого тіла під дією зазначених потоків.

Предмет дослідження: механізми прискорення іонно-плазмових потоків в приелектродних шарах неоднорідної плазми, фізичні процеси модифікації поверхні твердого тіла із створенням ієрархічних поверхневих структур, зв'язок між мікроскопічними характеристиками та фізико-технічними специфікаціями модифікованих поверхонь твердого тіла.

Методи наукового дослідження: вивчення і аналіз наукової та технічної літератури за тематикою досліджень; аналітичні розрахунки та чисельне моделювання; аналіз структури і властивостей модифікованої поверхні методами скануючої електронної мікроскопії з додатковим енергодисперсійним аналізом, атомно-силової мікроскопії, мас-спектрометрії вторинних іонів, склерометрії та безконтактної оптичної профілометрії.

Наукова новизна отриманих результатів, що виносяться на захист:

1. Вперше досліджено генерацію гармонік власних плазмових хвиль на неоднорідностях плазми для збагачення енергетичного спектру іонів в плазмовому потоці та вплив на перенос енергії в плазмове середовище на межі плазми з обмежувачими поверхнями. Визначено просторові зони поглинання енергії, коефіцієнт трансформації хвиль в неоднорідній плазмі та вивчені механізми передачі енергії зовнішнього ВЧ поля в плазму, застосовані для реалізації плазмово-хвильового механізму прискорення іонно-плазмового потоку та наступної передачі енергії із зони генерації до поверхні твердого тіла.

2. Вперше досліджено динаміку приелектродних шарів ВЧ розряду в схрещених електричному та магнітних полях та визначено роль хвильових ефектів та стаціонарних полів в енергетичних характеристиках потоків заряджених частинок в плазмових утвореннях. Підтверджено здатність приелектродного шару прискорювати іони до енергій, які значно перевищують теплову енергію іонів плазми. Показано можливість зміни полярності стаціонарного потенціалу ВЧ електроду несиметричного розряду. Виявлено спадаючу залежність коефіцієнта дифузії електронів і початкової швидкості іонів від напруженості магнітного поля на межі приелектродного шару, що приводить до результуючого зменшення енергії іонів зі збільшенням

магнітного поля.

3. Вперше встановлено активну роль переосадження іонізованих в приповерхневому шарі та розпилених з поверхні частинок в нарощуванні ієрархічних поверхневих структур внаслідок переважної концентрації частинок в зонах високих величин неоднорідного електричного поля.

4. Вперше спостережено та досліджено новий режим розпилення поверхні твердого тіла під дією щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків, який отримав назву «батутний ефект», який забезпечує створення функціонально стабільних покриттів з високими фізичними характеристиками. В дисертації знайдений ефект батутного розпилення інтерпретується як прояв переходу поверхневих шарів в квазірідинний стан та зміни електронних станів на поверхневих структурних утвореннях під дією щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків на поверхню твердого тіла без збурення об'єму матеріалу.

Практичне значення отриманих результатів: Застосування батутного режиму надало можливість модифікувати поверхню твердого тіла з утворенням нанорозмірних структур на субмікронному рельєфі та сформувати на ній покриття з адгезією, щільністю та високими трибологічними характеристиками. Формування покриттів з використанням батутного режиму розпилення, зважаючи на високу ефективність, енергетичну ощадливість та екологічну чистоту технологічних процесів, пропонується застосовувати в технології «чорного кремнію» для фотовольтаїчних елементів, для створення кремній композитних анодів для літій іонних акумуляторів з високими питомими характеристиками, створенні функціонально стабільних покриттів на внутрішній поверхні просторово-обмежених конфігурацій з великим аспектним відношенням довжини до діаметру тощо. Батутний режим розпилення застосовувався для формування покриттів з підвищеними фізичними властивостями при виконанні спільних інноваційних проєктів Інституту фізики НАН України з Інститутом фізики напівпровідників імені В.Є.Лашкарьова НАН України та Національним технічним університетом України «Київський

політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», що фінансувалися Міністерством освіти і науки України та Національною академією наук України. Отримані знання сприяють створенню новітніх високоефективних технологій іонно-плазмової інженерії поверхні для отримання функціонально стабільних покриттів з високими фізичними та експлуатаційними характеристиками.

Особистий внесок здобувача. Здобувачка виконувала аналітичні дослідження генерації гармонік в неоднорідній плазмі, чисельне моделювання процесів в приелектродних шарах неоднорідної плазми, комп'ютерні розрахунки структури магнітних полів геліконного іонно-плазмового джерела, займалася підбором літератури за темами публікацій, готувала тези та робила доповіді на конференціях, приймала активну участь в аналізі, систематизації та узагальненні всіх отриманих результатів та написанні публікацій.

Дисертантка висловлює щиру подяку за допомогу при проведенні спільних досліджень науковому керівнику Габовичу О.М., Давидовій Т.А. за керівництво аспірантурою, Гуріну А.А. за плідну співпрацю та співробітникам відділу теорії металічного стану та відділу напівпровідникової електроніки Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, відділу фізики кристалів Інституту фізики НАН України, Центру колективного користування приладами «Діагностика напівпровідникових матеріалів, структур та приладних систем» та відділу іонно-променевої інженерії і структурного аналізу Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, лабораторії наноструктурних кристалофізичних досліджень та спектрального аналізу Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень були представлені та обговорювались на 8 вітчизняних та міжнародних конференціях:

- IV Всесоюзная конференция "Взаимодействие электромагнитных излучений с плазмой", Ташкент. – 1985;
- Республиканская научно-техническая конференция «Экспериментальные исследования и математические модели физико-химических процессов в сплошных средах», Киев. – 29 мая - 01 июня 1985 года;
- IV Всесоюзное совещание «Математическое моделирование физических процессов в полупроводниках и полупроводниковых приборах», Туапсе. – 14 - 18 мая 1990 года;
- IX International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC 2015), Shizuoka GRANSHIP, Japan. – 24 - 28 May 2015;
- Українська конференція з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу, Київ, Україна. – 11 - 12 грудня 2019 року.;
- VI Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (НАНСИС 2019), Київ, Україна. – 4 - 6 грудня 2019 року;
- International Conference of Young Scientists and Post-Graduates of Institute of Electron Physics, National Academy of Science of Ukraine, Uzhhorod – 21 - 24 May 2019;
- VI Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка». Міністерство освіти і науки України, Кременчуцький національний університет, Кременчук, Україна. – 14 -16 травня 2020 року.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 10 статей, в тому числі 4 статті в наукових фахових виданнях України, 6 статей в наукових фахових виданнях інших держав; 6 статей проіндексовані у Scopus/Web of Science, в тому числі: Q1 - три, Q2 - одна, Q3 - дві; 8 тез у збірниках наукових конференцій; 6 додаткових публікацій, в тому числі, 3 науково-технічні звіти та 3 патенти України на корисні моделі.

Структура та об'єм роботи. Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, переліку

використаних джерел, що містить 243 посилання. Загальний об'єм дисертаційної роботи 156 сторінок, робота містить 44 рисунка, 4 таблиці.

Перший розділ містить огляд літературних джерел, що стосуються сучасного стану питання. Мікро- та нанорозмірні структури на твердих поверхнях можна створювати за допомогою сконцентрованих потоків. Найчастіше для цього використовувались іонні пучки або лазерне опромінення. Підлягали опроміненню зразки з кристалічних або аморфних напівпровідників та металів. Модифіковані таким чином поверхні використовуються в фотовольтаїці, електроніці, оптиці, трибології, виробництві самоочисних (наприклад, супер-гідрофобних) матеріалів, виробів, що мають працювати в екстремальних умовах, та в біомедицині. Застосовані методи здійснювали вплив як на поверхню, так і на більш глибокі шари об'ємного матеріалу, що визначало надлишкові затрати енергії в порівнянні з необхідними витратами на модифікацію безпосередньо працюючої поверхні, не зачіпаючи об'єму твердого тіла.

Другий розділ включає результати дослідження механізмів передачі енергії від зовнішнього джерела в плазму з метою створення щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків, які забезпечують модифікацію поверхні твердого тіла без впливу на об'єм. Це стосується як прискорення іонів в приелектродному шарі ВЧ розряду в магнітному полі, так і плазмово-хвильового механізму передачі енергії в плазмовий потік з розширенням діапазону енергій внаслідок розширення частотного спектру власних плазмових хвиль.

Взаємодія електромагнітного поля з неоднорідною плазмою приводить до низки нелінійних ефектів, серед яких практичне значення мають трансформація електромагнітних хвиль в потенційні, генерація гармонік ВЧ поля, генерація потоків прискорених електронів та процеси злиття електромагнітних хвиль, які відсутні в однорідній плазмі. За наявності області сильно неоднорідної плазми, коли довжина хвилі λ набагато більше характерного розміру неоднорідності a , залежність поля хвилі від координати стає суттєво негармонічною. Якщо в

області неоднорідності існують точки плазмового резонансу, де зовнішня електромагнітна хвиля викликає резонансні коливання вільних електронів у наноматеріалах, то в цьому стані система поглинає енергію, і точка резонансу - це частота, при якій цей ефект проявляється найбільше. Тоді частота зовнішнього електромагнітного поля збігається з резонансною частотою коливань електронів у наночастинці, а ефект генерації гармонік зростає, оскільки збільшується амплітуда хвиль. Була досліджена генерація другої гармоніки p -поляризованої хвилі з області сильно неоднорідної плазми $0 < x < a$, де мають місце точки плазмового резонансу на частотах першої та другої гармонік для різних профілів густини плазми. Отримано коефіцієнт трансформації енергії в другу гармоніку за умов, коли густина плазми n зростає монотонно або змінюється немонотонно.

Досліджені нелінійні ефекти в шарі неоднорідної плазми поблизу обмежуючої поверхні, пов'язані з трансформацією електромагнітних хвиль і генерацією другої гармоніки ВЧ поля, розширюють спектр енергій захоплених електронів та розкид енергетичних характеристик іонно-плазмових потоків в напрямку вздовж поверхні. Врахування цих результатів забезпечує оптимізацію процесів передачі енергії зовнішнього ВЧ поля плазмі.

Третій розділ присвячено фізичному аспекту формування впорядкованих ієрархічних структур на поверхні твердого тіла з різною електропровідністю (діелектрики, напівпровідники, метали).

Наявність потужного іонно-плазмового джерела надала можливість використати новий режим обробки поверхні іонним струмом високої густини, котрий забезпечить вищу інтенсивність розпилення, ніж у звичайних режимах із низькими густинами струмів. При цьому енергія окремого елементарного акту, оскільки вибирається режим із відносно малою енергією іонів у десятки-сотні електронвольт, залишається такою, як у звичайному розпиленні з вибиванням одного іона. Проте, сукупна дія «рясного дощу» іонів має послабити верхні шари твердотільної мішені, викликаючи швидкий викид матеріалу. Сутність колективної дії полягає в тому, що під час імпульсу, який діє на поверхню,

теплова релаксація не встигає відвести енергію, що виділяється в малих об'ємах. Ефект колективного батутного розпилення плазмово-іонними потоками пов'язаний із послабленням зв'язку між багатьма атомами в декількох поверхневих шарах, що супроводжується лавино-подібним зменшенням поверхневої енергії когезії. Відхилення шарів з послабленими зв'язками в об'єм матеріалу викликає їхній наступний викид стиснутими додатковим тиском нижніми шарами. Ефективність батутного розпилення набагато вища, ніж у каскадного, саме тому, що в кожному окремому акті викиду бере участь велика кількість атомів у вигляді кластерів. Модифікація поверхні твердого тіла за рахунок дії іонно-плазмових потоків при батутному розпиленні дозволила керовано створювати поверхневі структури від нанорозмірного до субмікронного масштабів, що забезпечує вплив на властивості матеріалів на різних рівнях шорсткості. Виконані дослідження підтверджують передбачену генієм Майкла Фарадея можливість існування п'ятого стану речовини – квазірідини в відомому ланцюгу: тверде тіло, рідина, газ, плазма. Раніше це було доведено для води та деяких інших речовин у режимі термодинамічної рівноваги. В дисертації знайдений ефект батутного розпилення інтерпретується як прояв переходу поверхневих шарів в квазірідинний стан та зміни електронних станів на поверхневих структурних утвореннях під дією щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків на поверхню твердого тіла без збурення об'єму матеріалу.

Експериментально ознаки батутного ефекту у взаємодії іонно-плазмового потоку з поверхнею твердого тіла проявляються у зміні спектру світіння плазми, в якому з'являються лінії збуджених атомів матеріалу мішені. Батутний режим досягається незалежно від типу твердого тіла (метал, напівпровідник чи діелектрик) під дією іонно-плазмових потоків плазмо-утворюючих газів із високими потенціалами іонізації, що мають густини іонного струму більше 10 мА/см² з енергією в десятки – сотні електронвольт, що дозволяє сконцентрувати потенційну та кінетичну енергію іонно-плазмових потоків в приповерхневих

моноатомних шарах та спостерігати й дослідити новий колективний батутний режим розпилення твердих тіл.

Джерелом іонно-плазмового потоку з унікальними параметрами був резонансний геліконний розряд, в якому плазмовий потік формувався за рахунок плазмово-хвильового механізму прискорення та додаткового прискорення іонів в динамічних приповерхневих шарах неоднорідної плазми. Результати цих досліджень дозволили оптимізувати конфігурацію електродної системи геліконного джерела іонно-плазмового потоку для отримання параметрів, потрібних для реалізації батутного механізму розпилення.

Для практичних застосувань важливе значення мають енергетичні характеристики іонних потоків на мішені, які суттєво визначаються динамікою неоднорідних шарів поблизу електродів, на яких розміщуються оброблювані пластини, що досліджено в роботі. Були виконані числові розрахунки параметрів плаского приелектродного шару для розв'язку гідродинамічних рівнянь переносу електронів та іонів в схрещених полях у випадку змінного струму поблизу електроду ВЧ розряду, що не емітує. В обраній моделі розв'язки визначались основним зовнішнім параметром – амплітудою струму в колі ВЧ генератора. Розрахунки підтвердили здатність приелектродного шару прискорювати іони до енергій у декілька десятків еВ для певних параметрів плазми та відносно низької енергії іонів порядку 1 еВ на межі приелектродного шару.

Батутне розпилення реалізується за умови, що густина іонного струму в потоці плазми не менша, ніж 10 мА/см^2 , та для порогової питомої потужності іонного потоку від $0,7 \text{ Вт/см}^2$ до 2 Вт/см^2 , в залежності від матеріалу мішені. Такі параметри іонного потоку забезпечують його інтенсивну взаємодію з одно-двохатомними поверхневими шарами матеріалу, який розпилюється. Висока величина потенційної енергії іонів, що бомбардують поверхню (енергії іонізації), та доволі помірна, але достатня (існування порогу!), їхня кінетична енергія є визначальними факторами нового механізму розпилення. Енергія, яка виділяється в нанорозмірних шарах поверхні, створює умови для послаблення

поверхневих зв'язків, для деформації локальних областей поверхні та наступного (при релаксації цієї деформації) викиду нанорозмірних кластерів матеріалу. Поверхня знаходиться в стані передплавлення, що викликає утворення нанорозмірної текстури. Фактично, в результаті батутного розпилення на поверхні утворюється поверхневий квазірідинний стан твердого тіла.

Четвертий розділ описує результати впливу застосованих методів, а саме, опромінення поверхні твердого тіла на зміни морфології поверхні та фізико-механічних властивостей модифікованої поверхні твердого тіла. Для модифікованих поверхонь досягається міцна щільність контакту покриття до матеріалу в разі їх відмінних фізичних властивостей (адгезія між покриттям та основою), в покритті відтворюється склад багатокomпонентної мішені - джерела матеріалу покриття. Внаслідок нанокластерного переносу матеріалу мішені на основу досягається висока швидкість формування покриття та його висока щільність.

Модифікація поверхні твердого тіла під дією іонно-плазмових потоків в режимі батутного розпилення дозволила керовано створювати поверхневі структури з ієрархією від нанорозмірного до субмікронного масштабів, що впливає на властивості матеріалів як результат одночасного структурування поверхні до різних ступенів шорсткості. Показана можливість створювати високоадгезивні функціональні покриття зі збереженням у товстих плівках складу та властивостей багатокomпонентних витратних матеріалів. Також суттєво, на порядки, підвищується швидкість процесів формування функціональних покриттів. Це відкриває перспективу промислового широкомасштабного використання технологій батутної модифікації поверхонь для формування покриттів з заданими властивостями.

1 СТАН ТА АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ

1.1 Огляд літературних джерел

1.1.1. Введення енергії в плазму

Для безлічі практичних застосувань, пов'язаних з використанням конструкційних матеріалів, потрібна модифікація їхньої поверхні для надання потрібних фізико-технічних характеристик виробу [1 – 12], тому вирішення технологічних проблем зміни властивостей поверхні є актуальною проблемою.

Модифікацію поверхні твердого тіла найбільш ефективно можна створювати за допомогою потоків заряджених частинок (найчастіше це іонні пучки) [13 – 20]. Опромінювані поверхні включають, зокрема, кристалічні або аморфні напівпровідники [21, 22 – 25] та метали [26 – 28]. Модифіковані поверхні застосовуються у фотовольтаїці [29 – 33], електроніці [7, 34, 35], оптиці [36 – 38], трибології [39 – 41], виробництві самоочисних (наприклад, супергідрофобних) матеріалів [42 – 46] та в біомедицині [47, 48].

Науковий інтерес до взаємодії електрично заряджених частинок (електронів, протонів, α -частинок та інших) з твердим тілом виник ще на початку 20-го століття [49 – 55], тому що результатом цієї взаємодії була зміна властивостей поверхневої та об'ємної структури твердого тіла. Дослідження привели до відкриття атомної структури лордом Резерфордом [56].

Фундаментальні фізичні процеси зміни властивостей конденсованого середовища при взаємодії з ним заряджених частинок дуже різноманітні, оскільки основна кулонівська взаємодія суттєво змінюється всередині конденсованих середовищ внаслідок екранування [57 – 61]. Дослідження складних процесів, які виникають після падіння на поверхню та проникнення в об'єм цільового середовища первинних високоенергетичних заряджених частинок, які, зазвичай, мають енергію вище когезійної енергії на один атом, продовжуються і сьогодні, бо повного розуміння багатого спектру явищ, що спостерігаються, ще не досягнуто, незважаючи на десятиліття наукової уваги до цих процесів [20, 62 – 72].

Важливим, з точки зору практичних застосувань, наприклад, є розуміння фізичних явищ розповсюдження іонів з іонного потоку в твердому тілі, які спричиняють пошкодження стінок ядерного реактора [73] або впливають на склад ядерних відходів [74, 75]. Діапазон кінетичної енергії іонів робочих пучків дуже широкий, а саме, від кількох KeV до сотень MeV [17, 20, 80, 82]. Первинні іони з великими енергіями збуджують електронні підсистеми, частково іонізують атоми твердого середовища [76, 77] та приводять до каскадних бінарних процесів вибивання [66, 81, 77 – 79].

Останні створюють пари між-вузлових вакансій Френкеля [81], більшість з яких швидко рекомбінують одна з одною та передають свою надлишкову енергію фононам, тобто нагрівають тверде тіло [83 – 85]. В якості додаткових механізмів опромінення були запропоновані альтернативні варіанти вибуху, а саме теплові [62, 64, 79, 86, 87] та іонно-вибухові піки [65, 88 – 92].

У моделі теплового піку додаткова надана енергія вивільняється в невеликій зоні та повинна супроводжуватися кількома піками зміщення навколо цієї зони [62, 63, 93]. Ця зона може розплавитися і в ній після випадкових нерівноважних процесів може утворитися нова кристалічна ґратка або аморфний кластер [94, 95] а новостворена структура ґратки не обов'язково така, як початкова.

За іонного вибуху в певній багато-частковій зоні майже всі атоми іонізуються опроміненням іонного потоку, а електростатичне відштовхування між створеними іонами середовища спричиняє додатковий тиск внаслідок руху іонів з відповідної зони, так що виникають пошкодження [16, 96]. Такий процес є найбільш ймовірним для ізоляторів [89] враховуючи, що незв'язані електрони в типових металах швидко екранують зону потенційного вибуху [65, 76, 83, 97]. Нейтралізація зарядженого сліду відбувається за час менший за необхідний час переносу енергії руху іонів до ґратки основного матеріалу, його можна оцінити як $\tau \sim \omega_{pe}^{-1} \sim 10^{-16}$ сек, де $\omega_{pe} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{(n_e e^2 / \epsilon_0 m_e)}$.

Детальні оцінки треба робити з врахуванням співвідношень між різними власними часами релаксації, які є у вищезгаданій літературі.

Явища, індуковані іонами, що спостерігаються в об'ємі опромінених зразків, мають певні особливості на початку проникнення іонів у тверде тіло. Відносна слабкість зв'язку між атомами (іонами, молекулами) поблизу поверхні порівняно зі зв'язком в об'ємі зумовлена зменшенням кількості зв'язків з розрахунку на кожний атом [97, 98]. Можливість викиду атомів металу в сусіднє газове середовище приводить до розпилення мішені [99]. Ця проблема була досить добре вивчена для металевих матеріалів, що піддаються іонному бомбардуванню [14, 16, 100, 101, 102]. Концепції бінарних зіткнень, теплових спалахів та кулонівських вибухів, що стосуються об'єму, також важливі в дослідженнях опромінення поверхні [16, 17, 94, 102, 103]. Під час процесів розпилення, повторного осадження та дифузії, поверхня зазнає різних нестійкостей, що приводять до утворення випадкових або, певною мірою, регулярних само-організованих мікро-нано-структур [14, 17, 27, 104, 105]. Екранування іонного кулонівського поля в приповерхневих шарах металевго підпростору набагато слабше, ніж в його об'ємі [106 – 108], що робить можливим кулонівський вибух та супутні пошкодження.

В умовах, коли поверхня твердого тіла бомбардується іонними пучками низької густини з високою кінетичною енергією (зазвичай більше кількох кеВ), створення поверхневих структур супроводжується помітними порушеннями внутрішньої структури об'єму металу, що погіршує його властивості, а це небажано.

Як наслідок, виникає інтерес до створення технології обробки поверхні твердого тіла, що концентрує увагу на толерантних екологічно дружніх іонно-плазмових методах зміни морфології поверхні з метою надання їй визначених властивостей. Постає актуальна задача вибору такого енерго-ощадливого режиму обробки поверхні твердого тіла, який змінює тільки властивості поверхні, не зачіпаючи властивостей об'єму. Вирішення цієї задачі привабливо з точки зору енерго-ощадливості процесу. Тобто, практичну цінність формування модифікованої поверхні мають іонні потоки великої густини з малою кінетичною енергією. Таке, на перший погляд, суперечливе поєднання

параметрів іонно-плазмових потоків досягається в умовах, коли розфокусувальний об'ємний заряд іонів компенсується електронами плазми.

Актуальною є задача формування іонно-плазмового потоку великої густини з низькою енергією, що взаємодіє з поверхнею твердого тіла, не зачіпаючи його об'єм, тобто потрібно створити рух іонів плазми в напрямку до поверхні, надавши їм визначену енергію.

Універсальним методом для введення енергії в плазму, яка взаємодіє з поверхнями металів, діелектриків та напівпровідників, є опромінення плазми ВЧ полем. Обмежена система з низькою дисипацією, яка збуджується зовнішнім ВЧ полем, має демонструвати резонансну поведінку – різке зростання амплітуди власних хвиль, частоти яких близькі до зовнішньої частоти збудження. Такі умови виконуються в геліконних джерелах плазми, які генерують плазму хвилями, що створюються антенами різних конструкцій [109, 110, 111, 119].

На сьогодні геліконне джерело плазми є найбільш перспективним для застосування в іонно-плазмовій інженерії поверхні, бо в ньому в магнітному полі з низькою індукцією генерується плазма високої густини [109 –111], яка саме затребувана в процесах обробки матеріалів плазмою [112 – 115].

В геліконному джерелі енергія прикладеного зовнішнього ВЧ поля ефективно передається в об'єм плазми, де збуджуються власні сильно затухаючі коливання (хвилі Віслера). Перші розрахунки хвиль, збуджених в геліконному джерелі (власні моди) в типових умовах проведені Босвеллом [110] як для провідних, так і для непровідних границь з врахуванням впливу інерції електронів. В слабо іонізованій плазмі в магнітному полі H з низькою індукцією $\omega_{ce} \ll \omega_{pe}$ (ω_{pe} – електронна плазмова частота) в діапазоні власних коливань поблизу частот нижнього гібридного резонансу $(\omega_{ci}, \omega_{ce})^{1/2}$, коли $\omega_{ci} \ll \omega \ll \omega_{ce} \ll \omega_{pe}$, тобто в діапазоні від іонної циклотронної частоти $\omega_{ci} = eB/m_{ic}$ до електронної циклотронної частоти $\omega_{ce} = eB/m_{ec}$ існує ефективний зв'язок зовнішньої ВЧ потужності з плазмою розряду.

Зовнішня ВЧ енергія опромінення розрядної камери втрачає на стінці розрядної камери половину своєї величини, бо струми, індуковані хвилею біля

поверхні плазми та їхня омічна дисипація в тонкому поверхневому шарі приводять до додаткового згасання. Друга частина енергії зовнішнього ВЧ опромінювання витрачається на іонізацію та збудження хвиль в плазмі.

Метою вибору режиму роботи геліконного джерела з зовнішнім ВЧ полем є збудження саме власних мод плазми, які мають максимальну дисипацію у центрі розряду, а не збудження електростатичних нижньо-гібридних хвиль з частотою $\omega = (\omega_{ci} \omega_{ce})^{1/2}$, які поширюються в плазму вздовж резонансної зони. Радіальний розподіл полів та струмів для хвиль, що розповсюджуються в цьому діапазоні частот, можна описати, якщо в законі Ома врахувати доданок, пов'язаний з ефектом Холла, тобто виникненням поперечної різниці потенціалів в поперечному до струму магнітному полі внаслідок відхилення зарядів силою Лоренца $E_h = [J \times B]/n_e$. Тоді, в поєднанні з рівняннями Максвелла, дисперсія плоскої хвилі набуває вигляду

$$(k^2 c^2) / \omega^2 = \omega_{pe}^2 / \omega (\omega_{ce} \cos \theta), \quad (1.1)$$

де $k^2 = k_{||}^2 + k_{\perp}^2$, – квадрат повного хвильового числа, а вектор k утворює кут θ з аксіальним магнітним полем B ($\cos \theta = k_{||} / k$, а $k_{||, \perp}$ – паралельні та перпендикулярні хвильові числа).

В циліндричній плазмі з ідеально провідними границями, тобто коли тангенціальні компоненти електричних полів хвилі нульові, для різних власних мод є розв'язок за умови нульового опору. За таких граничних умов дисперсійне співвідношення для циліндричних власних мод виглядає як [118, 110]

$$(mq/r)J_l(k_{||}r) + k_{||}k_{\perp}J_l'(k_{||}r) = 0$$

де $J_l(k_{||}x)$ функція Бесселя першого роду l -того порядку, яка згасає як $(k_{||}k_{\perp}x)^{-1/2}$, а величини полів змінюються як $f(r) \exp i(\omega t - k_{||}r - N_{\theta})$, r радіус плазми, N_{θ} – номер азимутальної моди [110]. Радіальна залежність хвильових полів та $|I|^2$ для азимутальних мод з номерами 0, 1, 2 з найпростішими радіальними модами та ескіз системи струму та хвильових полів геліконної моди 1 показані на Рис. 1.1 та Рис.1.2.

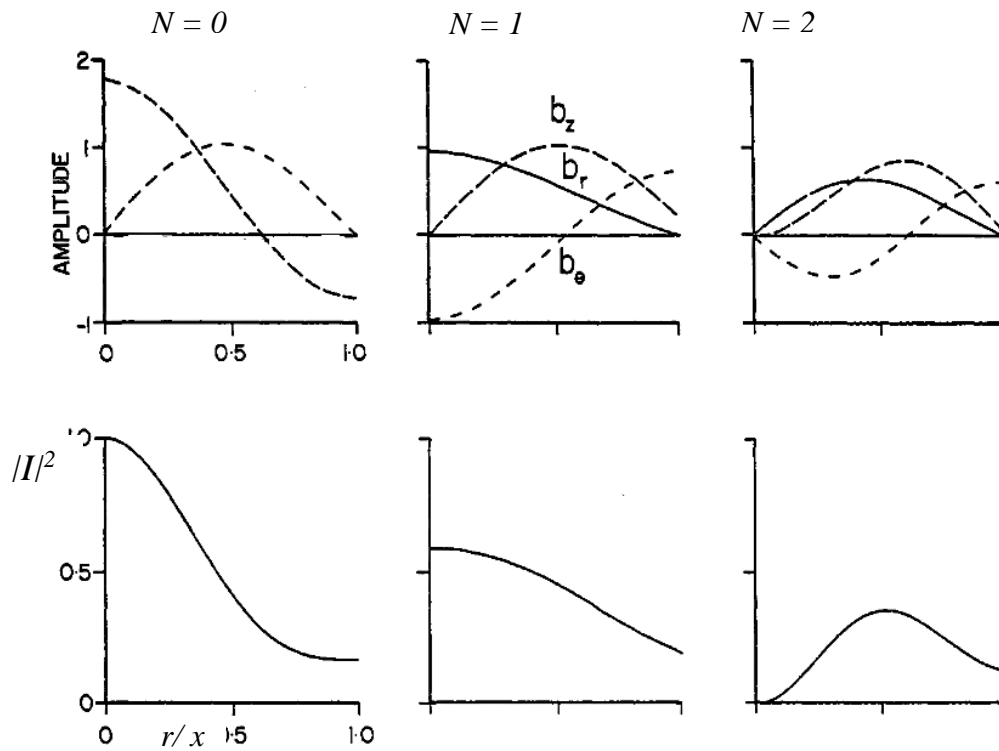


Рисунок 1.1 – Радіальна залежність хвильових полів та $|I|^2$ для азимутальних мод з номерами 0, 1, 2 з найпростішими радіальними модами [110]

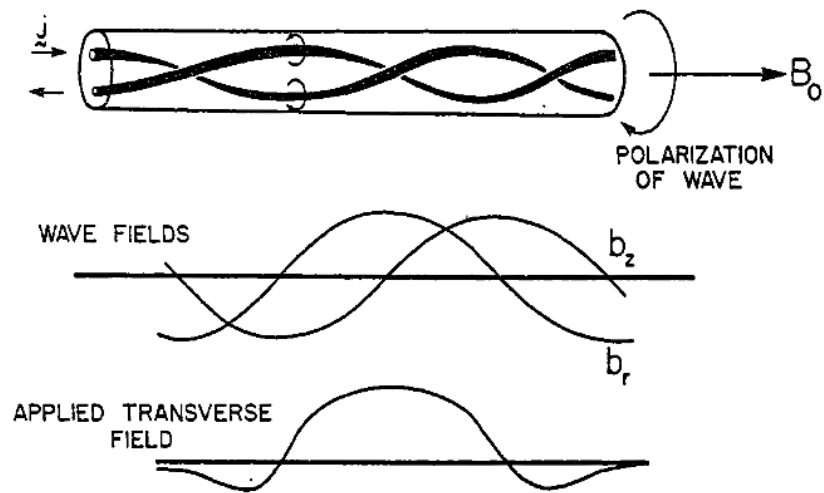


Рисунок 1.2 – Ескіз системи струму та хвильових полів гелікону 1 [110]

Швидке затухання хвиль Віслера в плазмі можна описати враховуючи ефективну частоту зіткнень, яка більш ніж у тисячу разів перевищує кулонівську частоту зіткнень з урахуванням впливу нестійкості Бунемана, що збуджується

пучком електронів, прискорених в сильних полях хвиль Віслера та параметричною турбулентністю плазми [110, 120].

Які ще хвилі збуджуються зовнішнім ВЧ полем в геліконному джерелі і як вони передають свою енергію, досліджено в роботах [110, 116 – 128]. Власна мода геліконного джерела як комбінація геліконної хвилі та квазі-електростатичної хвилі – моди Трайвелпіса-Гулда або TG-хвилі [131] досліджена в [130]. Збуджені ВЧ полем поля в плазмі є суперпозицією геліконних та TG-хвиль [123 – 125], але існує така область параметрів, де моди не включають геліконних та TG-хвиль (анти-резонансний режим). Затухання TG хвиль в цьому режимі сильно впливає на поглинання ВЧ потужності плазмою. Тобто існують різні канали поглинання ВЧ потужності в різних зонах плазмового стовпа. Основна частина енергії поглинається через TG-хвилі, які затухають на типових частотах зіткнень в геліконних джерелах, вони вносять енергію у вузькому поверхневому шарі плазмового стовпа (латеральна зона). Поблизу параметрів анти-резонансного режиму збудження TG-хвилі супроводжується значним просторовим перерозподілом введеної потужності на користь геліконних хвиль. Слабко затухаючі гелікони проникають в об'єм плазми, забезпечуючи підведення енергії в об'єм плазми.

Дисперсійне співвідношення з урахуванням зіткнення електронів можна представити як

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega_{ce} \cos \theta - \omega \gamma)}, \quad (1.2)$$

де $\gamma = 1 + i(\nu/\omega)$, ν – частота зіткнень електронів як з нейтральними тілами, так і з іонами.

Хвильові поля змінюються як $\exp(-i\omega t + ikr)$. Дисперсійне співвідношення розв'язується, враховуючи частоту

$$\omega = \omega_{ce} \cos \theta (k^2 c^2 / (\omega_{pe}^2 + k^2 c^2)) (1 - i \nu / (\omega_{ce} \cos \theta)). \quad (1.3)$$

Аномальна глибина скін-шару, c/ω_{pe} , є природною межею для двох різних типів хвиль. Коли $k_c \ll \omega_{pe}$, це довгі геліконні хвилі. Затухання геліконів дуже слабе

$$\omega = \omega_{ce} \frac{k_{\parallel} k c^2}{\omega_{pe}^2} - i\nu \frac{k^2 c^2}{\omega_{pe}^2} . \quad (1.4)$$

Короткі хвилі, коли $k c \gg \omega_{pe}$, це хвилі Трайвелпіса-Гулда (TG), вони швидко затухають

$$\omega = \omega_{ce} \frac{k_{\parallel}}{k} - i\nu . \quad (1.5)$$

Коли довжина хвилі порядку аномальної глибини скін-шару $k c \approx \omega_{pe}$, хвилі обох типів, TG хвилі та гелікони, зливаються.

Розв'язання дисперсійного рівняння можна звести до знаходження коренів біквадратного рівняння відносно комплексного латерального хвильового числа k_{\perp}^2 , якщо ввести параметри α та β :

$$\alpha = \frac{\omega_{pe}^2}{\omega_{ce}^2 N_{\parallel}^2} , \quad \beta = \frac{\omega \omega_{ce} N_{\parallel}^2}{\omega_{pe}^2} . \quad (1.6)$$

Розв'язання рівняння (1.2) зводиться до знаходження коренів біквадратного рівняння відносно комплексного латерального хвильового числа k_{\perp}^2

$$k_{\perp \pm}^2 = k_{\parallel}^2 \frac{1}{2\gamma^2 \alpha^2 \beta^2} (1 - 2\gamma\alpha - 2\gamma^2 \alpha^2 \beta^2 \pm \sqrt{1 - 4\gamma\alpha}) . \quad (1.7)$$

Тоді видно існування двох різних хвильових гілок: перша, що відповідає знаку мінус, - це геліконна хвиля, а друга, що відповідає знаку плюс, є TG хвилею. При відсутності зіткнень, коли $\nu = 0$ ($\gamma = 1$), необхідною умовою поширення обох хвиль є позитивність виразу під квадратним коренем у цьому рівнянні, тобто $\alpha < 1/4$, або $\omega_{pe}^2 < \omega_{max}^2 = (1/4)\omega_{ce}^2 N_{\parallel}^2$. Щільна плазма, $\omega_{pe} > \omega_{max}$, є непрозорою для хвиль обох видів, оскільки $k_{\perp \pm}^2$ там комплексні.

Латеральні хвильові числа геліконних та TG хвиль стають рівними $\omega_{pe} = \omega_{max}$. У неоднорідній плазмі відомо, що злиття (виродження) двох різних

хвильових гілок супроводжується взаємним лінійним перетворенням цих хвиль [132]. Таким чином, в околі поверхні $\omega_{pe} = \omega_{max}$ геліконна хвиля перетворюється на TG-хвилю і навпаки, це і є процес трансформація хвиль, який важливий для низьких магнітних полів.

Оскільки $\alpha \beta = \omega / \omega_{ce}$, з рівняння (1.6) можна бачити, що $k_{\perp+}^2 > 0$, лише якщо $\alpha < 1/4$. Але для поширення геліконної хвилі потрібна ще одна умова, $k_{\perp-}^2 > 0$, що означає додатний вираз у квадратних дужках рівняння (1.6) (знак мінус перед квадратним коренем в формулі для комплексного латерального хвильового числа k_{\perp}^2 (1.7)). Це умова $(1 - \beta^2 + 2\beta(\omega/\omega_{ce}) + \beta^2(\omega/\omega_{ce})^2) > 0$, де $\alpha \beta = \omega / \omega_{ce}$. Оскільки останнє співвідношення зазвичай дуже мале, умова $k_{\perp-}^2 > 0$ зводиться до $\beta^2 < 1$, або $\omega_{pe}^2 > \omega_{min}^2 = \omega \omega_{ce} N_{||}^2$. Якщо $\omega_{pe} < \omega_{min}$, квадрат латерального хвильового числа геліконної хвилі є від'ємним, $k_{\perp-}^2 < 0$, і тому розріджена плазма є непрозорою для геліконів. У неоднорідній плазмі k_{\perp}^2 змінює знак на поверхні $\omega_{pe} = \omega_{min}$, і поля геліконів згасають у розрідженій плазмі.

Існування мінімальної густини, що дозволяє поширення геліконної хвилі, також можна побачити з рівняння (1.4) з $\nu = 0$. При фіксованих ω , B_0 та $k_{||}$ зменшення значення ω_{pe} у знаменнику рівняння (1.4) повинно призвести до зменшення k у чисельнику. Останнє можливе зі зменшенням, аж до повного зникнення, поперечного хвильового числа. У границі $k = k_{||}$, що відповідає чисто поздовжньому поширенню геліконної хвилі та визначає ω_{min} , введене вище. Геліконна хвиля може поширюватися в скінченному діапазоні густин

$$\alpha < 1/4, \beta < 1, \text{ або } n_{min} < n < n_{max} \quad (8)$$

$$n_{min} = (m_e / 4\pi e^2) \omega \omega_{ce} N_{||}^2, \quad n_{max} = (m_e / 16\pi e^2) \omega_{ce}^2 N_{||}^2 \quad (9)$$

Умова поширення TG-хвилі є більш м'якою, $\alpha < 1/4$ або $n < n_{max}$. Аналіз умов поширення хвилі на основі точного рівняння четвертого порядку для показників заломлення був представлений у [125]. При фіксованих ω та $k_{||}$ співвідношення (1.8) визначають область у площині густина плазми – магнітне поле, де можуть існувати геліконні хвилі. Ця область проміжних густин

обмежена параболою $\alpha = 1/4$ зверху та прямою лінією $\beta = 1$ знизу (зона геліконів на Рис. 1.3). Нижня область, $\beta > 1$ є непрозорою для геліконів, але все ще прозорою для TG-хвиль (TG-зона). Область високої щільності, $\alpha > 1/4$, є непрозорою для обох хвиль. Кореляція параметрів у більшості геліконних експериментів така, що $\alpha \ll 1$. Випадок $\alpha \approx 1/4$ можливий при дуже низьких магнітних полях, зазвичай при $B_0 < 100$ Гс, потребує розгляду з урахуванням хвильової конверсії на поверхні $\omega_{pe} = \omega_{max}$. Крім того, умова $\beta^2 \ll 1$ виконується в режимах роботи з високою щільністю плазми.

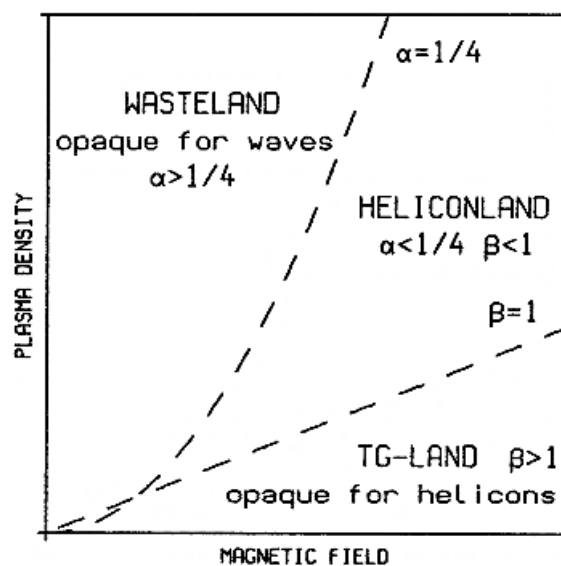


Рисунок 1.3 – Зони прозорості для різних хвиль у площині залежності густини плазми від напруженості магнітного поля при фіксованих ω , $k_{||}$ [129]

Таким чином, геліконна хвиля перетворюється на TG-хвилю поблизу поверхні $\omega_{pe} = \omega_{max}$ і навпаки (трансформація хвиль), тому це важливо для роботи в низьких магнітних полях; у неоднорідній плазмі k_{\perp}^{-2} змінює знак на поверхні $\omega_{pe} = \omega_{min}$, і поля геліконів згасають у розрідженій плазмі; розріджена плазма є непрозорою для геліконів при $\omega_{pe} < \omega_{min}$ та $k_{\perp}^{-2} < 0$.

Основним механізмом поглинання ВЧ потужності в геліконному розряді є трансформація електромагнітних геліконних хвиль в електростатичні короткохвильові хвилі TG на периферії стовпа плазми в зоні неоднорідної плазми. Хвилі TG швидко згасають, передаючи енергію електронам, що забезпечує ефективну іонізацію. Внесок інших механізмів дисипації - взаємодій

частинка-частинка (зіткнення), взаємодій черенківського типу хвиля-частинка (затухання Ландау), взаємодій магнітних диполів з магнітним полем геліконної хвилі, циклотронного затухання, як показано в [120], не є суттєвим.

Основна частка енергії геліконної хвилі зосереджена в магнітному полі, тоді як кінетична частка мала. Навпаки, TG-хвиля майже всю енергію зберігає в кінетичній енергії електронів. Слабке затухання геліконної хвилі існує тому, що лише невелика кінетична частина її енергії доступна для руйнівної дії зіткнень. Навпаки, затухання хвилі TG внаслідок зіткнень є максимальним, оскільки вся її енергія зосереджена в кінетичній енергії електронів [129, 130]. Такі особливості розповсюдження хвиль в геліконному джерелі надають можливість ефективно вводити енергію зовнішнього поля на границі плазми та в її об'єм та керувати радіальним розподілом концентрації плазми в іонно-плазмовому потоці та його енергією, змінюючи робочий тиск плазмоутворюючого газу.

Таким чином, поглинання зовнішньої ВЧ потужності в геліконному джерелі в резонансних умовах відбувається внаслідок збудження власних електромагнітних геліконних мод та їх трансформації на неоднорідностях плазми в електростатичні потенційні хвилі Трайвелписа-Гоулда [129, 130, 131].

Введення енергії в об'єм приводить до високої концентрації плазми, а поглинання енергії в шарі неоднорідної плазми на її границі створює умови для формування прискореного іонно-плазмового потоку, який поширюється від зони генерації до мішені. В таких умовах створюється плазма з концентрацією електронів n_e від 10^{12} см^{-3} до 10^{13} см^{-3} в порівняно слабких магнітних полях з індукцією B від 50 Гаус до 100 Гаус, коли температура електронів плазми T_e не перевищує величин від 3 еВ до 4 еВ. Саме за таких умов здійснюється швидке поглинання збуджених хвиль та висока ефективність іонізації плазмоутворюючого газу в полі хвиль [110]. Механізмом поглинання енергії, що не пов'язаний з парними зіткненнями частинок плазми, є захват електронів подовжнім полем збуджених хвиль. Експериментальне підтвердження такого механізму прискорення електронів в плазмі внаслідок їх захоплення електричним полем збудженої TG хвилі досліджувалось в [134].

В геліконній плазмі існує поглинання енергії внаслідок нелінійного затухання Ландау. В ізотропній плазмі тепловий розподіл електронів за швидкостями описується монотонно спадаючою по швидкостям функцією Максвелла - Больцмана $f(v) = 4\pi (m / 2\pi k T)^{3/2} v^2 \exp(-m v^2 / 2 k T)$, k - постійна Больцмана, v фазова швидкість, m маса електрона, T електронна температура плазми. Тому електронів, що відбирають енергію від хвилі завжди більше тих, що віддають енергію [131]. За умови незначних парних зіткнень в плазмі електрони, прискорюються в поздовжньому електричному полі хвилі та внаслідок кулонівської взаємодії захоплюють іони за собою. Поздовжні фазові швидкості хвиль в напрямку магнітного поля відповідають енергіям електронів та прискорених іонів в межах від 20 еВ до 100 еВ. Цей діапазон енергій є бажаним для впливу саме на поверхню, бо за таких енергій вони не проникають в об'єм матеріалу. Підтвердженням реальності цього механізму є світіння збуджених атомів плазмо-утворюючого газу. Зазначимо, що внесок затухання Ландау буде проблематичним, якщо поздовжні довжини хвиль співрозмірні з довжиною пристрою, або поздовжні фазові швидкості досить високі, $\omega/k > v_{Te}$, так що кількість електронів, резонансно зв'язаних з хвилею, експоненціально мала. Звісно універсальним механізмом є зіткнення електронів як з нейтральними атомами, так і з іонами, але внесок зіткнень може бути незначним, коли превалює резонансний хвильовий механізм в плазмі.

Розподіл густини електронів, амплітуди та фази хвиль в геліконному джерелі, а також, генерація плазми в однорідному та неоднорідному магнітному полі досліджувалось в [135], де показана можливість зростання густини електронів в неоднорідних магнітних поля та можливість співставних внесків в дисипацію енергії геліконної хвилі механізмів захоплення електронів поздовжньою геліконною хвилею та трансформацією геліконної хвилі в електростатичну.

1.1.2 Дія зовнішнього опромінення на утворення поверхневих структур

Відомо, що під дією зовнішнього опромінення (лазерне, електронне, іонне) [136 –145] на неупорядкованій поверхні твердого тіла утворюються ієрархічні

субмікронні структури з нанорельєфом [146 – 150]. Наноструктурна складова визначає основні властивості на рівні поверхневих хімічних зв'язків. Контрольоване виготовлення упорядкованих наноструктур на поверхні різних типів матеріалів, включаючи метали, напівпровідники, діелектрики та полімери, значно покращує практичні функції різних пристроїв, виготовлених з таких матеріалів [151–160].

Фізичні чинники, що визначають створення та подальший розвиток упорядкованих структур, дуже різноманітні [161], але всі вони проявляються при досить високих температурах матеріалу, що обробляється. Відповідні температурні та ударні режими можна розділити на три групи, що відрізняються агрегатним станом саме тих верхніх шарів матеріалу, в яких на плоскій поверхні виникають нано-і мікроструктури.

Перший (жорсткий) режим відповідає випадкам, коли зовнішня дія на поверхню твердого тіла (за рахунок вивільнення кінетичної енергії частинок, які налітають, і потенційної енергії іонів плазми, або за рахунок нагрівання лазерним випромінюванням) повністю руйнує кристалічну решітку і перетворює її верхні шари до істинно рідкого стану. Яскравий приклад реалізації такого режиму було запропоновано [144], де взаємодія серій лазерних імпульсів викликала розвиток термо-конвективних нестійкостей, конвекційних валів та капілярних хвиль (див. також [162 – 165]) у розплавленому шарі нікелю, що приводило до різних модифікацій вихідної поверхні з випадковим розподілом шорсткості. Залежно від кількості лазерних імпульсів, тимчасового інтервалу між ними та їх потужності формувалися само-впорядковані піки, лабіринтні структури, гексагональні масиви або орієнтовані смуги [143]. У цьому режимі можливе локальне плавлення з утворенням нано-випуклостей і випромінюванням нано-струменів [166].

З іншого боку, третя (найм'якіша) мода відповідає нестійкості поверхні в ситуації передплавлення, коли поверхневі хімічні зв'язки локально послаблені, але перехід до істинного плавлення не досягається. Попереднє плавлення характеризується зміною фізичних властивостей кристалів за температур нижче

температури плавлення [167]. Існує альтернативна думка, що під попереднім плавленням розуміється справжнє плавлення чистих кристалів у певних невеликих зонах і за малі часи [168 – 170]. Звичайно, така можливість також є, але не в м'якому, а в жорсткому режимі. Це було докладно вивчено, коли спостерігався спонтанний розпад нано-дротів за збереження їх кристалічних ґрат. Платинові [171], мідні [172, 173], золоті [174] і срібні [175] нано-дроти можуть розпадатися на ланцюжки нано-крапель при температурах біля значень 600°C, 400°C, 300°C та $\sim 20^\circ\text{C}$ відповідно, що помітно нижче за температури плавлення металів, з яких вони були синтезовані. Теплова нестійкість, що розвивається, є аналогом нестійкості Релея рідких циліндричних струменів [176 – 178]. Однак, на відміну від рідини з її внутрішніми течіями, модуляції поперечного перерізу початково циліндричного нано-дроту пов'язані з поверхневою дифузією атомів із зон з малою енергією зв'язку (великої кривизною поверхні) в зони з більшою енергією [168].

У класичній моделі цього процесу [177], запропонованої у припущенні ізотропності поверхневої густини енергії, розвиток перетяжок нано-дротів супроводжується зменшенням площі латеральної поверхні (поверхневої енергії, U_{surf}). Аналогічно результатам Релея [177] тільки періодичні збурення радіусу нано-дроту з довжиною хвилі $\lambda > \lambda_{cr} = 2\pi r_0$ наростають у часі, максимальне збільшення відповідає довжинам хвиль $\lambda_R \approx 9r_0$, де r_0 - початковий радіус нано-дроту або рідинного струменя. Якщо взяти до уваги анізотропію поверхневої густини енергії [178 – 180], можна пояснити розпад золотих нано-дротів, що спостерігається, на фрагменти довжиною l , що знаходиться в діапазоні $7,5 \lesssim l/r_0 \lesssim 30$ [174, 181–183]. Однак розпад нано-дротів Si на фрагменти з довжинами нижче порога нестійкості $l \approx 4,5r_0 < \lambda_{cr}$ [184] має бути пов'язаний, як показано в [185], зі специфічним проявом так званого переходу шорсткості (roughening transition) [186–192].

Якщо температура плоскої поверхні T перевищує критичну $T_{кр}$, то на ній можуть розвиватися періодичні збурення («пагорби і западини»), що поступово збільшуються за висотою та площею. Ефект переходу шорсткості виникає лише

з вибраних гранях кристала. Його рушійними механізмами є поверхнева дифузія атомів та переосадження на поверхні атомів, що випаровуються з верхнього шару (шарів). Пагорби, що утворилися, створюють навколо себе тіньові зони для атомів, що осідають в дифузійному режимі, і концентрують притоки на вершинах пагорбів. Цей позитивний зворотний зв'язок сприяє подальшому розвитку початкових збурень на поверхні. За такої модифікації поверхні збільшується поверхнева енергія системи U_{surf} . Однак огрубіння, що розвивається, при кінцевій температурі не суперечить першому постулату термодинаміки, оскільки вільна енергія F системи, що визначає напрямки кінетичних процесів, зменшується: $dF = dU_{surf} - T dS < 0$, де S - ентропія системи ($dS > 0$ зі збільшенням площі поверхні). Огрубіння в еволюції морфології нанодротів Si проявляється тільки при досить великих діаметрах дротів $d_0 = 2r_0 > 8$ нм, тобто, на початкових етапах бічна поверхня нанодротів складається з досить широких смуг (гранів), на яких перехід шорсткості може розвиватися. Короткохвильові ($\lambda / r_0 \sim 4,2$) довго живучі квазістабільні модуляції Si-нанодроту [184, 185] індукуються тільки тоді, коли вісь нанодроту орієнтована у напрямку [111] щодо внутрішньої кристалічної структури. Для орієнтації [100] нанодріт розпадається на фрагменти довжиною $l \sim 18 r_0$ [185].

Індукувати перехід шорсткості можна і зовнішнім опроміненням поверхні. Якщо при підвищених температурах на даній межі не розвиваються поверхневі збурення, то стимуляція поверхневої дифузії таким опроміненням може призвести до збудження нестійкості. Результати роботи [193] є яскравим прикладом цього явища. Зокрема, при опроміненні електронами золотий нанодріт з орієнтацією [110], найбільш стійка до фрагментації, формувала яскраво виражені стійкі модуляції свого радіусу з довжиною хвилі $\lambda \sim 5,6 r_0 < \lambda_{cr}$. Однак результат експериментів [194] для нанодроту Ag з орієнтацією [111] виявився несподіваним. Поверхнева дифузія його атомів стимулювалася іонами Ar^+ , що приводило до розпаду нанодроту на фрагменти довжиною $l \sim 16 r_0$ замість $l \sim 8 r_0$, що розвивалися без опромінення. Теоретичний аналіз різних

спостережуваних відгуків на зовнішнє опромінення нано-дротів з ГЦК кристалічною решіткою проведено у роботах [195, 196].

Другий режим, проміжний між першим (жорстким) і третім (м'яким), передбачає помірну дію зовнішніх факторів на поверхню твердого тіла з метою забезпечення керованого синтезу мікро-і наноструктур заданої морфології. Якщо не було походження сили, що збурює, поверхні знаходяться в нерівноважному стані і їх еволюція сильно нелінійна [197]. У цих нестабільних умовах виникають різноманітні закономірності, зокрема періодичні. Іонне бомбардування є найпотужнішим методом, що найчастіше використовується для модифікації поверхні з напиленням та текстурованням включно [138, 198]. При великих енергіях частинок, що налітають, яка перевищує кілька сотень електронвольт, що істотно перевищує об'ємну або поверхневу енергію зв'язку на атом біля 10 еВ [199–201]), відбувається каскадне розпилення і супутнє тепловиділення [202].

Залежно від енергії частинок, кута падіння та кристалографії поверхні формуються регулярні або нерегулярні структури поверхні [203 – 207]. Наприклад, структурування поверхонь напівпровідників InP, InSb іонами Ar^+ та Xe^+ з кутом падіння $\alpha_{ion} = 40^\circ$ було досягнуто за енергії іонів від 2 кеВ до 5 кеВ та густини потоку іонів біля $150 \text{ мкА} \times \text{см}^{-2}$.

З використанням геліконного джерела в складі гібридної установки з додатковим плазмово-дуговим прискорювачем в роботах [208 – 210] досліджувалось формування наноструктурованих плівок з AlN на термолабільних полімерних матеріалах, в тому числі, з тефлона та майлара без деструкції матеріала основи; нанесення наноструктурованих плівок з TiN на Si підкладки описано в [211], синтез плівочних покриттів на основі AlN на сталевих та алюмінієвих підкладках досліджувалось в роботі [212]. Особливості цього застосованого обладнання представлені в роботі [213].

В роботі [214] повідомлялось про утворення наноструктурованих просторово розділених хімічних фаз під дією опромінення підкладки Si (100) низькоенергетичним змішаним іонним пучком (CO^+ та N_2^+) в умовах, коли густина іонного струму пучка становить $5,5 \text{ мкА} / \text{см}^2$, енергія іонів від 6 КеВ до 8

KeV, флюєнс іонів від $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ до $7 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Різниця в швидкості розпилення та хімічній реакційній здатності іонів, що налітають, з атомами Si-мішені генерує додаткову поверхневу нестабільність та формує чітко визначену структуру з різними хімічними фазами.

Формування впорядкованих структур на поверхні металів (Cu, Al, Ni) також досягається в проміжному режимі, при значно нижчих енергіях іонів від 50 eV до 70 eV для помітно вищих густин іонного струму в десятки mA/cm^2 . Для цих параметрів бомбардування передача енергії (тепла) до цілі є значною, але локалізованою та обмеженою її верхніми шарами внаслідок локального гетерогенного переходу до нерівноважного поверхневого квазірідинного стану твердого тіла. Такий режим був названий авторами «батутним» режимом [18].

Саме цей режим є привабливим та ефективним для застосування в інженерії поверхні твердого тіла, бо характеризується ефективною передачею енергії саме в поверхневий шар матеріалу, не змінюючи властивостей його об'єму.

1.2 Висновки до розділу 1

- Тематичний фокус зусиль щодо зміни властивостей поверхні твердого тіла відкриває багатогранний світ виконаних досліджень та отриманих знань щодо вибору інструментів енергетичного впливу на поверхню та дослідження процесів в твердому тілі під дією зовнішніх сил.
- В технологіях обробки поверхні важливими є їхня екологічна дружність до зовнішнього середовища та енергетична ощадливість технологічних процесів. Серед окресленого різноманіття досліджень актуальним та важливим є вивчення таких процесів впливу іонно-плазмових потоків на тверде тіло, коли дисипація введеної енергії відбувається переважно в поверхневому шарі матеріалу, не впливаючи на його об'єм, що повинно забезпечити енергетичну ощадливість технологічного процесу, а використання вакуумного обладнання з плазмоутворюючим газом Ar для генерації іонно-плазмових потоків не спричиняє забруднення зовнішнього середовища.

Надалі, в розділі 2 розглянуті механізми передачі енергії зовнішнього ВЧ поля плазмі та використання іонно-плазмових потоків як інструменту енергетичного впливу на поверхню твердого тіла. В розділах 3 та 4 описаний новий колективний батутний режим розпилення під дією щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків на поверхню твердого тіла та зміна фізичних і експлуатаційних властивостей модифікованих поверхонь.

2 МЕХАНІЗМИ ПЕРЕДАЧІ ЕНЕРГІЇ ЗОВНІШНЬОГО ВЧ ПОЛЯ ПЛАЗМИ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ЩІЛЬНИХ НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОТОКІВ

2.1 Передача енергії в плазму шляхом прискорення іонів в приелектродному шарі ВЧ розряду в магнітному полі

Для практичних застосувань значення мають енергетичні характеристики іонно-плазмових потоків, які бомбардують поверхню твердого тіла, бо вони визначаються динамікою неоднорідних шарів плазми поблизу електродів, на яких розміщуються зразки, що обробляються [215 – 217].

Дослідження шарів плазми, що межують з поверхнями, становлять інтерес для розуміння специфічних властивостей розрядів, які цілком визначаються приелектродними шарами, і з точки зору визначення ефективних граничних умов для рівнянь переносу, що описують об'ємні розподіли основних параметрів плазми.

Досліджено картину приелектродного шару ВЧ розряду в магнітному полі та вплив магнітного поля як фактору, що регулює енергію іонного бомбардування [216]. Виконано числові розрахунки параметрів плоского приелектродного шару в розв'язках гідродинамічних рівнянь переносу електронів та іонів в схрещених $E \times H$ полях в разі змінного струму поблизу електроду ВЧ розряду, що не емітує. В обраній моделі рішення визначалось основним зовнішнім параметром – амплітудою струму в ланцюгу ВЧ генератора.

Числове моделювання процесів утворення потоку прискорених іонів в приелектродних шарах виконано для умов, що відповідали експерименту:

$$v_i \ll \omega_{Hi} \ll v_e \sim \omega \ll \omega_{He}, \quad v_{Te} \ll v_{Di}, \quad (2.1)$$

де ω – частота ВЧ поля, ω_{Hi} , ω_{He} – циклотронні частоти, v_i , v_e – частоти зіткнень іонів та електронів, v_T , v_D – теплова та дрейфова швидкості в приелектродному шарі.

В розрахунках була застосована аналітична гідродинамічна модель, яка у відповідності до параметрів експерименту описувала конвекцію

моноенергетичного потоку незамагнічених іонів без зіткнень, а також поляризаційний дрейф, поперечну провідність та дифузію замагнічених електронів, де $E(x, t)$ - електричне поле вздовж x , електрод $x = 0$, плазма $x > 0$:

$$\begin{aligned}(\partial/\partial t)n_i + (\partial/\partial x)(v_i n_i) &= 0, \\(\partial/\partial t)v_i + v_i(\partial/\partial x)(v_i) &= (e/m_i)E(x, t), \\(\partial/\partial t)n_e + (\partial/\partial x)(v_e n_e) &= 0, \\(\partial/\partial x) E(x, t) &= 4\pi e(n_i - n_e).\end{aligned}\tag{2.2}$$

Система рівнянь (2.2) незамкнута щодо електронів. Динаміка електронів в умовах (2.1) визначається законом поляризаційного зміщення електронів за адіабатичного включення електричного поля $x_e = -\alpha_e E(x_e, t)$, $\alpha_e = e/(m_e \omega_{He}^2)$ - коефіцієнт, що враховує нелінійність поляризації в неоднорідному полі [216], Величина x_e визначає ширину шару та швидкість поляризаційного дрейфу

$$v_e = -(\alpha_e/p) (\partial/\partial t) E(x_e, t), \quad p = 1 + \alpha_e (\partial/\partial x) E(x, t).\tag{2.3}$$

Точний опис переносу за допомогою зіткнень замагнічених електронів поблизу поверхні, що поглинає, виконати важко. Це пов'язано зі значними відхиленнями функції розподілу від максвеллівської поблизу поверхні, що поглинає. Електрони розподіляються на дві групи: захоплені електрони, що складають основне тіло функції розподілу та прольотні електрони, чії траєкторії проходять до поверхні. Функція розподілу зміщується на величину дрейфової швидкості та деформується внаслідок еліптичності траєкторій електронів в разі якщо $p = 1 + \alpha_e (\partial/\partial x) E(x, t)$ не дорівнює одиниці.

Поверхня в фазовому просторі, що розділяє прольотні та захоплені частки, визначається змінним розподілом потенціалу і є складною, тому досить складно аналізувати особливості руху електронів в динамічному шарі. Разом з тим, загальну картину поведінки шару можна описати в рамках гідродинамічної моделі, яка замкнутим чином представляє середню швидкість прольотних електронів та тиск, що створюється переважно захопленими електронами. Обмежуючись постійною температурою T_e , що характеризує об'єм фазової області захоплення (v_x, v_y , де v - швидкість частинок), яка усереднена по ширині

шару (магнітне поле вздовж z), використано звичний в теорії дифузії вираз для потоку електронів, що включає поляризаційний дрейф:

$$\begin{aligned} n_e v_e &= -\alpha_e [n_e (\partial/\partial t + v_e) E + (v_e T_e / e) (\partial/\partial x) n_e] / p, \\ p &= 1 + \alpha_e (\partial/\partial x) E(x, t). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Граничні умови та рішення виконано в самоузгодженому обчисленні як розподілу полів та часток в шарі, так і визначення основних параметрів: ширини та коефіцієнту дифузії (x_0 та $D = v_e T_e / (m_e p \omega_{He}^2)$). З цією метою в вибраній точці $x_e < x_0$ задавалися граничні умови, що відповідають лінійній теорії руху частинок в гармонійному однорідному полі квазінейтральної плазми, що враховує осциляторний характер незамагнічених іонів в змінному полі, постійна складова швидкості іонів визначає початковий темп конвекції через шар, розрядний струм в ланцюгу генератора визначав величину поля, що проникає в плазму. Початкові розподіли густини електронів та іонів приймалися довільними, що відповідають умові квазінейтральності плазми у всьому об'ємі та умові компенсації постійних складових електронного та іонного струму

$$n_0 v_0 = -D (\partial/\partial x) n_0 (x_0, t). \quad (2.5)$$

Значення ефективного коефіцієнта дифузії визначалось як наближене змінне його початкової величини в залежності від поточного градієнту концентрації електронів поблизу x_0 , що є внутрішньою характеристикою шару з заданими параметрами за відсутності збурень квазінейтральності плазми в перехідному шарі. Обрані граничні умови на електроді не враховували вторинну електронну емісію, що справедливо для матеріалів з великою роботою виходу та енергією іонів приблизно або менше 100 eV, коли емітовані електрони вносять незначний внесок в густину на електроді приблизно $0,01 n_i$.

Задача розв'язувалась із залученням метода корекції потоків для чисельного інтегрування рівнянь неперервності [218]. Використані граничні умови для електронів з великою фізичною дифузією приводять до практично тієї ж картини шару, що і звична умова поглинання $n_e(0, t) = 0$.

Типова картина середнього за період розподілу густини електронів та іонів, що виникає після релаксації початкового розподілу в приелектродному

шарі, показана на Рис. 2.1 для газу аргону при тиску $p = 10^{-3}$ Торр, магнітне поле $H = 300$ Е, $n_0 = 10^{12}$ см $^{-3}$, енергія іонів $W_{i0} = 1$ еВ, $v_e = 10^7$ сек $^{-1}$, $\omega_0 = 8 \times 10^8$ сек $^{-1}$, $x_0 = 0,5$ см. Перехідна конвекція продовжувалась 15 періодів ВЧ поля $T = 2\pi / \omega_0$, для 20-го періоду повторювальність всіх величин мала місце з точністю до 0,1 %.

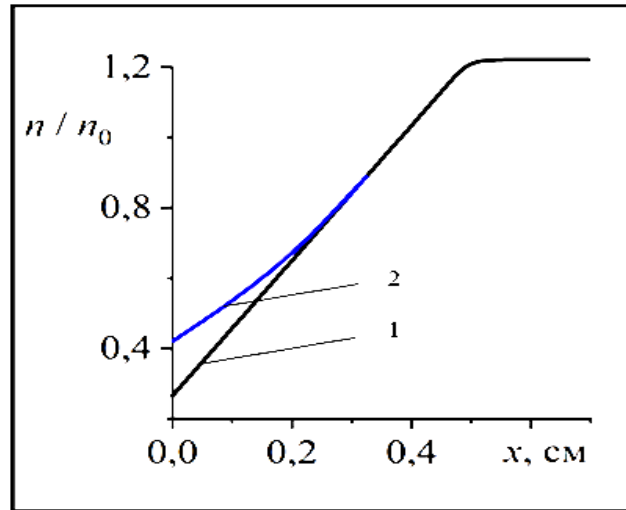


Рисунок 2.1 – Розподіл в приелектродному шарі середньої густини (1) електронів та (2) іонів

На Рис. 2.1 показано існування відриву електронів від іонів біля електроду, що приводить до виникнення середнього позитивного потенціалу в плазмі, залежності якого для різних значень магнітного поля H наведені на Рис. 2.2.

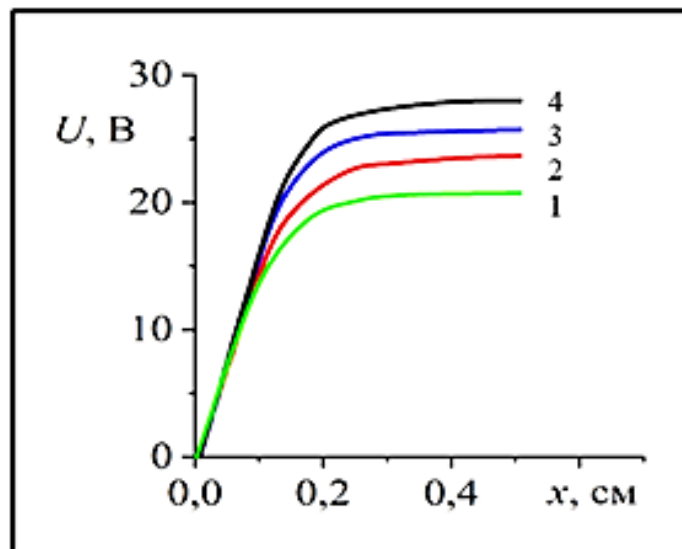


Рисунок 2.2 – Розподіл середньої за часом напруги в приелектродному шарі для різних значень магнітного поля H : (1) – 200 Е, (2) – 300 Е, (3) – 400 Е, (4) – 500 Е

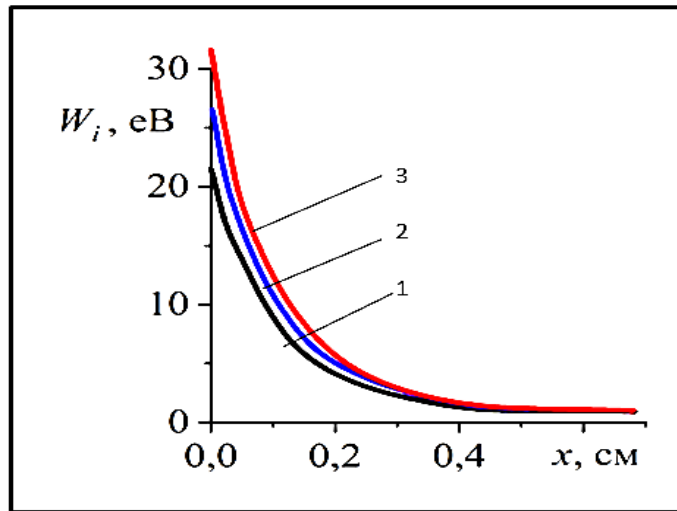


Рисунок 2.3 – Розподіл середньої за часом енергії іонів в приелектродному шарі для різних значень магнітного поля H (різний колір кривих):

(1) – 200 Е, (2) – 400 Е, (3) – 500 Е

На Рис. 2.3 показано розрахунки розподілів середньої за часом енергії іонів, що прискорюються при русі до електродів. Отримані обчисленнями значення енергії прискорених електронів відповідають експериментальним даним, що отримані в цих умовах [219 – 220].

Динаміка профіля густини електронів в приелектродній зоні показує максимальний відрив електронів від електроду протягом від'ємного напівперіоду ВЧ поля, що відповідає закону поляризаційного зміщення, коливання густини іонів за період незначні (Рис. 2.4).

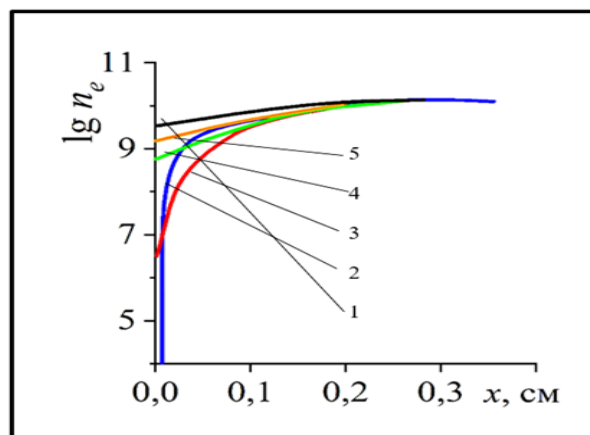


Рисунок 2.4 – Динаміка густини електронів n_e в приелектродному шарі в межах 20-го періоду ВЧ поля для $x_0 = 0,2$ см, $H = 300$ Е та різного часу в межах часток 20-го періоду:

(1) – (20). (2) – (20 + 0,2), (3) – (20 + 0,4), (4) – (20 + 0,6), (5) – (20 + 0,8)

Наведені результати підтверджують здатність приелектродного шару прискорювати іони до енергій, що значно перевищують температуру плазми, а саме, ту енергію, що можуть отримати іони в центральній області плазми при її позитивному потенціалі W_0 . Це прискорення іонів пояснюється їх амбіполярним захопленням електронами, для яких перенос поблизу поглинаючого електрода полегшено, зважаючи на високий рівень дифузії, узгодженої з конвективним потоком іонів, що залишають розряд.

Розрахунки також показали існування ЕРС несиметричного розряду, про що свідчить залежність величини середнього потенціалу шару від величини густини електронного струму j_e / S (Рис. 2.5). За наявності двох електродів різних площ та заданій амплітуді струму розряду зустрічні приелектродні потенціали плазми не компенсуються та визначають кінцеву різницю потенціалів на електродах, тобто існує можливість зміни полярності ЕРС.

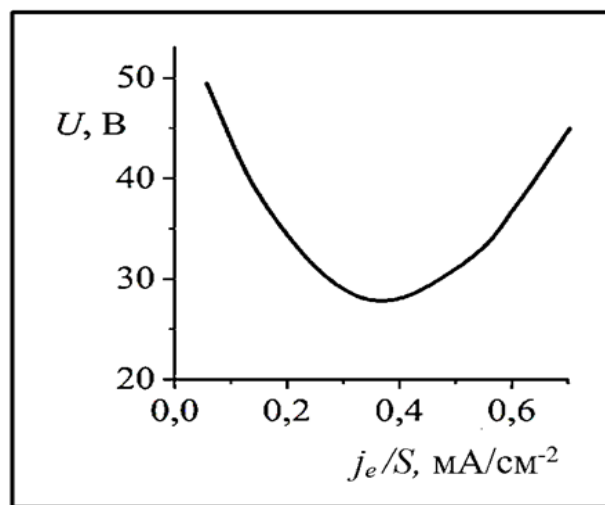


Рисунок 2.5 – Залежність середньої напруги U від амплітуди густини струму розряду j_e / S ,
 $n_0 = 1,5 \times 10^{10} \text{ см}^{-4}$

Результати розрахунків порівнювались з експериментальними даними для розряду з пласкою геометрією електродів, що має важливе практичне застосування. Це дозволило виключити вплив постійної різниці потенціалів між електродами ВЧ розряду, яка складним чином залежить від магнітного поля. Результати розрахунків показали можливість зміни полярності стаціонарного потенціалу ВЧ електроду несиметричного розряду (ЕРС) в залежності від

співвідношення площ електродів при інших сталих параметрах, залежність від співвідношення площ електродів спостерігалась експериментально [219, 220].

Числове рішення рівнянь (2.6) також виконувалось неявним методом корекції потоків [218] за умови, коли струм розряду приймався в якості одного з основних параметрів приелектродного шару, який вважався сталим та рівним сумі струмів провідності та зміщення. В точці x_0 , на межі шару з квазінейтральною плазмою густиною n_0 електрична складова та змінна складова швидкості іонів визначались через амплітуду розрядного струму I за законом лінійного відгуку, постійне електричне поле приймалось рівним нулю, на межі приймалась умова компенсації постійних компонент струмів частинок:

$$\begin{aligned} (\partial/\partial t)n_{e,i} + (\partial/\partial x)(j_{e,i}) &= 0, \\ j_e &= -\alpha_e n_e (\partial/\partial t + v_e) E(x, t) - D \partial/\partial x(n_e), \quad \alpha_e = e / (m_e \omega_{He}^2), \\ j_i &= -n_i v_i (\partial/\partial t) v_i + v_i (\partial/\partial x)(v_i) = (e/m_i) E(x, t), \\ (\partial/\partial x) E(x, t) &= 4\pi e(n_i - n_e). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Система рівнянь (2.6) описує конvekцію моноенергетичного потоку незамагнічених іонів, а також поляризаційний дрейф, поперечну провідність та дифузію замагнічених електронів у наближенні нехтування іонізації поблизу електродів, коли усереднені за часом потоки часток зберігаються по ширині приелектродного шару. Розрахунки виконувались у відсутності постійної складової струму розряду за умови компенсації постійних компонент струмів частинок $n_0 v_0 = -D (\partial/\partial x)n_e / x = x_0$, v_0 - початкова швидкість конvekції іонів плазми. Приелектродні густини іонів та електронів обчислювались прогнозуванням першого порядку. Розв'язок показав, що відносне збіднення шару електронами є результируючим наслідком спільної дії дрейфу та дифузії електронів. Детальні розрахунки динамічної картини шару показали, що в певні долі ВЧ періоду поляризаційний дрейф електронів приводить до відриву електронів від електроду. Одночасно в приелектродній області формується градієнт електронної густини, що забезпечує дифузійний приплив електронів до електроду у відповідності з умовою безперервності середнього потоку часток. Зважаючи на відсутність експериментального критерію межі області

квазінейтральності, була використана залежність від магнітного поля $n_0(H)$, подібна до отриманої з вимірювань в центрі розрядного проміжку. Найбільш суттєвим виявився ефект спадаючої залежності коефіцієнта дифузії електронів (і початкової швидкості іонів з причини відсутності постійного струму) від магнітного поля H в приелектродному шарі (Рис.2.6).

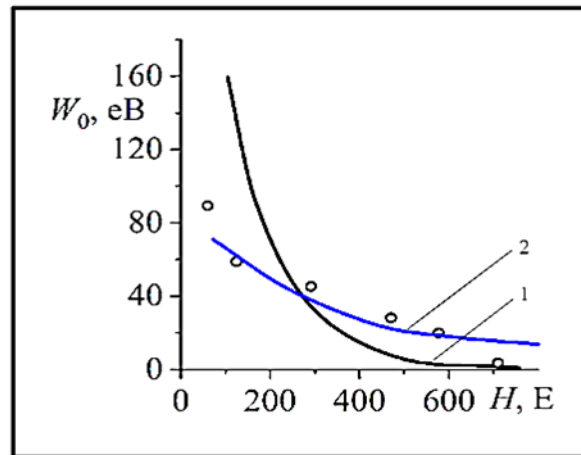


Рисунок 2.6 – Залежність середньої енергії іонів W_0 , що падають на електрод, від магнітного поля H . Крапки - експериментальні значення, отримані методом графічного диференціювання кривих затримки струму колектора аналізатора

На Рис.2.6 наведені результати розрахунку енергії падаючих на електрод іонів для граничної умови $n_e = 0$, $n_i = 0$, якщо $v_i > 0$ та степеневих законів дифузії іонів, що падають на електрод $D \sim H^{-2}$ – Рис.2.6 (1) та $D \sim H^{-1}$ – Рис.2.6 (2), що зазвичай обговорюються теоретично. Калібрувальною умовно була обрана точка $H = 300$ Е, де розрахункове значення енергії іонів біля електрода узгоджується з експериментальним за початкової швидкості іонів $v_0 = (2W_0/m_i)^{1/2}$, що відповідає $W_0 = 1$ еВ.

На Рис 2.7 наведені експериментальні значення величин та їх залежність від магнітного поля, які використані в розрахунках. Показано, що обидва закони H^{-2} та H^{-1} якісно відповідають експерименту, визначаючи характер залежності середньої енергії іонів, що падають на електрод, від магнітного поля.

Експериментально отримані значення середніх енергій іонів вкладаються в діапазон, обмежений кривими 1 та 2. На Рис. 2.7 показано залежність параметрів плазми від магнітного поля. Найбільш суттєвий чинник, знайдений

за розрахунками, полягає в вирішальній ролі шару в формуванні прискореного потоку іонів в розглянутому діапазоні напруженості магнітного поля.

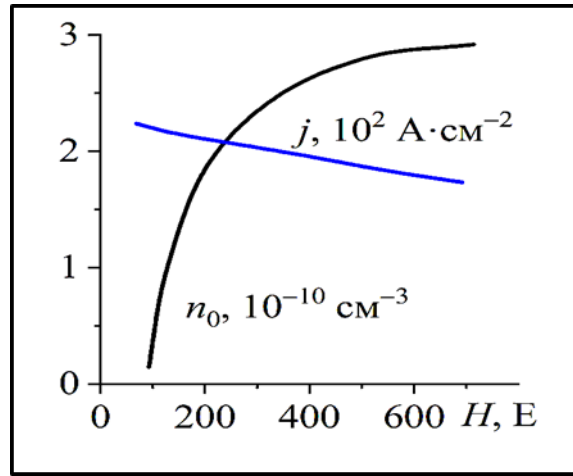


Рисунок 2.7 – Залежність густини плазми n_0 (крива чорного кольору) та густини іонного струму j (крива синього кольору від магнітного поля H для $p = 2 \times 10^{-3}$ Торр та коли $W_0 = 1$ еВ для $H = 300$ Е

Коефіцієнт прискорення іонів $\eta_0 = W/W_0$ для високих значень напруженості магнітного поля досягає двох порядків, хоча абсолютні значення енергії іонів W , W_0 зменшуються із зростанням H . Для якісного пояснення використане усереднене рівняння Пуассона в змінних η_0 та ξ , для середнього за часом електричного потенціалу, зв'язуючи середні щільності частинок за допомогою лінійно розподіленого за шаром коефіцієнта декомпенсації просторового заряду $n_e^- = (1 - \xi) n_i^-$, $\xi = \xi_0(1 - x/x_0)$, у випадку, коли густина іонів задана в наближенні стаціонарного потоку $(\sqrt{\eta} / \xi) \eta_\xi = \text{const}$, яке при $\eta \gg 1$ має рішення $\eta \sim \xi^2$, звідки

$$\eta_0 \equiv \eta(\xi_0) = (e \xi_0 U / W_0)^{1/2}, U = 2\pi e n_0 x_0^2. \quad (2.7)$$

Незначна відмінність значень η_0 , отриманих з точного рівняння та спрощеної оцінки, свідчить про відносно слабку залежність параметрів приелектродного шару від магнітного поля в розглянутому діапазоні значень з Рис.2.8.

Дослідження підтвердило визначальну роль приелектродного шару в формуванні прискорених іонних потоків, що падають на електрод ВЧ розряду

перпендикулярно магнітному полю. Аналіз було проведено для плоскої геометрії шару. Універсальність механізму прискорення іонів і відносно мала ширина приелектродних шарів дозволяють пояснити схожі риси розряду циліндричної

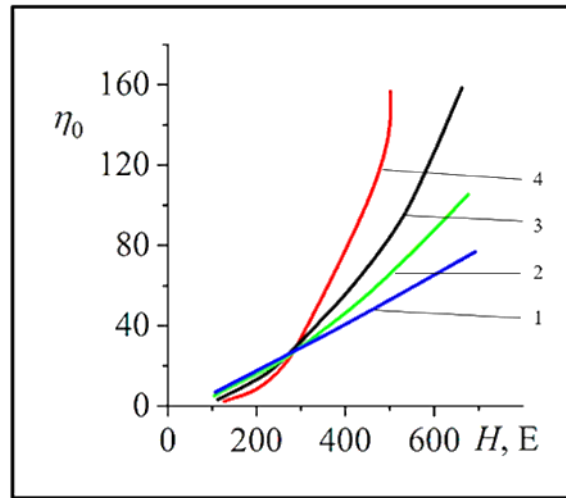


Рисунок 2.8 – Залежність коефіцієнта підсилення η_0 від магнітного поля:

(1) та (3) – числовий розрахунок за рівнянням (2.6), (2) та (4) за формулою (2.7)

геометрії. Нові дослідження граничної умови для кінетичного опису електронів в плазмі були виконані в 2026 році авторами роботи [221] з врахуванням каскадного розсіювання в твердому тілі на межі з плазмою та збудження вторинних електронів, а також, впливу непружності граничної умови. Показана залежність граничної умови від кута та енергії на прикладі, коли плазма межує з поверхнею Si. Розрахунки дозволяють зрозуміти процеси на межі плазми та поверхні та виробити шляхи цілеспрямованого керування параметрами іонного потоку для практичного застосування в технології іонно-плазмової обробки поверхні.

2.2 Плазмово-хвильовий механізм передачі енергії зовнішнього ВЧ поля в плазму

Взаємодія електромагнітного поля з неоднорідною плазмою спричинює різноманітні нелінійні ефекти, серед яких практичне значення мають генерація гармонік ВЧ поля, трансформація електромагнітних хвиль в потенційні,

генерація потоків прискорених електронів та процеси злиття електромагнітних хвиль, що відсутні в однорідній плазмі.

Розглянемо генерацію другої гармоніки з зони сильно неоднорідної плазми, тобто коли довжина падаючої хвилі $\lambda = 2\pi/k$ набагато більше характерного розміру неоднорідності a , і залежність поля хвилі від координати стає суттєво негармонічною. Якщо в області неоднорідності існують точки плазмового резонансу x_0 , де діелектрична проникність близька до нуля $\varepsilon(x_0) \sim 0$, ефект генерації гармоніки зростає, оскільки збільшується амплітуда хвиль і саме околиці цих точок вносять найбільший внесок в розширення спектру хвиль в плазмі та дисипацію енергії падаючої хвилі. Збільшення вдвічі частоти власних плазмових коливань $\omega = k v_{ph}$ за незмінної геометрії робочого простору розряду приводить до зростання вдвічі фазової швидкості v_{ph} при незмінному k та до розширення вдвічі спектру енергій захоплених електронів та зв'язаних з ними кулонівськими силами іонів, що збільшує поглинання енергії зовнішнього електромагнітного поля плазмою.

В роботах [222, 223] досліджена генерація другої гармоніки p -поляризованої хвилі з області сильно неоднорідної плазми $0 < x < a$, де мають місце точки плазмового резонансу на частотах першої та другої гармоніки для різних профілів густини плазми в зоні сильної неоднорідності. Ззовні цієї зони плазма вважається однорідною або слабо неоднорідною. Дослідження виконувалось в наближенні холодної плазми $(r_{de} / a)^{2/3} \ll v_{eff} / \omega \ll 1$, де r_{de} – дебаївський радіус електрона, v_{eff} – ефективна частота зіткнень та показано, що внесок околу резонансної точки на нелінійний ефект генерації другої гармоніки є суттєвим в порівнянні з внеском всієї зони неоднорідності.

Визначені коефіцієнти трансформації енергії в другу гармоніку у найбільш цікавих випадках профілів неоднорідності плазми: коли густина плазми n зростає монотонно (1) або змінюється немонотонно (2) (Рис. 2.9).

На Рис. 2.9 показано монотонний профіль (1) густини плазми, який всередині інтервалу від x_1 до x_2 містить точки плазмового резонансу. Стрілками показані напрямки розповсюдження падаючої хвилі, хвилі, що

відбивається та хвилі, що пройшла на основній частоті ω та хвилі другої гармоніки, що випромінюється із зони неоднорідності плазми. Немонотонний профіль (2) густини плазми містить спадаючу ділянку профілю (прогин) між точками x_1 та x_3 , де густина спадає значно повільніше, ніж на зростаючій ділянці.

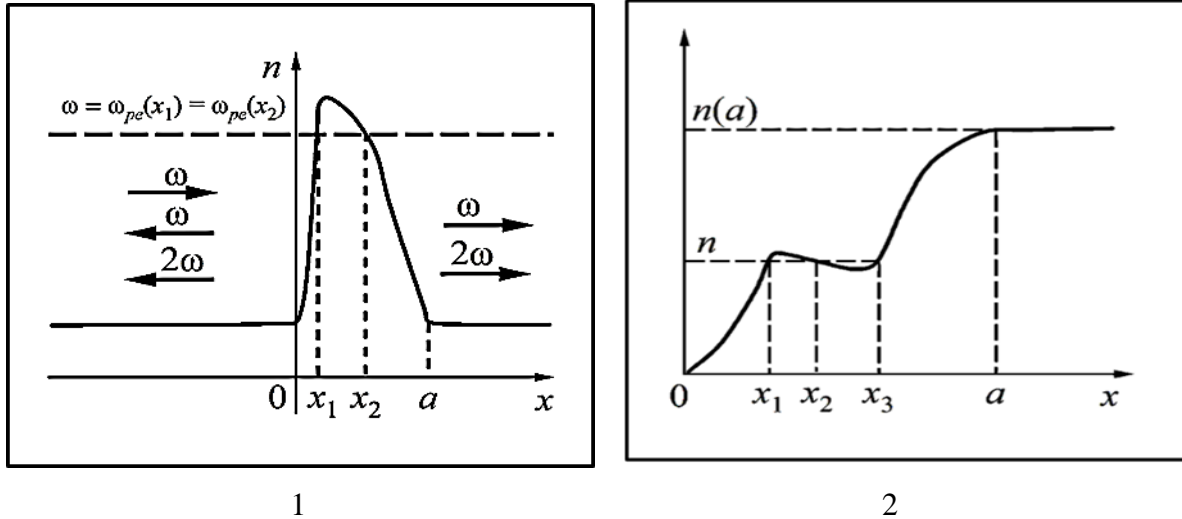


Рисунок 2.9 – Монотонний (1) та немонотонний (2) профілі густини плазми $n(x)$ в околі зони сильної неоднорідності від 0 до a

Показано, що якщо за зоною сильної неоднорідності $x > a$ $\varepsilon_1(x) < 0$ але $\varepsilon_2(x) > \alpha^2$, де ε_1 та ε_2 – діелектричні проникності для першої та другої гармонік відповідно

$$\varepsilon_1(x) = 1 - [(\omega_{pe}^2(x) / \omega_e^2)(1 - i(v_{eff} / \omega))], \quad \varepsilon_2(x) = [(\varepsilon_1(x) + 3) / 4],$$

$$\varepsilon(x_0) = \varepsilon_1(0), \quad \alpha^2 = \sin^2 \theta, \quad (2.8)$$

де θ – кут падіння хвилі на плазму та в зоні $0 < x < a$ виконуються умови плазмового резонансу на частотах падаючої хвилі і її другої гармоніки $\varepsilon_2(x) < 0$ для $x > a$, тоді для обох цих випадків коефіцієнт трансформації відмінний від нуля в наближенні $|\omega a / c| \rightarrow 0$ та за порядком величини визначається відношенням

$$\eta \sim (eH_0 / m\omega c)^2, \quad (2.9)$$

де H_0 – напруженість магнітного поля падаючої електромагнітної хвилі з частотою ω .

Якщо профіль плазми в зоні неоднорідності симетричний, то внески точок плазмового резонансу компенсуються і зростання випромінювання другої гармоніки очікувати не варто. Але, якщо профіль неоднорідності несиметричний та виконуються умови

$$|(\partial/\partial x) \varepsilon_1(x)|_{x_2}^{-1} \gg |(\partial/\partial x) \varepsilon_1(x)|_{x_1}^{-1} \quad (2.10)$$

для хвиль з кутами падіння $k_0/k_y \approx (\pi/2) k_y \varepsilon_0 |(\partial/\partial x) \varepsilon_1(x)|_{x_2}^{-1}$, і генерація другої гармоніки зростає за порядком величини в $|\omega a/c|^4 \gg 1$ разів, тоді максимальний коефіцієнт трансформації за умови (2.10) можна визначити як:

$$\eta = \frac{(16\pi)^2 (\nu \sim)^2 \varepsilon_0 \varepsilon_{20}^2 (\sin \theta)^6 (\cos \theta)^4}{c^2 \left| \frac{c}{\omega} \nu \cdot p \cdot \int_0^a \frac{\kappa^2(x)}{\varepsilon_1(x)} dx \right|^4 (\varepsilon_{20} - \alpha^2)} \left\{ 1 + \left(\frac{(7\varepsilon_a + 9) 3\pi}{\varepsilon_{2a}} k_y^2 L^2 \right)^2 \right\}, \quad (2.11)$$

де $\nu \sim = eH_0/m\omega$ – осциляторна швидкість електрона в полі падаючої хвилі з напруженістю магнітного поля H_0 , $\kappa^2(x) = k_y^2 - (\omega/c)^2 \varepsilon_1(x)$, L – максимальне значення $|(\partial \varepsilon_1/\partial x)|_{x_1}^{-1}$.

Цей вираз отримано за умов $\eta \ll 1$. Якщо ця умова порушується, потрібно враховувати нелінійні ефекти більш високого порядку, коли зростає роль дисперсії (врахування температури плазми) та внесок дисипації. Разом з цим, загальний висновок щодо помітного зростання коефіцієнта трансформації енергії в другу гармоніку є справедливим.

Показано, якщо у випадку немонотонного профілю плазми в зоні неоднорідності існує якесь число точок плазмового резонансу, а поза зоною плазма прозора, коефіцієнт трансформації енергії в другу гармоніку різко зростає при певних кутах падіння хвиль на неоднорідність.

В разі немонотонного профілю густини плазми, який практично має місце на обмежуючих плазму поверхнях, легко реалізуються обидві умови $\varepsilon(x_0) \sim 0$ та $|\partial \varepsilon/\partial x| \gg a$, коли значно посилюється вплив як нелінійних, так і лінійних ефектів, таких як поглинання електромагнітних хвиль.

Основний внесок в частку поглинутої енергії W вносять околиці резонансних точок шириною порядку $|\partial\epsilon/\partial x| v_{eff} / \omega$, де v_{eff} – ефективна частота зіткнень, ω – частота хвилі. Величина поглинутої енергії в межах коли $v_{eff} \rightarrow 0$ не залежить від v_{eff} і посилення ефекту поглинання енергії обумовлено саме збільшенням зони взаємодії.

В разі реалізації умов $\epsilon(x_0) = 0$ та $|\partial\epsilon/\partial x| = 0$, ширина зони взаємодії оцінюється як $|\partial\epsilon/\partial x|^{-1/2} (v_{eff}/\omega)^{-1/2}$, та W зростає зі зменшенням v_{eff} (що аналогічно зростанню коефіцієнту поглинання хвиль, пов'язаного зі збудженням ленгмюрівських хвиль в теплій плазмі $v_{eff}/\omega \ll (r_{de}/a)^{2/3}$, де r_{de} – дебаївський радіус електронів), тобто, зі зменшенням температури, і якщо в околиці резонансної точки знаходиться або точка максимуму, або точка перегину профілю плазми. Аналогічно ширина зони взаємодії впливає на нелінійні ефекти в другому порядку теорії збурень, оскільки вони в даному випадку обумовлені розподілом електромагнітних полів в шарі на основній частоті.

Для другої гармоніки в гарячій сильно неоднорідній плазмі $r_{de} / a \gg (v_{eff}/\omega)^{3/2}$, $a \ll c/\omega$ оцінка коефіцієнта трансформації в першому наближенні збігається з оцінкою для холодної плазми. При врахуванні впливу теплових поправок на випромінювання другої гармоніки в зоні монотонного профілю сильної неоднорідності найбільш помітно змінюється компонента електричного поля вздовж x , та інтенсивність другої гармоніки зростає по порядку величини в $(1 + 9r_{de}^4/a^4)$ разів. Відносно зростання коефіцієнта трансформації в другу гармоніку з ростом температури сильно неоднорідної плазми пропорційне квадрату температури за умови $r_{de} \ll a$. З подальшим зростанням електронної температури зростання коефіцієнта трансформації уповільнюється і далі залежність стає осцилюючою.

В реальному експерименті завжди є зони неоднорідності, де гармонічна електромагнітна хвиля трансформується в спектр хвиль, приводячи до розширення спектру плазмових коливань [224], що застосовується для реалізації плазмово-хвильового механізму прискорення іонно-плазмового потоку і передачі енергії із зони генерації до поверхні твердого тіла.

2.3 Висновки до розділу 2

- Результати досліджень приелектродних шарів показали здатність приелектродного шару прискорювати іони до енергій, що значно перевищують теплову температуру плазми, тобто, енергію, що можуть отримати іони в центральній області плазми при її позитивному потенціалі.
- Виявлено спадаючу залежність коефіцієнта дифузії електронів і початкової швидкості іонів від напруженості магнітного поля на межі приелектродного шару, що приводить до результуючого зменшення енергії іонів із збільшенням магнітного поля. Визначено, що магнітне поле є фактором, що регулює енергію іонів в плазмовому потоці, приводячи до зменшення енергетичного впливу іонних потоків на поверхню з метою запобігання її руйнуванню.
- Показано можливість зміни полярності стаціонарного потенціалу ВЧ електроду для несиметричного розряду.
- Знайдено шляхи цілеспрямованого керування енергетичними характеристиками іонно-плазмових потоків в напрямку вздовж магнітного поля до поверхні, яка обробляється, що дозволило визначити оптимальні об'ємні параметри плазми та механізми зменшення втрат плазми поперек магнітного поля.
- Досліджено нелінійні ефекти в шарі неоднорідної плазми поблизу обмежуючої поверхні, що пов'язані з трансформацією електромагнітних хвиль в потенційні плазмові хвилі та з генерацією другої гармоніки ВЧ поля, що приводить до розширення спектру хвиль в плазмі та посилення дисипації енергії. Визначені просторові зони поглинання енергії та коефіцієнт трансформації хвиль в неоднорідній плазмі. З'ясовані механізми передачі енергії зовнішнього ВЧ поля в плазму, які застосовуються для реалізації плазмово-хвильового механізму прискорення іонно-плазмового потоку і передачі енергії із зони генерації до поверхні твердого тіла.

3 ФОРМУВАННЯ ВПОРЯДКОВАНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МАТЕРІАЛІВ РІЗНИХ ТИПІВ

3.1 Експериментальне обладнання

Усі експерименти проводилися в технологічній вакуумній камері, схема якої представлена на Рис. 3.1. Технологічна вакуумна камера (1) діаметром 450 мм була виготовлена з аустенітної неіржавіючої сталі марки 12Х18Н10Т. Стінки камери облицьовані алюмінієвою фольгою для спрощення її очищення шляхом видалення осаджених домішок на її стінках при підготовці чергового експерименту. Камера оснащена портами, які призначені для підключення до системи відкачування (2) та розміщення кварцового вікна (3), через яке в камеру подається ВЧ потужність. В камері є додаткові вікна (4) для виведення плазмового випромінювання на спектроаналізатор (5), а також для введення рухомих зондів для дослідження радіальних розподілів параметрів іонно-плазмового потоку та аналізатора енергії іонів для контролю параметрів потоку плазми, який не показаний на цьому рисунку.

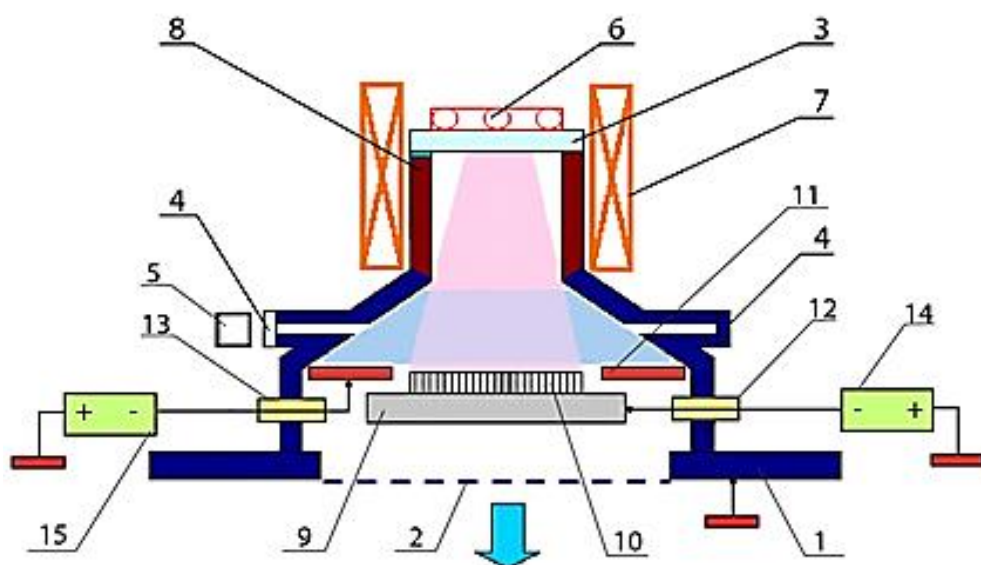


Рисунок 3.1 – Схема технологічної вакуумної камери [18]

На Рис. 3.1 позначені наступні елементи технологічної камери: (1) корпус камери, (2) порт до системи відкачування, (3) кварцове вікно, (4) додаткові вікна, (5) аналізатор спектру, (6) планарна антена, (7) магнітна система, (8) камера геліконного джерела, (9) тримач підкладки, (10) підкладка, (11) діафрагма, (12) ізолятор джерела живлення тримача підкладки, (13) ізолятор джерела живлення діафрагми, (14) джерело живлення тримача підкладки, (15) джерело живлення діафрагми [18].

Відкачування камери здійснювалося насосом STP-A 803C фірми Edwards. Попереднє вакуумування проводилося безмасляним спіральним насосом XDC35i тієї ж фірми. Залишковий тиск у камері вимірювався іонізаційним вакуумметром VIT-2 і становив від 2×10^{-3} Па до 3×10^{-3} Па. Тиск плазмоутворюючого газу Ar становив близько одного паскаля. Тиск вимірювався вакуумним детектором CMX OM 25 Brooks Instrument з діапазоном вимірювання 33 Па. Для контролю потоку плазмоутворюючого газу в технологічну камеру використовувався контролер Brooks Instrument. Джерелом плазмового потоку був геліконний розряд, що збуджувався двохвитковою планарною антеною (6), розташованою над кварцовим вікном. Антена була підключена за допомогою автоматичного узгоджувального пристрою NAVIO до генератора CESAR RF 13,56 МГц з максимальною потужністю 1200 Вт виробництва Advanced Energy. Для збудження та підтримки геліконного розряду, а також формування плазмового потоку використовувалася розподілена магнітна система (7), яка охоплювала камеру геліконного джерела (8) та створювала індукцію магнітного поля на осі до 0,2 Тл. Прискорений плазмовий потік формувався завдяки спеціальній конфігурації магнітної системи та геометрії розрядної камери з параметрами, які забезпечували його ефективність на відстанях до 500 мм від збуджуючої антени. Діаметр однорідної частини плазмового потоку в радіальному напрямку становив близько 160 мм.

Плазмовий потік бомбардував тримач підкладки (9), де розміщувалася підкладка (10). Діафрагма (11) обмежувала однорідну частину іонно-плазмового потоку в просторі навколо підкладки. Тримач підкладки та діафрагма через

ізолятори (12) та (13) були з'єднані з негативними полюсами джерел живлення (14) та (15). Позитивні полюси джерел були з'єднані з корпусом камери та геліконного джерела і заземлені. Параметри плазмового потоку та їх радіальні розподіли досліджувалися за допомогою рухомого одиночного зонда, термозонда та п'ятиелектродного електростатичного аналізатора енергій іонів. Ці вимірювальні пристрої були розміщені на відстані 15 мм над поверхнею тримача підкладки поза шаром об'ємного заряду біля електрода.

Застосоване технологічне обладнання забезпечує належні параметри для реалізації батутного режиму колективного розпилення, а саме, створює іонно-плазмовий потік з геліконного розряду в плазмоутворюючому газі Ar зі щільністю до 50 mA/cm^2 та енергіями від 10 eV до біля 500 eV. Фото розряду в режимі колективного батутного розпилення наведено на Рис. 3.2, де стрілками позначені: (1) – зона поширення аргонного іонно-плазмового потоку, (2) – зона підвищеної концентрації розпиленого матеріалу підкладки

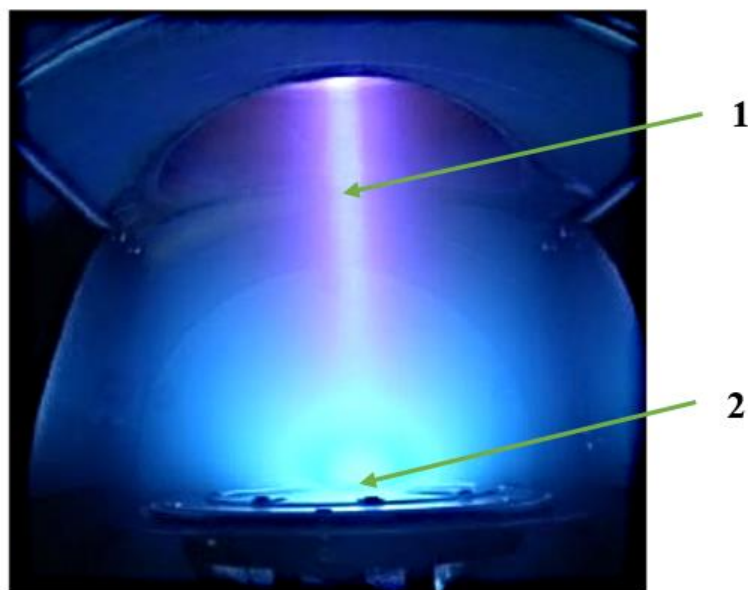


Рисунок 3.2 – Фото розряду в технологічній камері: (1) – іонно-плазмовий потік, світіння збуджених атомів плазмоутворюючого газу Ar; (2) – зона над тримачем підкладки, світіння збуджених атомів матеріалу підкладки [18]

Механізмом формування іонно-плазмового потоку в цій технологічній розрядній системі є плазмово-хвильова передача енергії зовнішнього ВЧ

джерела до іонно-плазмового потоку за відсутності стаціонарних електричних полів з їх відповідними електродами та джерелами живлення. Це дозволяє незалежно керувати щільністю іонного потоку шляхом зміни величини потужності ВЧ джерела та керувати енергією іонів в потоці шляхом зміни потенціалу тримача підкладки.

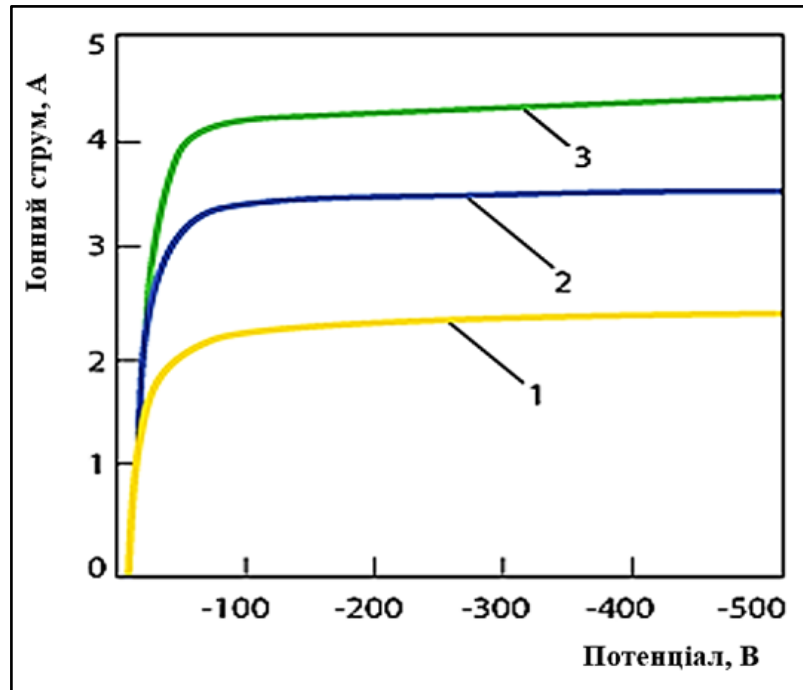


Рисунок 3.3 – Вольт-амперні характеристики тримача підкладки за потужності розряду гелікона (1) – 400 Вт, (2) – 600 Вт, (3) – 800 Вт [243]

На Рис. 3.3 показано, що величина струму зростає пропорційно збільшенню ВЧ потужності і майже не залежить від потенціалу тримача підкладки в діапазоні енергій від 70 еВ до 500 еВ, коли реалізуються умови батутного розпилення. Слабкий зв'язок між величиною іонного струму та потенціалом тримача підкладки в діапазоні ВЧ потужності зовнішнього джерела, що відповідає параметрам батутного розпилення, забезпечує можливість незалежного керування параметрами іонно-плазмового потоку з метою отримання різних експериментальних результатів.

Вимірювання структури та складу покриттів виконувались науковцями кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки Навчально-

наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (ВІМС). Обладнання та режими дослідження методами сканувальної електронної мікроскопії та мас-спектрометрії вторинних іонів структури і складу приповерхневих шарів кремнієвих пластин, структурованих до стану чорного кремнію, представлені в [235]. Вимірювання різних зразків на відповідному обладнанні виконували науковці Центру колективного користування приладами «Діагностика напівпровідникових матеріалів, структур та приладних систем» відділу іонно-променевої інженерії і структурного аналізу Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (ВІМС, АСМ) та лабораторії наноструктурних кристалофізичних досліджень та спектрального аналізу Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України (СЕМ).

3.2 Вплив щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків на морфологію поверхні твердого тіла

Під дією на поверхню твердого тіла щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків, сформованих в геліконному джерелі, створюється квазірідинний стан поверхневих шарів, з якого, за умов сильних збурень, вириваються суб-нано-кластерні конгломерати матеріалу, які надалі осаджуються, формуючи ієрархічні нано- та субмікронну поверхневу структуру, що принципово змінює морфологію поверхні твердого тіла.

Потік низькоенергетичних іонів високої щільності руйнує настільки велику частку зв'язків за одиницю часу на поверхні мішені, що в приповерхневих шарах опроміненої мішені виникає нерівноважний квазірідинний стан [18]. І це явище властиве як металам, так напівпровідникам і діелектрикам. Оскільки взаємодія між іонами, спрямованими на поверхню, і вибитими іонами (або зарядженими кластерами) матеріалу поверхні є кулонівською, процеси локальної ерозії поверхні можна розглядати як кулонівський мікровибух [225].

Нерівноважний квазірідинний стан певною мірою подібний до рівноважної квазірідини в поверхневих шарах водяного льоду, відкритого

Фарадеєм [226] (також в [227, 228, 229]), та пізніше стверджували, що явище має місце і на металевих поверхнях [230, 231].

Слід підкреслити, що сам по собі рідкий стан не є статичним однорідним середовищем навіть далеко від точки переходу в тверду фазу. Навпаки, він є неоднорідним у просторі та часі, будучи пронизаним гетерофазними флуктуаціями, запропонованими Френкелем [168, 169] (також [231, 232]).

В приповерхневому шарі мішені в режимі розпилення за інтенсивного бомбардування низькоенергетичними потоками іонів із густиною струму понад 10 мА/см^2 та з енергією в межах десятків-сотень електронвольт відбуваються різні процеси [18]. Це, насамперед, зниження поверхневої енергії зв'язку за рахунок передачі атомам на поверхні потенційної енергії іонів, далі – нанорозмірне вибухове випаровування тонкого поверхневого шару за рахунок виділення потенційної енергії іонів при їхній рекомбінації і передача імпульсу мікро-масштабній зоні слабо зв'язаних атомів поверхні мішені внаслідок виділення кінетичної енергії іонів, які, в результаті прогину поверхні та наступної релаксації цього прогину, частково викидаються з поверхні (ефект «батута»), що відображається в структурі розпиленої поверхні. В силу зазначених вище характерних рис такий режим розпилення був названий «батутним», що підкреслює його відмінності від парного каскадного механізму.

Вплив дії іонно-плазмових потоків з вказаними параметрами на поверхню твердого тіла визначається балансом наступних процесів:

- послаблюються поверхневі міжатомні зв'язки аж до переходу поверхні твердого тіла в квазірідкий стан;
- в паро-газовій фазі біля поверхні зростає концентрація атомів та субнанорозмірних конгломератів, що випаровуються з поверхні;
- збурюється поверхня та виникають зародкові наноструктури внаслідок поверхневої дифузії з врахуванням ефекту затінення, яка підсилюється дією іонного опромінення;

- змінюються електронні стани в зародкових наноструктурах, зменшується робота виходу електронів з нанорозмірних утворень на поверхні субмікронних структур та виникають умови для адгезії та появи гідрофільності поверхні;
- збільшується концентрація електронів біля поверхні внаслідок вторинної потенційної іон-електронної емісії, спричиненої зменшенням роботи виходу електронів;
- зростає швидкість іонізації частинок, що випаровуються з поверхневих квазірідних шарів;
- стає більш інтенсивним процес переосадження іонізованих частинок, які випаровуються з поверхневих шарів на зародкові нано-структурні утворення;
- частинки випаровуються з усієї поверхні, а концентруються на зародкові наноструктури в зонах більш сильного електричного поля в околі змінених електронних станів поверхневих атомів локальних наноутворень, тим самим формуючи поверхневі структури;
- ефект затінення також впливає на формування ієрархічної субмікронної структури з нанорозмірним рельєфом, бо в формуванні приймають участь не тільки частинки, що переосаджуються з приповерхневої зони, а й ті, що дифундують поверхнею;
- за умов сильних збурень відбувається відрив нано-розмірних утворень з поверхні квазірідності, обумовлюючи нанокластерне розпилення поверхневого шару матеріалу;
- нерівноважний стан поверхневих шарів «замерзає» після припинення іонного опромінення, демонструючи ієрархічну нано- і субмікронну структуру на поверхні.

Батутне розпилення створює складні ієрархічні поверхневі структури з двома характерними масштабами: нанорозмірні структури від кількох нанометрів та до десятків нанометрів і субмікронні структури від сотень до тисяч нанометрів. Опис двох масштабів структур є приблизним, в дійсності в значно меншій кількості спостерігаються і фрагменти всіх проміжних розмірів.

Батутний механізм взаємодії іонно-плазмового потоку з поверхнею твердого тіла проявляється, якщо щільність іонного струму інертного газу на зразок перевищує приблизно 10 mA/cm^2 , а енергія іонів перевищує значення від 70 еВ до 100 еВ. Візуально виникнення батутного розпилення реєструється за зміною характеру світіння з появою основної лінії збуджених атомів матеріалу мішені.

Коли на поверхню зразка діє іонно-плазмовий потік з енергією іонів нижче за порогове значення виникнення батутного розпилення, то недостатня кількість атомів матеріалу зразка виходить в об'єм плазми і колір плазми відповідає світінню збуджених атомів плазмоутворюючого газу аргону (малиновий). Прояв батутного ефекту з'являється зі зміною кольору світіння над мішенню до зеленувато-синього кольору світіння хрому в складі неіржавіючої хромонікелевої сталі (аустенітна сталь марки 08X18H10T) (Рис.3.4).

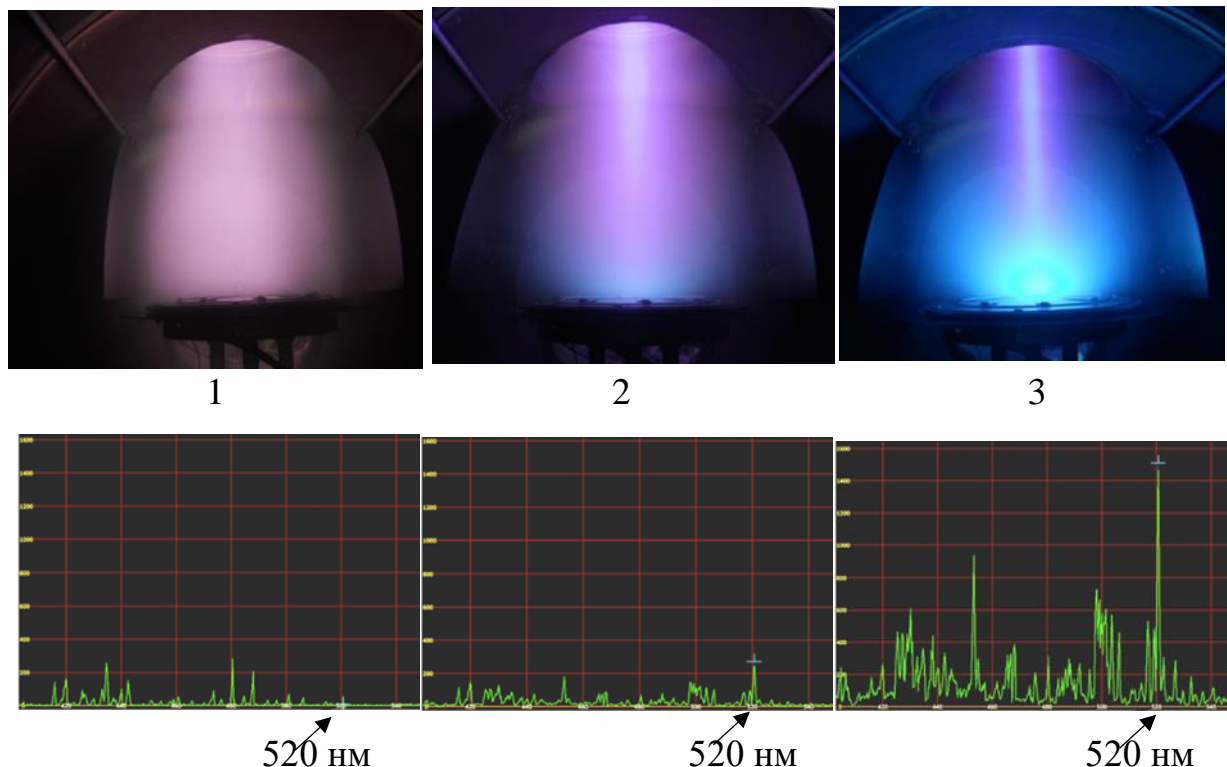


Рисунок 3.4 – Світіння плазми над мішенню з аустенітної сталі марки 08X18H10T та відповідні спектри випромінювання, коли електричний потенціал тримача підкладки досягає значень (1) – мінус 30 , (2) – мінус 70 та (3) – мінус 210 В

Ієрархічна структура, яка формується за умов батутних параметрів іонно-плазмового потоку, є універсальною рисою, властивою металам, напівпровідникам та діелектрикам. Формування нанорозмірних структур приводить до посилення адгезії між плівками та підкладками. Під час процесів розпилення-покриття змінюються шорсткість поверхні розділу та площа контакту, що, як добре відомо, сильно впливає на адгезію. Водночас, добре розвинені субмікронні структури збільшують можливість адсорбції вхідних частинок у систему плівка-підкладка та забезпечують оптичне захоплення в інфрачервоному та видимому діапазонах. Іонно-плазмовий потік в умовах батутного режиму не створює жодних фрактальних або самоафінно-фрактальних структур, для яких всі масштаби однаково важливі, а структури на всіх масштабах подібні [142].

Внаслідок сукупного впливу вказаних різноманітних фізичних процесів модифікована поверхня твердого тіла набуває унікальних властивостей, які важко досягнути в відомих методах обробки поверхні. В режимі батутного розпилення [18], коли щільні низькоенергетичні іонно-плазмові потоки взаємодіють з твердим тілом, модифікуючи його поверхневий шар, досягається висока швидкість формування покриття, адгезія покриття до матеріалу основи та контрольоване перенесення складу матеріалу, що розпилюється з багатокомпонентної мішені в покриття.

Коли тверде тіло опромінюється іонами, на початку їх проникнення індуковані на поверхні явища мають особливості, бо зв'язок між поверхневими атомами (іонами, молекулами) слабший ніж в об'ємі внаслідок меншої кількості зв'язків на атом. Викид атомів в сусіднє газове середовище розпилює поверхню.

Розглянемо дію механізму колективного батутного розпилення поверхонь твердих тіл [18], коли на поверхні провідників під дією низькоенергетичних плазмових потоків високої густини, джерелом яких є геліконний розряд, відбувається перехід поверхневих шарів твердого тіла у квазірідинний стан.

Найефективніший режим впливу іонно-плазмових потоків на поверхню твердого тіла розпочинається з дійсно низьких енергій від 20 еВ до 30 еВ іонно-

плазмового потоку плазмоутворюючого газу з високим потенціалом іонізації Ar з дуже щільними потоками аж до густини іонного струму приблизно 50 mA cm^{-2} . Такий вплив на поверхню забезпечує концентроване введення щільного потоку енергії тільки в поверхневий шар матеріалу, під дією якого змінюється морфологія поверхні до стану з ієрархічними субмікронними структурами з нанорозмірним рельєфом. Внаслідок впливу дії таких іонно-плазмових потоків поверхня твердого тіла набуває унікальних властивостей, які не досягаються відомими методами обробки поверхні твердого тіла.

Для технологій інженерії поверхні важливим є визначення цільових параметрів керування результуючими властивостями модифікованих поверхонь, аналіз та систематизація результатів експериментальних досліджень за умов батутного розпилення поверхні твердого тіла та оптимальне керування процесами модифікації.

Встановлено, що розмір, форму та глибину результуючої поверхневої структури можна контролювати, змінюючи параметри батутного розпилення, а саме, енергію іонів в іонно-плазмовому потоці, їх густину, температуру зразка та час обробки [18].

На Рис. 3.5 показано як змінюються поверхневі властивості міді після її обробки іонно-плазмовими потоками з різними енергіями: (1) - початковий стан необробленої поверхні міді, (2) - після дії іонно-плазмового потоку з енергією 300 eV формуються поверхневі ієрархічні структури, (3) - за енергії потоку 500 eV нарощуються структури та змінюється їх форма. Обробка змінює морфологію та оптичні властивості поверхні, колір поверхні міді після обробки змінюється спочатку з ростом енергії потоку на коричневий та надалі на повністю чорний.

У всіх досліджуваних температурних режимах модифікація поверхні відбувалась з опроміненням поверхні твердого тіла іонно-плазмовими потоками [18]. Температура зразка визначає інтенсивність поверхневої дифузії, а прискорення поверхневої дифузії під дією іонно-плазмових потоків є важливим фактором створення зародкових утворень та нарощування ієрархічних поверхневих структур, що показує відповідне числове моделювання [217].

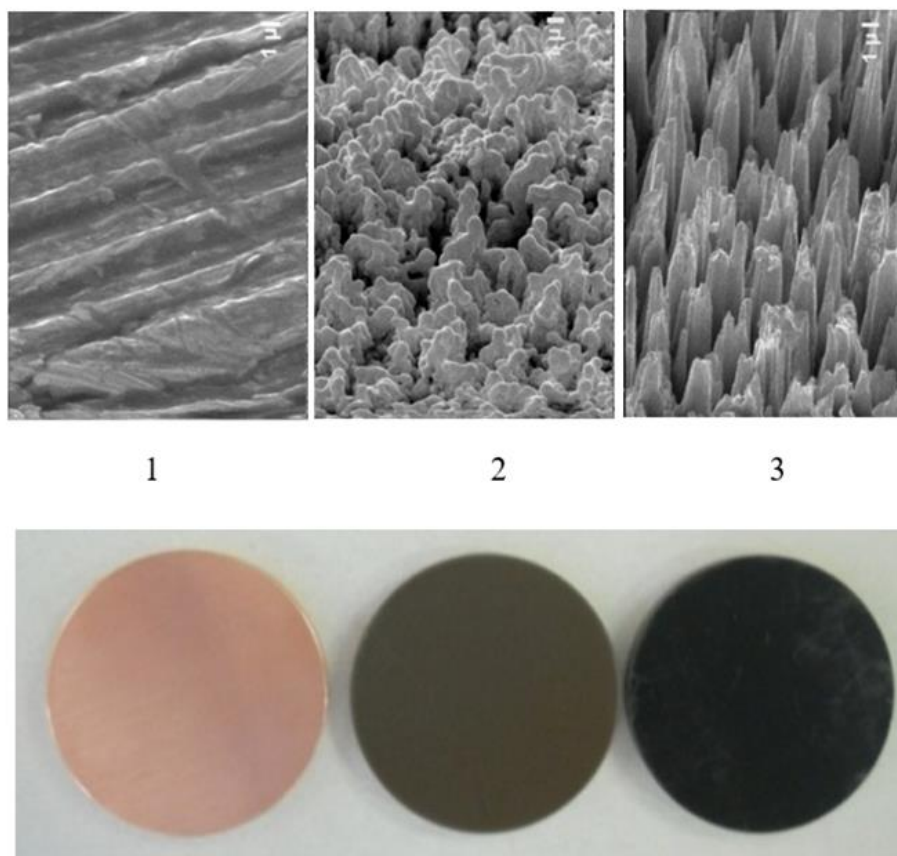


Рисунок 3.5 — СЕМ зображення поверхні міді та її оптичний вигляд під дією іонно-плазмового потоку з різними енергіями

Попереднє, перед обробкою іонно-плазмовими потоками, нагрівання зразка Cu до 100 °C, що становить менше 10 % від температури плавлення металу Cu, змінює морфологію поверхні, а саме зменшення характерного розміру та форми структурних утворень (Рис. 3.6).

Відзначимо, що ефект затінення впливає не тільки на створення зародкових утворень, а також і на формування ієрархічних субмікронних структур з нанорозмірним рельєфом, бо в формуванні приймають участь не тільки частинки, що переосаджуються з приповерхневої зони, а й ті, що дифундують поверхнею. Про це свідчать мікрофотографії Рис. 3.7, які демонструють нарощування пірамідальних утворень мікронного масштабу на заключних стадіях формування структур внаслідок спіралеподібного руху знизу від поверхні квазірідинних шарів наверх тих частинок, що дифундують поверхнею і стикаються з пірамідальними перепонами.

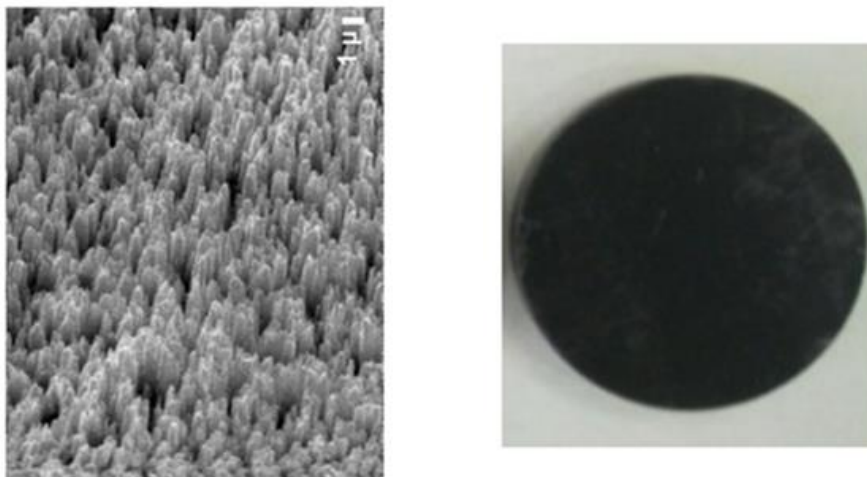


Рисунок 3.6 — СЕМ зображення змін поверхневої структури міді з застосуванням попереднього нагріву зразка до 100 °С перед його обробкою в батутному режимі з енергією іонно-плазмового потоку 500 еВ та відповідне оптичне зображення модифікованої поверхні на макрорівні у видимому світлі з чорним кольором

Швидкість батутного розпилення практично не залежить від температури мішені, але температура поверхні є вирішальним фактором у визначенні ступеня текстурування [18]. За експериментальними даними встановлено, що розміри поверхневих структур різко зменшуються, якщо зразки попередньо нагрівати (Рис. 3.6). Порогові параметри прояву батутного ефекту при обробці металевих поверхонь корелюють саме з атомним номером елементів (кількістю нуклонів) в його складі, а не з показниками щільності, тобто, типу об'ємної структури [18]. При інтенсивному іонному бомбардуванні приповерхневих субнанорозмірних шарів відмінності в енергії зв'язку приповерхневих атомів різних металів нівелюються за рахунок істотного послаблення цих зв'язків. Подібного впливу не можна досягти простим збільшенням енергії або флюєнсу падаючих частинок, оскільки в такому каскадному режимі високоенергетичні іони почнуть проникати вглиб, повз поверхню, що опромінюється, і передавати лише частину своєї кінетичної енергії атомам поверхні та надзвичайно високі енергії з більшою ймовірністю створюють небажані дефекти всередині нано-матеріалів.

Для підсилення впливу на поверхневу дифузію та випаровування в приповерхневому квазірідинному шарі використовується дія іонно-плазмових потоків за нижчих енергій та високих флюєнсів. Такий вибір можна розглядати

як проміжний між сильно ерозійною дією високоенергетичних іонних пучків та результуючим згладжуванням внаслідок ізотермічного відпалу. Результати моделювання підтверджують таку точку зору щодо базових атомних процесів у вибраному режимі текстурування поверхні [234]. Квазірідинний стан твердого тіла, що створюється в батутному режимі в приповерхневому шарі матеріалу, сприяє усуненню умов для консолідації дефектів та виникнення мікротріщин.

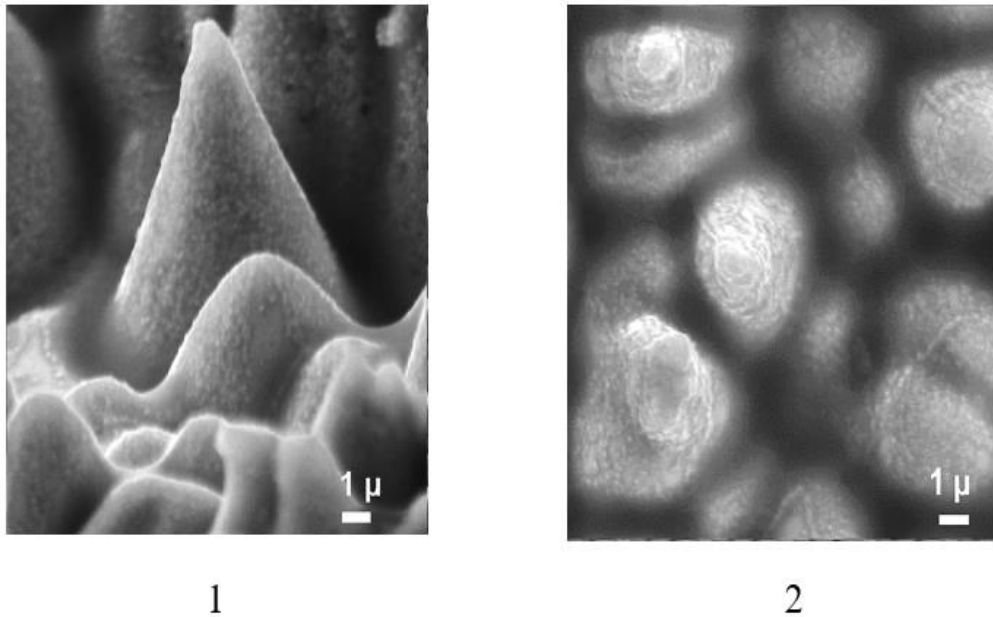


Рисунок 3.7 — СЕМ мікрофотографії модифікованої поверхні міді після експозиції протягом 15 хв. за потенціалу тримача зразка мінус 300 В та густини іонного струму 12 mA/cm^2 . Фото зразка зроблено під кутами від нормалі до поверхні (1) – 30° та (2) – 0°

На Рис. 3.8 показано, як змінюється поверхня констукційної сталі марки Ст3 після її обробки іонно-плазмовими потоками в режимі батутному розпилення. На поверхні сталі за низької над-порогової енергії потоку 1 Wt/cm^2 формуються нанорозмірні поверхневі структури (Рис. 3.8 (2)). Зі збільшенням енергії всього в чотири рази до 4 Wt/cm^2 вже сформовані субмікронні структури (Рис.3.8 (3)). В результаті обробки згладжуються початкові поверхневі неоднорідності. Якщо продовжити обробку цієї модифікованої поверхні іонно-плазмовими потоками в батутному режимі та нанести на неї плівку з констукційної сталі марки Ст3, можна зовсім знівелювати початкові неоднорідності поверхні, обираючи час експозиції. На Рис.3.8 показано різний стан поверхні сталі марки Ст3 від початкового до результуючого: (1) -

початковий стан поверхні з поверхневими неоднорідностями; (2) - поверхня з нанорозмірним рельєфом після батутної модифікації за низької надпорогової питомої енергії іонно-плазмового потоку 1 Вт/см^2 ; (3) - поверхня з субмікронним рельєфом після батутної модифікації за надпорогової питомої енергії іонно-плазмового потоку 4 Вт/см^2 ; (4) - поверхня з нанесеною плівкою зі сталі Ст3, початкові неоднорідності знівлені.

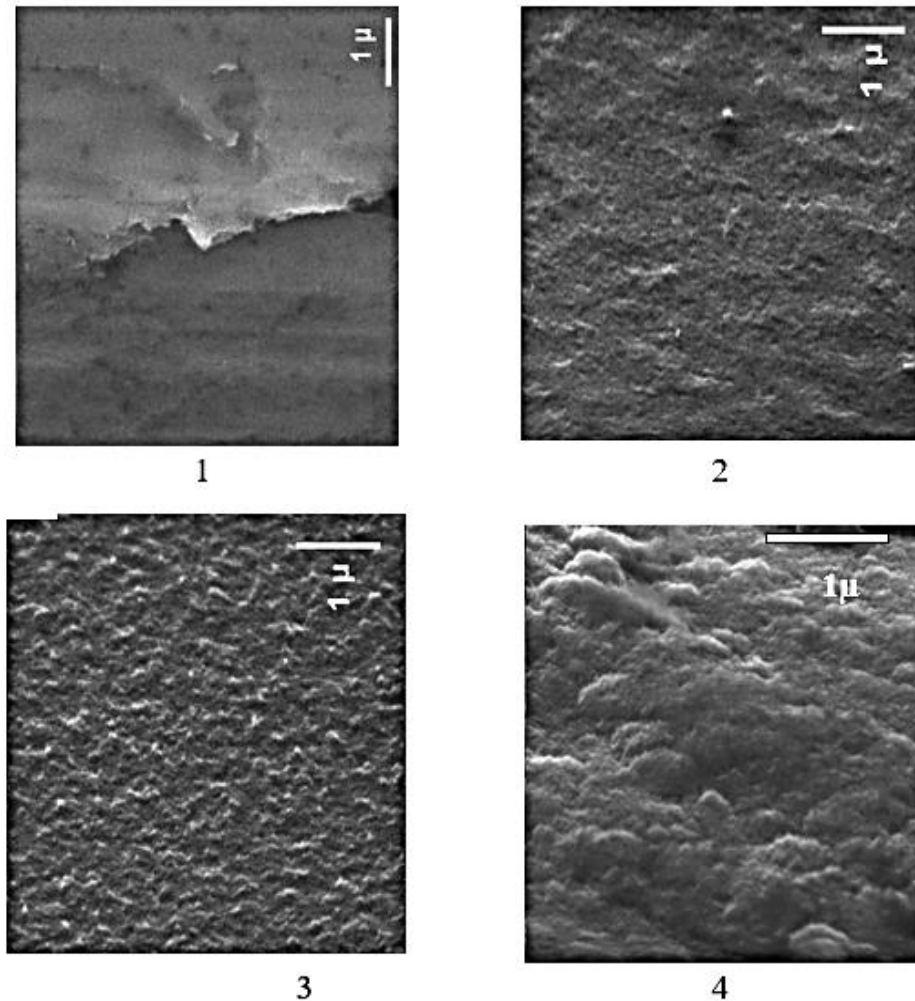


Рисунок 3.8 — СЕМ зображення поверхонь конструкційної сталі марки Ст3 за обробки іонно-плазмовими потоками в батутному режимі

На Рис. 3.9 показано, як модифікується поверхнева структура аустенітної сталі марки 08X18H10T за різних умов батутного розпилення, і як її поверхня разом з цим набуває різних оптичних властивостей у видимому діапазоні довжин хвиль - кольорів від жовтого, помаранчевого, блакитного до бордового [234].

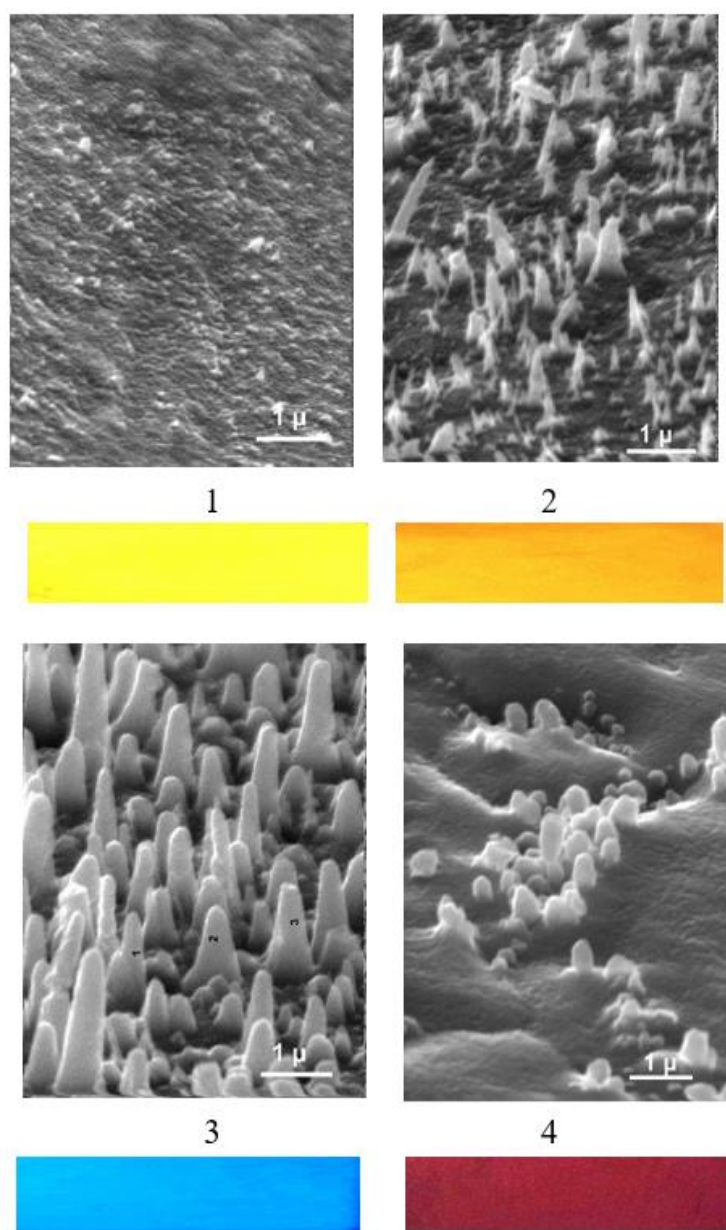


Рисунок 3.9 — Модифіковані поверхні неіржавіючої сталі за різних електричних потенціалів тримача зразка (1) — мінус 100, (2) — мінус 150, (3) — мінус 250 та (4) — мінус 350 В та відповідні оптичні зображення модифікованої поверхні на макорівні у видимому світлі

За потенціалу тримача зразка в діапазоні величин від мінус 100 В до мінус 350 В густина іонного струму на тримач майже не змінюється (показано на Рис. 3.3) і становить в середньому 14 mA/cm^2 . Потік іонів високої щільності та низької енергії руйнує таку велику частку зв'язків за одиницю часу на поверхні мішені, що в приповерхневих шарах опроміненої поверхні виникає нерівноважний квазірівнинний стан, властивий як металам, так і напівпровідникам та діелектрикам. Принциповим для реалізації батутного режиму розпилення є

провідність матеріалу, тобто наявність вільних електронів. Вільні електрони беруть участь в процесі вторинної іонно-електронної емісії, підсилюючи швидкість іонізації частинок, що випаровуються з поверхневої квазірідини та інтенсифікують процес переосадження іонізованих частинок, які випаровуються з поверхневої квазірідини, на зародкові нано-структурні утворення, що формують поверхневі структури.

Для здійснення батутного режиму розпилення напівпровідників та діелектриків необхідно створити такий стан поверхні матеріалу, щоб вона набула здатності віддавати електрони. Має значення саме стан поверхні, а не властивості провідності об'ємного матеріалу, який може бути напівпровідником або діелектриком. Створення поверхневої провідності діелектриків та напівпровідників здійснювалось під дією щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків в батутному режимі внаслідок легуванням саме їхньої поверхні, що ініціювало вторинну електронно-іонну емісію. Тобто, поверхня напівпровідників та діелектриків в процесі батутного розпилення легується металевими домішками. Для цього можна застосувати або додаткову провідну мішень, яка розпилюється та розташована над зразком в робочій камері [235], або розміщувати матеріал на металевому тримачі з площею, що перевищує площу зразка [236].

На Рис. 3.10, 3.11, 3.12 показані результати модифікації поверхні напівпровідника монокристалічного кремнію [237] за участі метала ініціатора. Попереднє текстурування поверхні кремнієвої пластини в такому режимі перед нанесенням плівки змінює її морфологію. В батутному режимі матеріал, як і для металів, викидається з поверхневої квазірідини переважно у вигляді нанокластерів, залишаючи після себе розірвану поверхню з дворівневою ієрархією неоднорідностей, тобто з'являються як субмікронні, так і нанорозмірні структури.

Збільшення флюєнсу іонно-плазмового потоку з параметрами, що відповідають батутному режиму спочатку приводить до модифікації зон з низькою енергією міжкристалічного зв'язку в околах поверхневих дефектів, що

утворилися під час полірування пластини (Рис. 3.10 (1)). Навіть за більш високих флюєнсів структури розвиваються на початкових неоднорідностях поверхні (Рис. 3.10 (2)). В подальшому (Рис. 3.10 (3)), зростання флюєнса приводить до заповнення всієї поверхні субмікронними структурами, що згладжує рельєф поверхні.

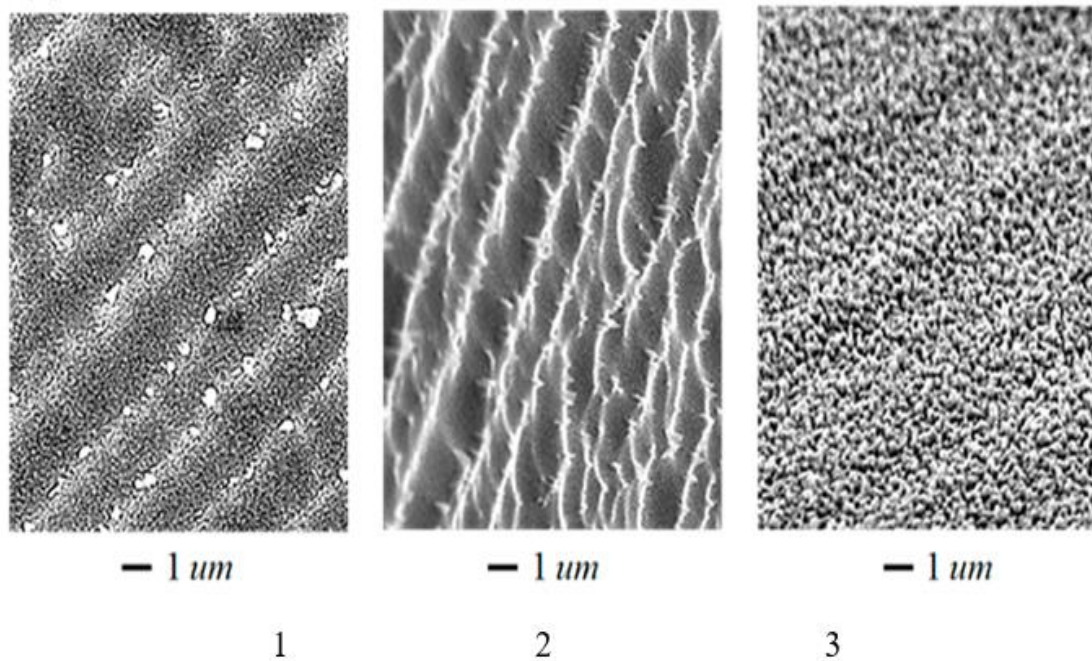


Рисунок 3.10 — СЕМ зображення структур монокристалічного кремнію для різних флюєнсів іонно-плазмового потоку, що відповідають тривалості експозиції:

(1) — 0,5 хв., (2) — 1,0 хв. та (3) — 5,0 хв.

На Рис. 3.11 представлені СЕМ мікрофотографії поверхні пластин для сонячної енергетики, які були відрізані алмазним дротом та пройшли попереднє плазмохімічне травлення для видалення дефектного шару. На Рис. 3.10 зображення отримані з масштабом 1000 нм на поділку, а на Рис. 3.11 масштаб більше у п'ять разів до 200 нм на поділку. Із збільшенням флюєнса іонного бомбардування структури розвиваються аналогічно представленим на Рис. 3.11. При малих надпорогових флюєнсах структури утворюються тільки на початкових дефектах поверхні, які залишились після її поліровки (Рис. 3.10 (1)); пірамідальні утворення розвиваються як в зонах залишкових неоднорідностей, так і на всій поверхні (Рис. 3.11 (2)); подальше збільшення флюєнса приводить

до формування субмікронних структур з нанорозмірним рельєфом (Рис. 3.11 (3)) [32, 218].

Таким чином, показано, що час експозиції (флюєнс) впливає на результат модифікації поверхні. На Рис. 3.12 чітко видно два масштаби текстури – нанорозмірний та субмікронний. З інтенсифікацією процесу батутного розпилення зі міною питомої потужності іонно-плазмового потоку від $0,8 \text{ Вт/см}^2$ (1), $1,3 \text{ Вт/см}^2$ (2) до $3,5 \text{ Вт/см}^2$ (3) на Рис. 3.12 поверхнева структура змінюється від стану (1) до стану (3), а нанорозмірна структура проявляється як модуляція субмікронної структури [237].

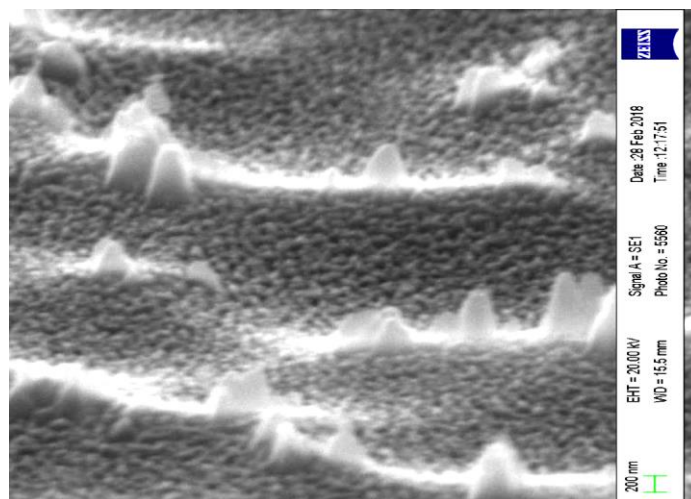
За пороговим значенням густини струму зовнішній вигляд результуючої структури визначається енергією іонів у потоці та температурою зразка і практично не залежить від густини струму. За батутного режиму розпилення глибина текстурування суттєво перевищує типовий поперечний розмір структури та становить від 1 мкм до 2 мкм.

Експериментально встановлено, що коли іонно-плазмові потоки діють на просторово обмежену внутрішню металеву поверхню циліндричної конфігурації діаметром менше 150 мм, порогова густина іонного струму для переходу в батутний режим є приблизно вдвічі нижчою, а порогова напруга є вдвічі вищою в порівнянні зі значеннями, що спостерігається при обробці плоскої поверхні у більшому розмірі простору робочої камери.

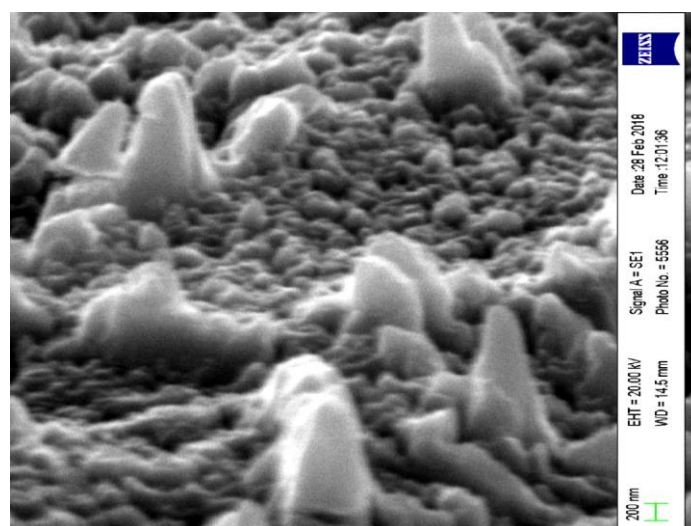
Тобто, питома потужність іонно-плазмового потоку для створення структур в батутному режимі та ж сама. Парціальний тиск розпиленних та зосереджених частинок більший біля внутрішньої циліндричної поверхні, ніж в загальному об'ємі робочої камери. Тому, в циліндричному просторі такого розміру, ймовірність їх повернення після іонізації в зони сильного електричного поля на неоднорідності початкових структур вища.

Розпилені атоми зосереджуються біля обмежуючої поверхні (не розлітаються в більший об'єм робочої камери) та встигають знову іонізуватись та повернутися у вигляді іонів на неоднорідності структури, де електричне поле сильніше. Обмеження розрядного простору до розміру, співмірного з довжиною

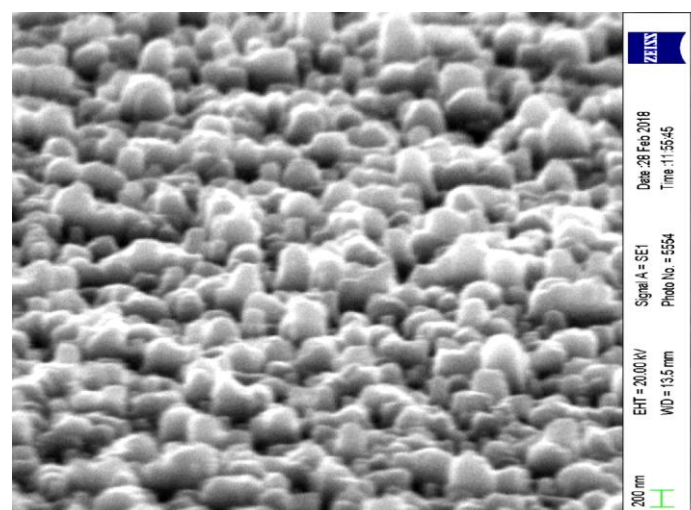
вільного прольоту частинок до їх іонізації, підвищує ефективність побудови структур.



1



2



3

■ 200 нм

Рисунок 3.11 — СЕМ зображення морфології поверхні кремнієвих пластин для сонячної енергетики після модифікації із збільшенням флюєнса іонного бомбардування; густина іонного струму 15 mA/cm^2 , енергія іонів 200 еВ, час експозиції (1) – 0,5, (2) – 1,0 та (3) – 5,0 хвилин

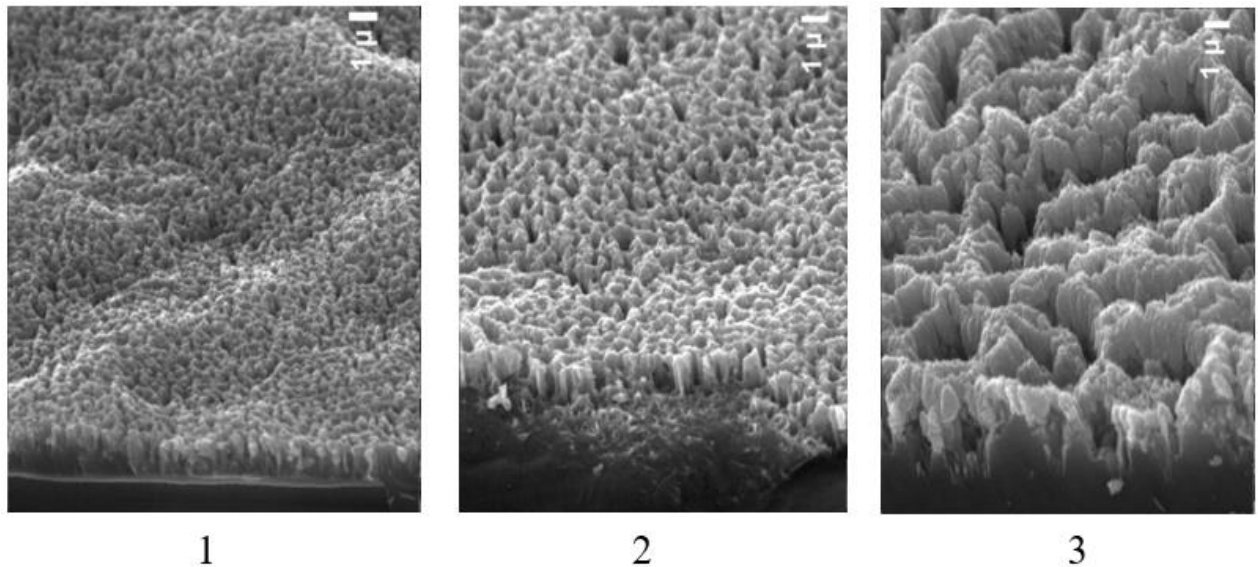


Рисунок 3.12 — СЕМ зображення поверхні монокристалічного кремнію за різних параметрів режиму батутного розпилення

СЕМ мікрофотографія формування в батутному режимі субмікронних та нанорозмірних структур на внутрішній поверхні циліндричного зразка діаметром менше за 150 мм показана на Рис. 3.13. Спочатку формуються зародкові нанорозмірні структури за густини іонного струму 5 мА/см^2 і потенціалі зразка мінус 310 В (Рис.3.13 (1)). Надалі, за густини іонного струму 10 мА/см^2 та потенціалу зразка мінус 340 В, формуються субмікронні утворення. На субмікронних утвореннях, за густини іонного струму 5 мА/см^2 і потенціалу зразка мінус 310 В, формується нано-розмірний рельєф поверхні (Рис. 3.13, (2)). Надалі, за густини іонного струму 8 мА/см^2 , потенціалу мішені мінус 700 В та потенціалу зразка мінус 50 В, внаслідок взаємодії розпилених частинок матеріалу коаксіальної мішені з розвиненими ієрархічними структурами внутрішньої поверхні зразка формується щільна плівка, яка міцно зв'язана з основою (Рис. 3.13 (3)). Адгезія, наприклад, визначалась методом індентування, коли плівка під сильним навантаженням не відшаровувалась за тиску індентора 10^3 кГ/см^2 , або перевірялась багатократним ерегінанням пластини з плівкою до її руйнування в місці перегинання на уламки, і на сколах пластини плівка не була зруйнована або відшарована. Таким чином, контролювати розмір, форму та глибину результуючої структури можна, змінюючи енергію іонів в іонно-плазмовому потоці, температуру зразка та час експозиції [237].

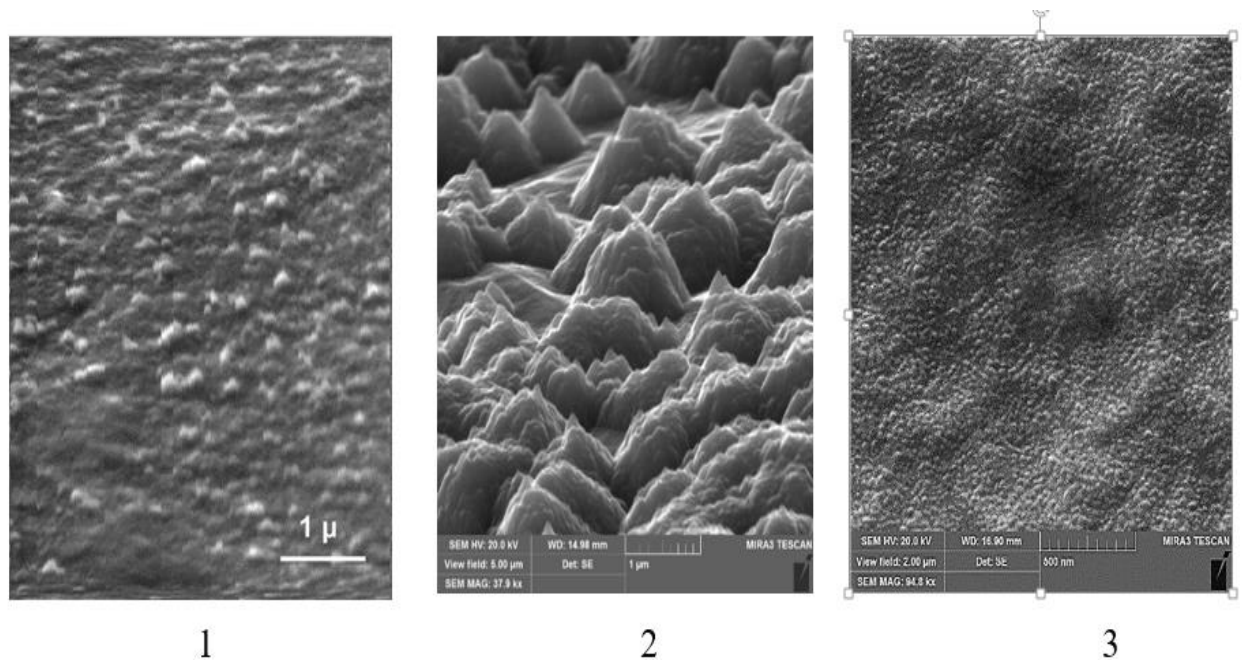


Рисунок 3.13 — СЕМ мікрофотографії внутрішньої поверхні сталевго циліндра (сталь марки 38ХНЗМФ) в процесі її модифікації в батутному режимі

Треба також зазначити, що результат модифікації поверхні кремнію в режимі батутного розпилення залежить від типу провідності кремнію та ступеня легування. СЕМ мікрофотографія Рис. 3.14 показує структуру поверхні зразків монокристалічного кремнію з дірковою провідністю та питомим опором 4,5 Ом • см (1), або з електронною провідністю та питомим опором 0,002 Ом • см (2) після спільної обробки зразків в тому ж батутному режимі розпилення. За однакових умов батутної модифікації, розмір поверхневих структур, що формуються на модифікованій поверхні металів помітно більший в порівнянні з розміром структур на модифікованій поверхні кремнію.

На Рис. 3.14 видно, що розмір поверхневих структур для кремнію з дірковою провідністю (1) менший, ніж характерний розмір структур, створених як на поверхні кремнію з електронною провідністю (2), так і на поверхні металу Cu (3). Електронна провідність поверхні інтенсифікує батутний процес, сприяє прискоренню побудови поверхневих структур та збільшенню їх розміру.

Важливою перевагою батутного режиму розпилення є здатність формувати чорні кремнієві структури на поверхнях з орієнтацією (111), що неможливо зробити, застосовуючи метод анізотропного хімічного травлення в

лужних розчинах, що використовуються в промисловій технології виробництва сонячних елементів. Показано, що в результаті опромінення поверхні щільними потоками низькоенергетичних іонів Ar^+ в режимі батутного розпилення, можлива модифікація поверхні (111) монокристалічних кремнієвих пластин до оптичного стану «чорний кремній», коли утворюються поверхневі ієрархічні субмікронні/нанорозмірні структури.

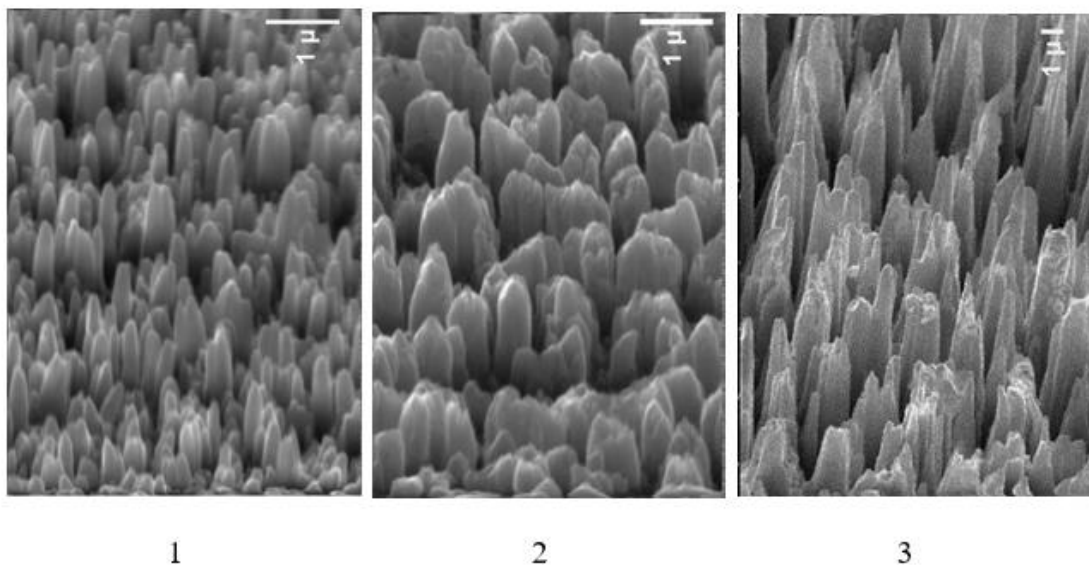


Рисунок 3.14 — СЕМ зображення поверхонь зразків після їх спільної модифікації в батутному режимі: (1) – поверхня пластини монокристалічного кремнію марки КДБ-4,5; (2) – поверхня пластини монокристалічного кремнію марки КЕМ-0,002; (3) – поверхня пластини металу Cu

Модифікована поверхня має низькі значеннями коефіцієнта відбиття світла (менше 2 %) з опроміненої сторони пластини в спектральному діапазоні від 400 нм до 1000 нм [32, 33, 238].

Застосовуючи батутне розпилення з різними параметрами процесу, можна цілеспрямовано створювати необхідний рельєф поверхні чорного кремнію, забезпечуючи оптимальну залежність від довжини хвилі коефіцієнту відбиття сонячного випромінювання, аби уможливити експлуатацію сонячного елементу в земній атмосфері та поза її межами.

В умовах земної атмосфери біля 9 % енергії сонячного спектру припадає на ультрафіолетове випромінювання з довжинами хвиль до 400 нм. Інша частина енергії розподілена приблизно порівну між видимою (від 400 нм до 760 нм) та

інфрачервоною (від 760 нм до 5000 нм) частинами спектру. За межами земної атмосфери ультрафіолетова частка енергії сонячного випромінювання суттєво зростає (Рис. 3.15).

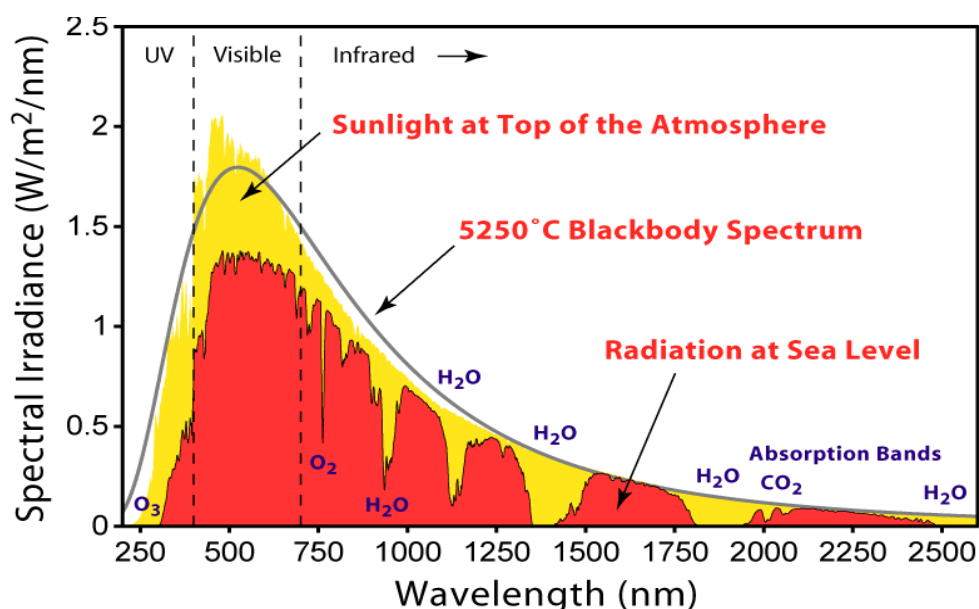


Рисунок 3.15 – Розподіл енергії в спектрі сонячного випромінювання
(http://www.globalwarmingart.com/wiki/Image:Solar_Spectrum_png)

Для експлуатації сонячного елементу в умовах земної атмосфери коефіцієнт відбиття сонячного випромінювання має бути мінімальним в межах довжин хвиль від 800 нм до 1000 нм, де енергетичний внесок сонячного випромінювання максимальний (Рис. 3.15). Для експлуатації поза межами земної атмосфери мінімальний коефіцієнт відбиття випромінювання має бути зміщений у короткохвильову зону. Для експлуатації в атмосфері, щоб запобігти перегріванню поверхні фотоелементу, важливим є суттєве збільшення коефіцієнту відбиття в інфрачервоній частині спектру. Для використання поза межами атмосфери важливим є зміщення зони мінімального значення коефіцієнту відбиття вбік коротких хвиль. Такі властивості можна отримати після батутної модифікації поверхні пластин монокристалічного кремнію з різними енергіями іонно-плазмового потоку та температури пластини.

На Рис. 3.16 представлені результати дослідження спектральних

характеристик коефіцієнту відбиття пластин монокристалічного кремнію після батутної модифікації за різних умов: (1) - за нагрівання кремнієвої пластини, (2) - за експозиції з вищою енергією іонно-плазмового потоку. Такі пластини з модифікованими поверхнями відповідають умовам щодо коефіцієнту відбиття світла та можуть експлуатуватися в фотоелементах як в атмосферних умовах Рис. 3.16 (1), так і поза межами атмосфери Рис. 3.16 (2).

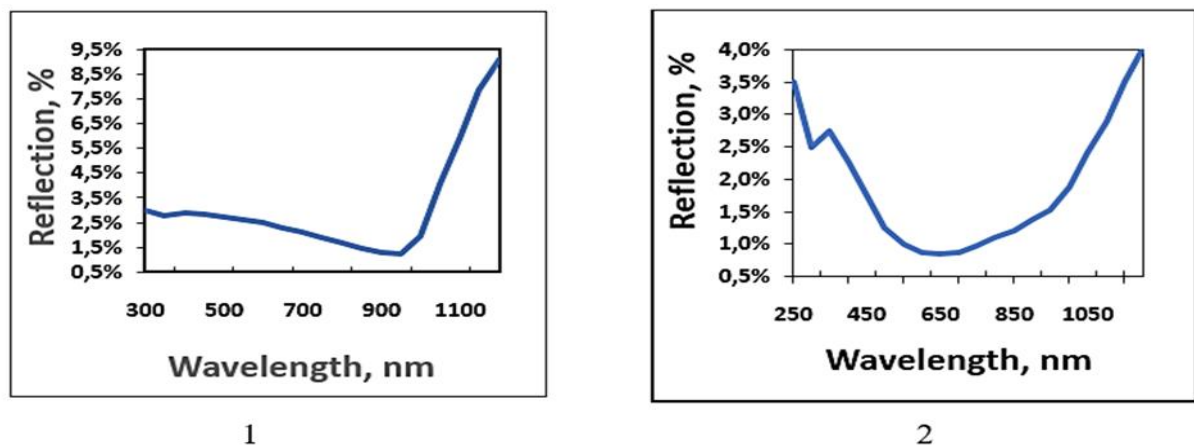


Рисунок 3.16 — Спектральна залежність коефіцієнта відбиття модифікованої пластини монокристалічного кремнію високої чистоти для фотоелементів до стану «чорного» кремнію для експлуатації в атмосферних умовах (1) та (2) поза межами земної атмосфери [33]

На СЕМ мікрофотографіях Рис. 3.17 наведено приклад сформованих субмікронної та нанорозмірної структур поверхні чорного кремнію, який призначено для експлуатації фотоелементів в атмосферних умовах.

Модифікація поверхні в батутному режимі надає можливість керувати структурою чорного кремнію, величиною коефіцієнта відбиття та його залежністю від довжини хвилі в широкому діапазоні значень та досягати оптимальних значень для практичних застосувань в приладах фотовольтаїки.

Зазначимо, що модифіковану поверхню «чорного» монокристалічного кремнію було отримано тільки в умовах, коли з допоміжної мішені в робочій камері одночасно випаровувались атоми металу ініціатора. Застосування металевих ініціаторів сприяє процесу модифікації, але, разом з цим, впливає і на ефективний час життя неосновних носіїв заряду в кремнії в чорному стані, що

має принципове значення з точки зору ефективності чорного кремнію в сонячних елементах. Серед досліджуваних металів-ініціаторів (Al, Cr, Fe, Ni, Mo та Cu) лише застосування міді дозволило зберегти та навіть збільшити значення часу життя неосновних носіїв заряду.

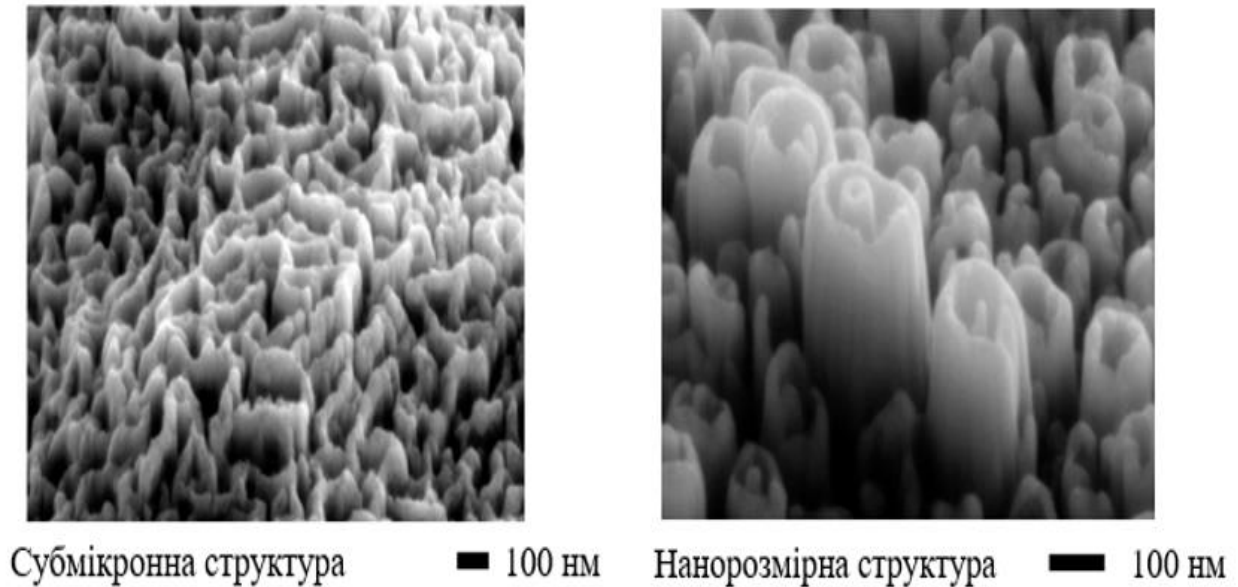


Рисунок 3.17 — СЕМ-мікрофотографія ієрархічної структури модифікованої поверхні монокристалічного кремнію високої чистоти для фотовольтаїчних елементів

Мідь є однією з найменш шкідливих металевих домішок, що приводить до найменшого впливу на швидкість рекомбінації носіїв заряду в кремнії, бо її рекомбінаційна активність на декілька порядків менша ніж у інших металів [239, 240]. Для міді відстань між енергетичними рівнями положення дна зони провідності та рекомбінаційного рівня, обумовленого дефектом, складає 0,88 еВ, а переріз захоплення рекомбінаційним центром дірок складає $3,5 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, що на декілька порядків менше в порівнянні з іншими металами (Рис. 3.18). За умови нагріву зразка, час життя неосновних носіїв заряду демонструє зростання на модифікованих поверхнях [243]. Збільшення ефективного часу життя неосновних носіїв може бути спричинене зменшенням втрат електронів в поверхневому шарі, якщо він був модифікований при вищій температурі, найімовірніше, через усунення пасток на інтерфейсі, що збільшує швидкість електрон-діркової рекомбінації.

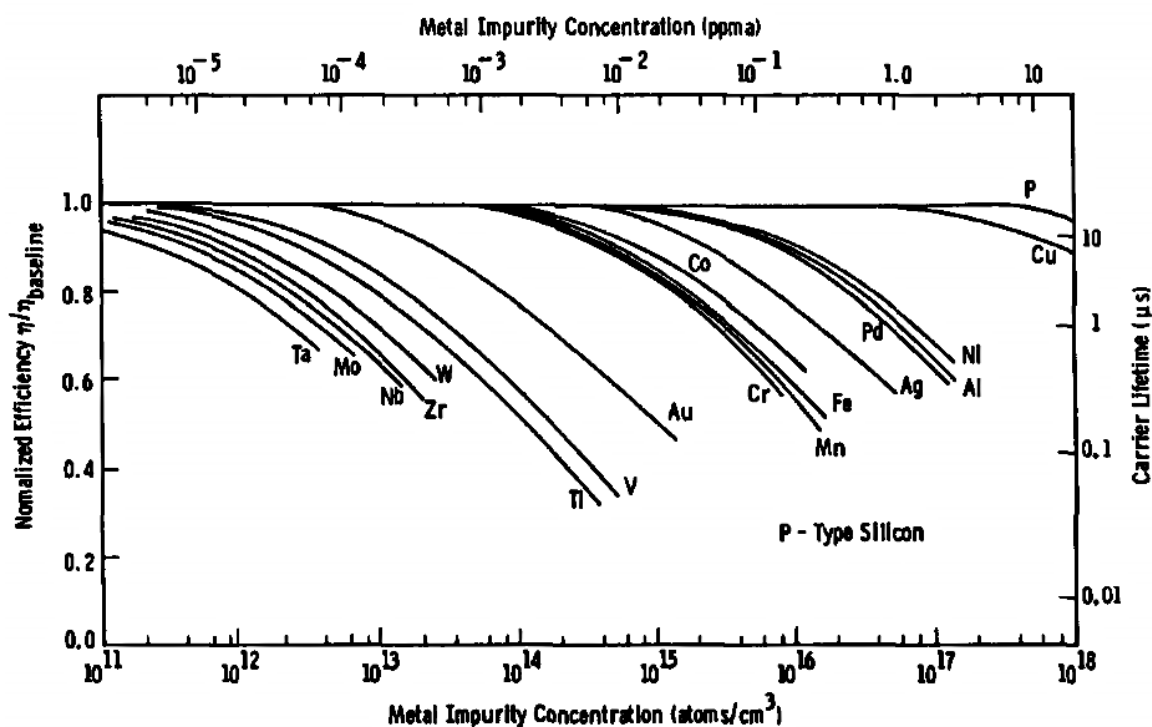


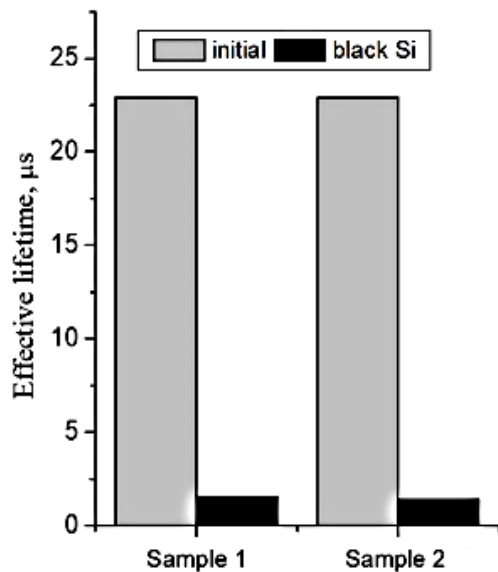
Рисунок 3.18 — Час життя рекомбінації неосновних носіїв заряду та нормована ефективність сонячних елементів p+n як функція концентрації металургійних домішок [239, 240]

ВІМС вимірювання часток різних елементів по товщині пластини показали суттєве легування кремнієвої пластини атомами домішок (Рис. 3.19 (зразок 2) та Рис. 3.20 (зразок 2)). Елементи, зазначені в підписах, досліджувалися до глибини близько 120 нм. Відображено лише дані для найважливіших зареєстрованих домішок. Встановлено, що легування домішками не збурює об'єм матеріалу, бо концентрація домішок із складових нержавіючої сталі (Fe та Cr) швидко зменшується з глибиною, концентруючись в поверхневому шарі. Розподіл атомів Cu при нагріві зразка зменшується з глибиною навіть швидше, ніж розподіл Fe та Cr. Інші домішки (Ni, C та O) реєструються на фоновому рівні.

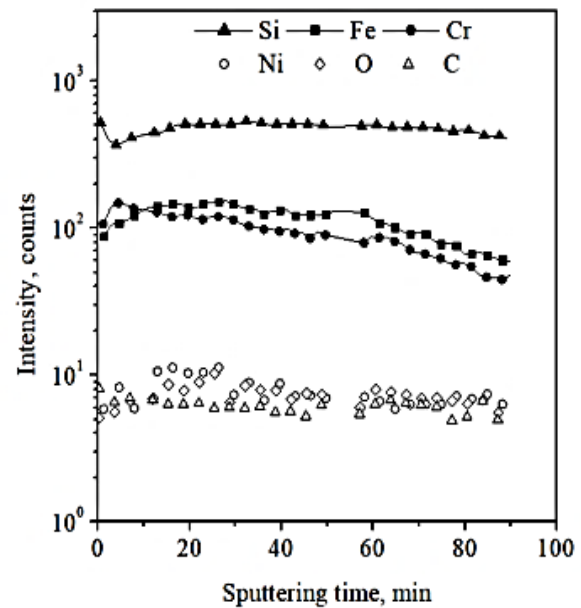
Таким чином, використовуючи мідь в якості метала ініціатора в режимі батутного розпилення поверхні напівпровідника кремнію можна не тільки модифікувати поверхню до стану чорного кремнію, а й зберігати/підвищувати час життя неосновних носіїв заряду.

Процес батутного розпилення показує бажані результати при нанесенні поверхневих плівок на монокристалічний кремній з попередньо модифікованою поверхнею. Відзначимо, що потік нанокластерів, який створюється у батутному

режимі, переносить матеріал мішені без зміни його складу на поверхню, що обробляється, таким чином формується покриття, в якому повторюється склад матеріалу мішені [33, 245]. На Рис. 3.21 (1) показана наноструктурована поверхня кремнієвої пластини КДБ-9 та поверхнева структура попередньо модифікованої кремнієвої пластини після покриття плівкою із неіржавіючої сталі 12Х18Н10Т (Рис. 3.21 (2)).



(1)



(2)

Рисунок 3.19 — Панель (1): зміна ефективного часу життя надлишкових неосновних носіїв заряду: сірий колір на діаграмі – початковий стан поверхні, чорний колір - після легування атомами металу ініціатора Ni (зразок 1) та Fe (зразок 2);

панель (2): ВІМС вимірювання часток різних елементів по товщині пластини при легуванні первинними іонами Ar^+ та ініціатором з аустенітної сталі марки 12Х18Н10Т (вимірювання властивостей виготовлених зразків виконані співавторами роботи [33, 235])

Плівка на пластину наносилась в робочій розрядній камері в режимі батутного розпилення, густина іонного струму 20 mA/cm^2 , потенціал мішені - 500 В. Пластина кремнію розміщувалась в робочій вакуумній камері з тиском плазмоутворюючого газу аргону приблизно один паскаль, потенціал тримача пластини мінус 50 В. Мішень із неіржавіючої сталі 12Х18Н10Т, яка розпилювалася в батутному режимі, розташовувалась на відстані 15 мм над пластиною кремнію і мала отвір, діаметр якого перевищує розмір зразка.

Результуюча структура згладжується, нанорозмірні заглиблення заповнюються таким чином, що типовий розмір поверхневих елементів стає менше 100 нм.

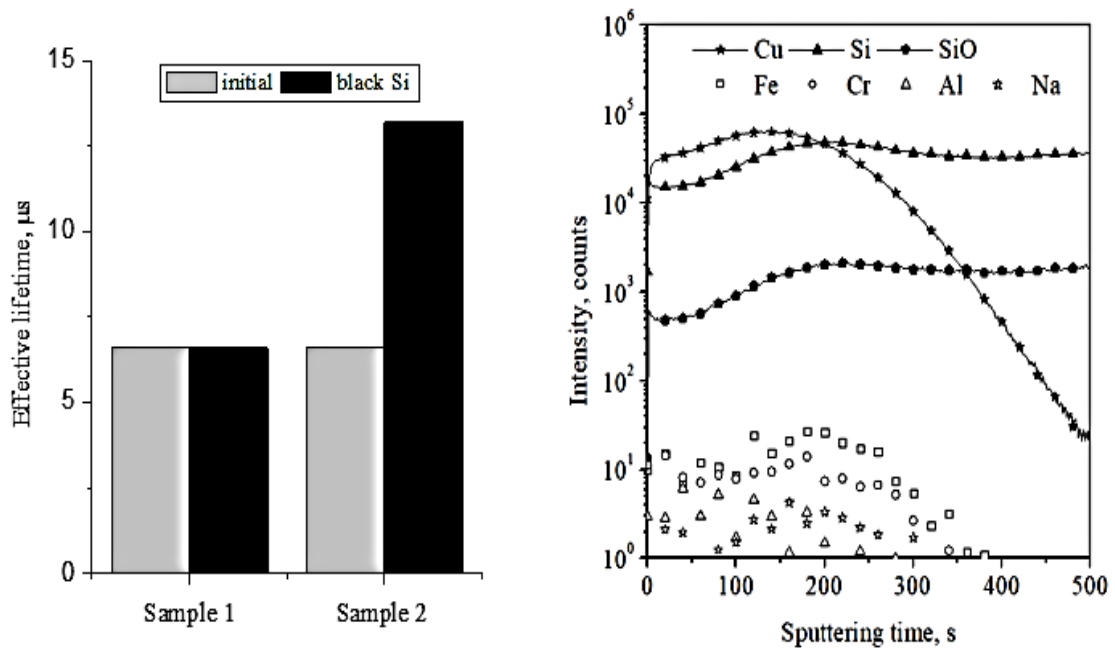


Рисунок 3.20 — Панель (1): зміна ефективного часу життя надлишкових неосновних носіїв заряду: сірий колір на діаграмі – початковий стан поверхні, чорний колір - після легування атомами металу ініціатора Cu, опромінених іонами Ag⁺ за кімнатної температури (зразок 1) та за температури 90 °C (зразок 2); панель (2): ВІМС вимірювання часток різних елементів по товщині пластини за легування первинними іонами O⁺ та металом ініціатором Cu (вимірювання властивостей виготовлених зразків виконані співавторами роботи [33,245])

Дослідження показали, що в результаті батутного розпилення перенесення матеріалу багатокомпонентних мішеней здійснюється у вигляді нанокластерів, а нано-структуровані плівки формуються на неструктурованих поверхнях. Розміри наноструктур плівок лежать у межах від одиниць до десятків нанометрів, що підтверджено стосовно мішеней з провідників, наприклад, металевих сплавів, таких як аустенітна сталь марки 12Х18Н10Т, легована сталь 38ХНЗМФ, мішеней з напівпровідників, наприклад, з легованого кремнію марки КЕМ-0,002 та мішеней з діелектриків, наприклад, з перовскітної кераміки La_{0,56}Li_{0,33}TiO₃ яка використовується як літій-провідний твердий електроліт для твердотільних літій-іонних акумуляторів.

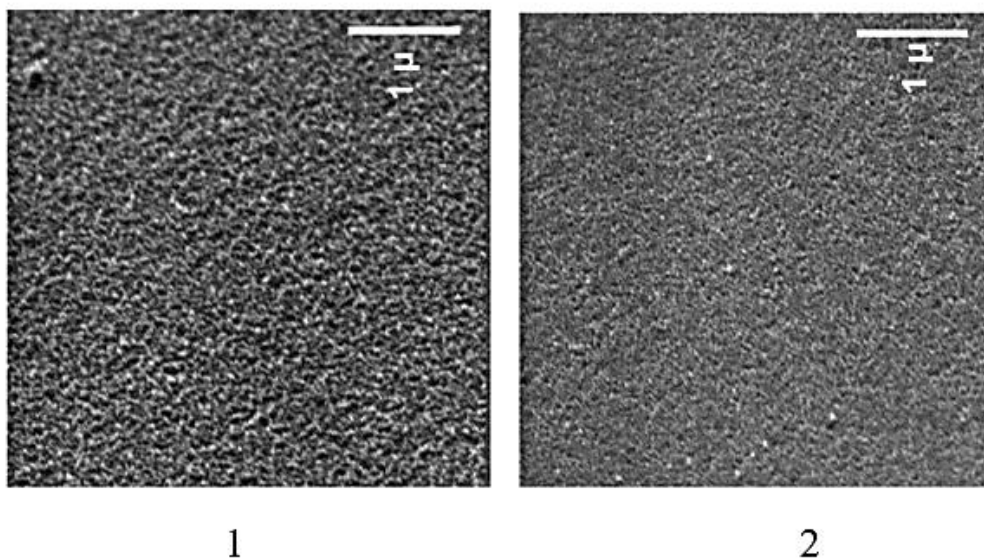


Рисунок 3.21 — СЕМ зображення (1) - наноструктурованої поверхні кремнієвої пластини КДБ-9 та (2) - плівки, нанесеної на пластину за режиму батутного розпилення мішені із аустенітної сталі марки 12Х18Н10Т [142]

Для формування високоадгезивних покриттів в батутному режимі розпилення попередньо створювати ієрархічні структури на поверхні не обов'язково. Нанокластери матеріалу, що викидаються з поверхні, прилипають і до не модифікованої поверхні за умови, що нанокластер не встигає здійснити пасивування за час прольоту до поверхні. Тобто, коли змінені електронні стани нанокластера залишаються активними і не стали пасивними внаслідок взаємодії з молекулами залишкового середовища, що існує в робочій камері, за час їх прольоту до поверхні.

Як приклад на Рис. 3.22 представлені АСМ зображення плівок з (1) - нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т та (2) - перовскітної кераміки $\text{La}_{0,56}\text{Li}_{0,33}\text{TiO}_3$, які сформовані в умовах батутного розпилення на полірованому монокристалічному кремнії марки КДБ-9. Розмір структур у площині підкладки становить від 15 нм до 20 нм для плівки з нержавіючої сталі та від 35 нм до 40 нм для плівки з перовскітної кераміки. У плівці, нанесеній в результаті батутного розпилення перовскітної кераміки, присутні фрагменти із середнім розміром біля 100 нм (Рис.3.22).

На прикладі плівки на Рис. 3.22 (2) з перовскітної кераміки, нанесеної на полірований кремній, показано порівняння складу матеріалу мішені та матеріалу нанесеної плівки, що свідчить про відтворення в плівці багатокомпонентного складу матеріалу керамічної мішені (Таблиця 3.2). Для досліджень формувались покриття з товщиною від 2 мкм до 5 мкм, що було достатньо для формування однорідної по товщині наноструктурованої плівки.

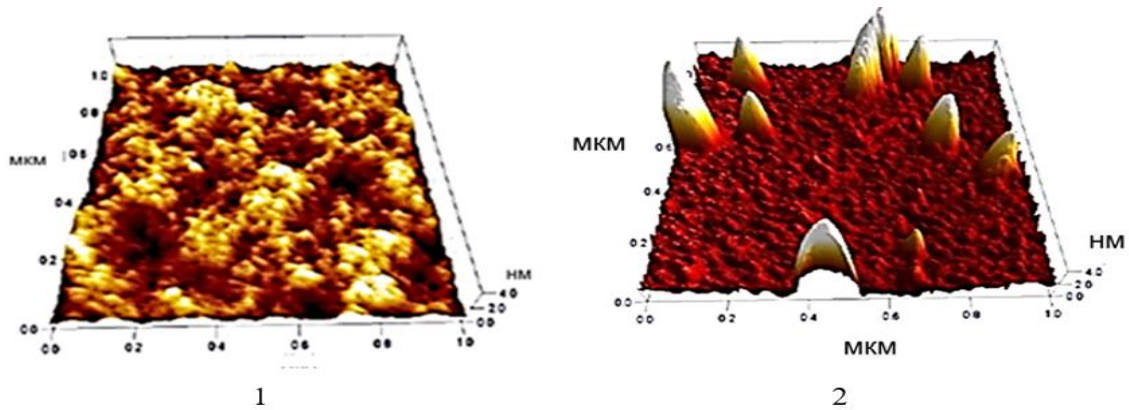


Рисунок 3.22 — АСМ зображення плівок на немодифікованих поверхнях полірованого монокристалічного кремнію КДБ-9 за використання мішеней: (1) - з сталі марки 12Х18Н10Т (розмір структур 15 нм ÷ 20 нм; (2) - з перовскітної кераміки $\text{La}_{0,56}\text{Li}_{0,33}\text{TiO}_3$ (розміри структур ~ 35 нм ÷ 40 нм з вкрапленнями фрагментів до ~ 100 нм) [142]

Формування плівок у вигляді нанокластерів при батутному розпиленні багатокомпонентних мішеней забезпечує формування плівки зі складом матеріалу мішені. Склад багатокомпонентного матеріалу мішені повторюється в сформованому покритті як для мішеней із сплавів, що містять одиниці або десятки відсотків легуючих компонентів, так і для мішеней із легованих матеріалів, де легуюча добавка становить соті частки відсотка (Рис. 3.23).

Порівняльний аналіз складу мішені з кремнію марки КЕМ-0,002 та плівки, яка сформована з цієї мішені шляхом її батутного розпилення, виконувався з використанням ВІМС обладнання. Порівняння підтвердило тотожність співвідношення Si та легуючого елементу As в мішені та плівці. Цей результат свідчить, що склад багатокомпонентного матеріалу плівки збережено навіть тоді, коли концентрація легуючої добавки мала.

Таблиця 3.2 – Енерго-дисперсійний аналіз складу матеріалу мішені та матеріалу нанесеної плівки з перовскітної кераміки на полірованому кремнії

Перовскіт $\text{La}_{0,56}\text{Li}_{0,33}\text{TiO}_3$				
Склад мішені			Склад плівки	
Елемент	Вагові %	Атомні %	Вагові %	Атомні %
O	37,41	73,33	33,16	70,41
Ti	29,23	19,14	25,85	18,33
La	33,35	7,53	39,71	9,71

ВІМС аналіз показав, що поверхня полірованої пластини кремнію, легованого миш'яком, збіднена миш'яком через його видалення з поверхні внаслідок нагрівання при поліруванні. У плівці, нанесеній при батутному розпиленні легованої пластини кремнію, легуюча компонента розподілена рівномірно по товщині плівки, її вміст відповідає кількості миш'яку в об'ємі пластини.

З експериментальних результатів випливає, що батутний режим дозволяє керувати розподілом легуючого елементу по товщині матеріалу, що надає можливість формувати поверхню з однорідним розподілом легуючого елемента. [142].

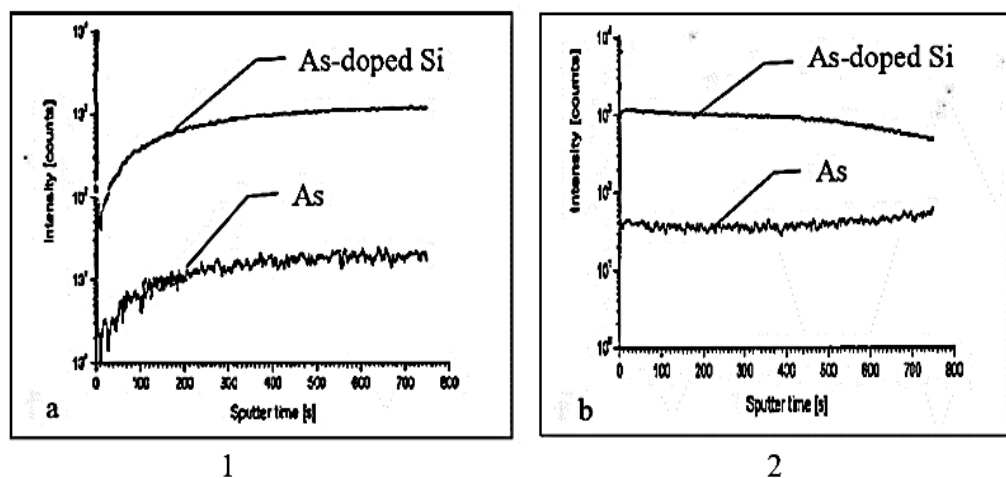


Рисунок 3.23 —ВІМС аналіз (1) - складу мішені монокристалічного кремнію марки КЕМ-0,002 та (2) - плівки, нанесеної батутним розпиленням з цієї мішені на поліровану пластину кремнію [142]

Матеріал багатокомпонентної мішені та матеріал плівки, нанесеної в розвиненому батутному режимі, досліджувалися за однакових умов на тому самому обладнанні (СЕМ з детектором енерго-дисперсійного аналізу) на прикладі розпилення мішені з аустенітної неіржавіючої сталі марки 12Х18Н10Т. Плівки формувалися за різних режимів розпилення – біля порогу прояву батутного ефекту та в умовах розвиненого батутного розпилення зі збільшенням енергії іонно-плазмового потоку на підкладинку. Встановлено, що в режимах розряду за порогом прояву батутного ефекту, коли швидкість розпилення ще не досягла найбільших значень, склад матеріалу осадженої плівки не повністю ідентичний складу матеріалу мішені, тому що перенос маси здійснюється, в значній мірі, розпиленими атомами. Cr в сплаві знаходиться в дефектах, а не в структурі сплаву (тому не реєструється методом рентгено-структурного аналізу), Cr розпилюється з більшою ймовірністю, ніж інші компоненти Fe, Ni, Ti. Цей процес візуально реєструється по появі поблизу поверхні бірюзового світіння, що відповідає спектральній лінії Cr, яке маскує малинове світіння плазмоутворюючого газу Ar (Рис. 3.4). На зразках, які обробляються в режимі з меншими енергіями іонно-плазмового потоку, склад плівки збагачується Cr до 20 %, що перевищує його табличне значення 18 % в складі 12Х18Н10Т. Зі збільшенням енергії потоку перенос маси з поверхні мішені відбувається переважно кластерними утвореннями. В режимі розвиненого батутного ефекту нерівноважний квазірідинний стан поверхні сприяє викиду кластерів внаслідок руйнування структури поверхні мішені (Рис. 3.9), і внесок нанокластерів в перенос матеріалу стає визначальним, а отже, з високою швидкістю нанесення формується плівка зі складом багатокомпонентної мішені. На прикладі порівняльного аналізу матеріалу мішені зі сталі марки 12Х18Н10Т та складу нанесеної плівки з матеріалу мішені, який проводився методом енерго-дисперсійного аналізу, визначено збіг складу матеріалу мішені та плівки та їх відповідність табличним значенням складу сталі марки 12Х18Н10Т.

Відтворення в покритті складу та структури багатокомпонентного матеріалу мішені є перевагою батутного режиму, тому що бажаний склад

багатокомпонентної плівки можна сформувати в технологічному процесі розпилення однієї багатокомпонентної мішені обраного складу.

3.3 Висновки до розділу 3

- Батутний режим обробки, що характеризується застосуванням щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків, є багатофункціональний за своїми можливостями.
- Колективне батутне розпилення пов'язано з формуванням квазірідинного стану поверхневих шарів та зміною електронних станів на поверхневих мікронано-утвореннях під дією щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків на поверхню твердого тіла без збурення об'єму матеріалу. В даній роботі квазірідинний стан шарів на поверхні твердого тіла є нерівноважним і утворюється внаслідок впливу на поверхню щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків. Затверділа квазірідинна структура спостерігається *a posteriori* в електронному мікроскопі.
- Визначено цільові параметри управління модифікацією поверхні твердого тіла в режимі батутного розпилення: енергія іонно-плазмового потоку, температура зразка, що обробляється, та флюєнс:
 - Енергія іонно-плазмового потоку є критичною для розвитку режиму батутного розпилення з переносом маси переважно у вигляді нанокластерів. Батутний режим з іонним струмом високої густини та низькими енергіями забезпечує вищу інтенсивність розпилення, ніж у звичайних режимах із низькими густинами високоенергетичних іонів в потоці, хоча й із більшим часом експозиції.
 - Температура зразка впливає на швидкість утворення квазірідинного стану поверхневих шарів та швидкості формування поверхневих структур через зміну коефіцієнту поверхневої дифузії.
 - Збільшення флюєнсу іонно-плазмового потоку в батутному режимі спочатку приводить до модифікації областей з низькою енергією міжкристалічного зв'язку в околах поверхневих дефектів, а надалі, зі зростанням флюєнсу структури розвиваються на початкових неоднорідностях поверхні.

Наступне зростання флюєнса приводить до заповнення всієї поверхні субмікронними структурами, що робить рельєф поверхні більш однорідним.

- Колективне батутне розпилення забезпечує перенос багатокомпонентного матеріалу мішені в покриття у вигляді нанокластерів, тому в покритті відтворюється склад і структура матеріалу мішені. Це підтверджено для металів, наприклад, Cu, сплавів на прикладі плівок з аустенітної неіржавіючої сталі 12X18H10T, конструкційної сталі марки Ст3; для напівпровідників з різним типом провідності, наприклад, монокристалічного кремнію з електронною провідністю марки КЕМ-0,002 та з дірковою провідністю марки КДБ-4,5; для діелектриків, наприклад, перовскітної кераміки $\text{La}_{0,56}\text{Li}_{0,33}\text{TiO}_3$ та полікору Al_2O_3 .

- Перенос матеріалу нанокластерами забезпечує вищу швидкість формування покриттів в режимі колективного батутного розпилення в порівнянні з процесами плазмово-активованого хімічного парового осадження (PECVD) та фізичного парового осадження (PVD).

- Встановлена активна роль переосадження іонізованих в приповерхневому шарі розпилених з поверхні частинок в появі та розвитку поверхневих структур, які переважно концентруються в областях з сильним неоднорідним електричним полем.

- Колективне батутне розпилення забезпечує:
 - модифікацію поверхні твердого тіла з утворенням на ній ієрархічних субмікронних структур з нанорозмірним рельєфом;
 - формування щільних адгезивних покриттів на металевих поверхнях, наприклад, Cu, включаючи сплави, наприклад, конструкційної сталі марки Ст3, легованої сталі марки 38ХН3МФ, аустенітної сталі марки 12X18H10T;
 - створення покриттів на напівпровідниках з різним типом провідності, наприклад, на монокристалічному кремнії з електронною провідністю марки КЕМ 0,002 та з дірковою провідністю марки КДБ-4,5, КДБ-9; на діелектриках, наприклад, на перовскітній кераміці $\text{La}_{0,56}\text{Li}_{0,33}\text{TiO}_3$ та полікорі Al_2O_3 (при створенні покриттів на діелектриках та напівпровідниках необхідно легувати поверхню домішками металів-ініціаторів);

- формування багатокомпонентних покриттів різнорідних матеріалів, які міцно зв'язані з основою, коли матеріал мішені та поверхні, що обробляється, мають суттєво різні фізичні властивості, наприклад, для плівки з аустенітної сталі 12Х18Н10Т на монокристалічному кремнії КДБ 9, плівки перовскітної кераміки $\text{La}_{0,56}\text{Li}_{0,33}\text{TiO}_3$ на поверхні монокристалічного кремнію марки КДБ-9, плівки металу Cu на полікорі Al_2O_3 ;
- формування покриттів з рівномірним розподілом легуючої домішки по глибині плівки;
- модифікацію поверхні, коли вона набуває нових фізичних властивостей, наприклад, змінюється коефіцієнт відбиття світла, змінюється час життя надлишкових неосновних носіїв заряду.

4 УПРАВЛІННЯ МОРФОЛОГІЄЮ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ

4.1 Формування функціонально стабільних покриттів на поверхні твердого тіла під дією низькоенергетичних іонно-плазмових потоків

На поверхні субмікронних структур в нанорозмірних утвореннях під дією внесеної енергії виникають змінені електронні стани. Це створює умови для адгезії налітаючих частинок з матеріалу, властивості якого відрізняються від матеріалу основи. Адгезія унеможлиблює відшарування функціональної плівки внаслідок стресових навантажень на межу між плівкою та матеріалом основи. Перевірка адгезії плівки до основи здійснювалось моделюванням стресового навантаження на неї, наприклад, або багаторазовим перегинанням пластини з плівкою до повного її руйнування в місці перегину на уламки, або дією тиску індентора на пластину з плівкою величиною $17,5 \times 10^3$ кГ/см².

Головним чинником адгезії різнорідних матеріалів після батутної модифікації поверхні підкладки є утворення дворівневої структури в складі наноутворень по поверхні субмікронних структур. За відсутності нанорозмірних утворень посилення адгезії плівок не спостерігається. Адгезія забезпечується, також за рахунок утворення зони взаємного проникнення матеріалів мішені і підкладки (Рис. 3.20).

На Рис. 4.1 показаний скол пластини монокристалічного кремнію. Зона (1) – поверхня розподілу скол-простір, зони (2) та (3) – перехідний шар, який є нано-структурованою поверхнею кремнієвої підкладки із взаємним проникненням матеріалів підкладки і плівки, зона (4) – плівка із неіржавіючої хромонікелевої сталі марки 12X18H10T.

Розподіл складу матеріалу по товщині показано в таблиці 4.1. Із порівняння даних Таблиці 4.1 стосовно складу плівки в зоні 4 та складу мішені, з якої формувалась плівка внаслідок батутного розпилення цієї мішені, видно, що батутна технологія забезпечує відтворення в плівці складу багатокomпонентної мішені.

Таблиця 4.1 — Розподіл елементного складу матеріалу по товщині плівки із аустенітної сталі марки 12X18H10T на монокристалічному кремнії з попередньо модифікованою поверхнею, СЕМ зображення якої показаною на Рис. 4.1 [142]

Елемент	Зона 1, вагові %	Зона 2, вагові %	Зона 3, вагові %	Зона 4, вагові %	Мішень. вагові %
Si	100,00	91,46	18,38	0,85	1,44
Fe		5,96	60,03	71,85	70,71
Cr		2,58	15,52	18,02	18,89
Ni			5,78	8,95	8,65
Ti			0,29	0,33	0,31
Всього	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

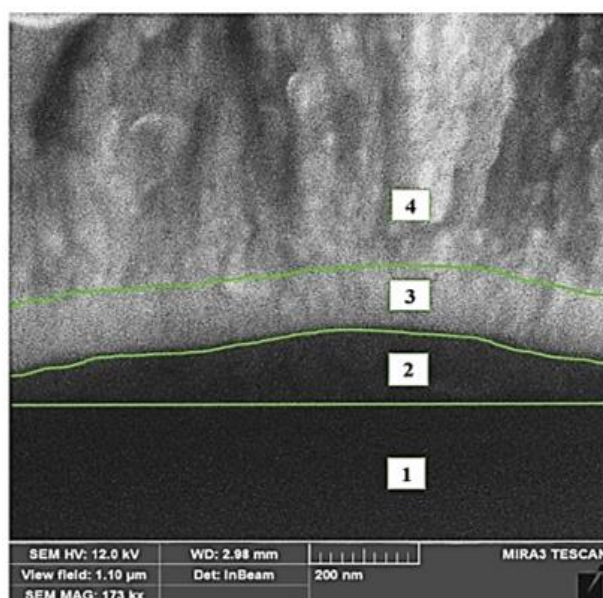


Рисунок 4.1 — СЕМ зображення сколу пластини монокристалічного кремнію КДБ 9 з наноструктурованою поверхнею та нанесеною плівкою з аустенітної сталі марки 12X18H10T

Ширина зони взаємного проникнення становить біля 150 нм. Саме ця зона забезпечує адгезію плівки сталі марки 12X18H10T без будь-яких ознак її відшарування на сколі кремнієвої пластини. Адгезія визначається не стільки розвиненою поверхнею нанорозмірної структури перехідного шару, скільки зміною електронних станів в нанорозмірних елементах структури поверхні, де діють сильні атомні зв'язки між електронами в атомах поверхні матеріалу та ядрами налітаючих частинок, а взаємне проникнення матеріалів підсилює адгезію. Зміна електронних станів в квазірідинних поверхневих шарах матеріалу

під дією низькоенергетичних щільних іонно-плазмових потоків саме і є причиною адгезії. Про це свідчать результати електрохімічних досліджень, які показали суттєве підвищення електрохімічної активності поверхні металів після їх нанорозмірного батутного текстурування [142, 242, 243].

Крім адгезії, складу та структури функціональної плівки, важливою характеристикою процесу її утворення є його швидкість. Батутне нанорозмірне текстурування поверхні виробів, крім міцної адгезії, приводить до збільшення швидкості формування покриттів від 1,5 до 2 разів в порівнянні з традиційними PVD та PECVD процесами на нетекстурованих поверхнях. Цей параметр визначає продуктивність технології формування покриттів та її практичну привабливість. За цим показником батутна технологія забезпечує швидкості нанесення покриттів, які на порядки перевищують ті, що реалізуються в широко розповсюджених магнетронних системах. За енергії іонів Ar в потоці величиною 500 eV, що бомбардують мішень, питомій потужності іонно-плазмового потоку 10 Вт/см^2 та робочому тиску біля одного паскаля швидкість формування плівки на поверхні підкладки, розташованої на відстані 50 мм від мішені, в залежності від матеріалу мішені становила від 0,4 мкм/хв. до 0,6 мкм/хв. Саме нанокластерний перенос матеріалу мішені в батутному режимі розпилення забезпечує високу швидкість нанесення плівки та рівномірність розподілу товщини по площі. Товщина плівки контролювалась ваговим методом з точністю до 10 %, що достатньо для практичних застосувань, оскільки при використанні батутного розпилення для нанесення покриттів їх функціональна стабільність забезпечується вже тоді, коли товщина плівки становить біля 2 мкм.

З урахуванням того, що функціональні покриття, сформовані батутною технологією, забезпечують високі експлуатаційні характеристики (наприклад, адгезію, захист від корозії, високі трибологічні властивості, мікротвердість тощо) вже при товщинах покриття в 2 мкм, батутна технологія демонструє продуктивність в десятки разів вищу, ніж забезпечують відомі вакуумні технології.

Разом з цим, коли поверхня попередньо модифікована і на ній сформовані ієрархічні структури різних масштабів, то така розвинена в субмікронному масштабі поверхня пропонує більше місця для прилипання частинок, що налітають, збільшується загальна площа контакту плівки з поверхнею, а це забезпечує формування міцної адгезивної плівки, що завжди є бажаною ціллю. Важливою властивістю модифікованої в батутному режимі поверхні є збільшення швидкості нанесення на неї плівок в процесах плазмохімічного (PECVD) та фізичного осадження (PVD) з парової фази в порівнянні зі швидкістю нанесення на не модифіковані поверхні, тобто зменшується час формування плівки заданої товщини (Таблиця 4.2).

Таблиця 4.2 — Поверхнева густина плівок за різних методів їх формування

Спосіб формування плівки	Поверхнева густина плівки, мг/см ²		Збільшення маси плівки, %
	Поверхня не модифікована	Поверхня модифікована	
PECVD	1,7	2,6	53
PVD	1,6	2,0	25
Батутне розпилення	1,5	1,5	0

Швидкість нанесення плівок контролювалась за вагою нанесеної плівки за однаковий час обробки [142]. Порівняння швидкості за трьох способів нанесення плівок наведено в Таблиці 4.2, а саме, для:

- плівки кремнію на монокристалічний кремній КДБ-9 у процесі PECVD за умов розкладання силану SiH₄ в плазмі геліконного розряду, коли маса переносилася іонами та атомами кремнію;
- плівки із нержавіючої сталі на аустенітну сталь марки 12X18H10T у процесі PVD з використанням плазмово-дугового джерела, коли маса переносилася іонами та атомами компонентів нержавіючої сталі в суміші з

мікрокраплями мікронного розміру, які становили від 20 % до 25 % від маси плівки;

- плівки із аустенітної сталі марки 12X18H10T на таку ж сталь в режимі батутного розпилення, коли перенесення маси здійснювалося нанорозмірними кластерами.

Розвиток ієрархічних структур також приводить до значного збільшення швидкості осадження порівняно з немодифікованими поверхнями (Таблиця 4.2). Зростання швидкості відбувається, коли плівки формуються методами PECVD та PVD, в яких перенесення маси на підкладку здійснюється іонними та атомними компонентами іонно-плазмового потоку. Позитивний ефект менш виражений, якщо потік маси містить значну частку мікрокрапель, як це має місце у процесі PVD. Якщо плівку покриття утворюють нанокластери, які викидаються під час батутного розпилення мішені, то зростання швидкості осадження відсутнє взагалі, оскільки нанокластери вбудовуються в немодифіковану поверхню таким же чином, як іони і атоми в наноструктуровану поверхню. Збільшення швидкості нанесення плівок на нано-структурованій поверхні більш ніж на 50%, коли плівка формується з потоку іонів і атомів, можна пов'язати зі скороченням часу та шляху міграції частки, що налітає, по поверхні основи до її вбудовування в структуру основи. Це послаблює процес випаровування атомних частинок матеріалу плівки з поверхні підкладки.

Структурування поверхні в нанорозмірному масштабі та перенос матеріалу в формі нанокластерів при батутному розпиленні створюють умови для формування щільних адгезивних покриттів із перенесенням в покриття складу витратного матеріалу. Змінюючи умови процесу розпилення, а саме, енергію іонів в іонно-плазмовому потоці, температуру зразка та час експозиції можна контролювати морфологію поверхні, адгезію покриття до основи, усувати дефекти та мікротріщини, управляти шорсткістю модифікованої поверхні.

Представлені результати різноманітного застосування іонно-плазмових потоків в режимі батутного розпилення для модифікації поверхонь таких матеріалів, як метал Cu, конструкційна сталь марки Ст3, аустенітна сталь марки

08X18H10T, монокристалічний кремній та перовскітна кераміка $\text{La}_{0,56}\text{Li}_{0,33}\text{TiO}_3$, полікор Al_2O_3 підтверджують універсальність цього процесу для модифікації поверхні твердих тіл з дуже різними фізичними властивостями.

Дослідження стійкості плівки виконувались за допомогою мікрозондової системи «Мікрон-гама», призначеної для дослідження фізико-механічних властивостей матеріалів методами динамічного сканування. Загальний вигляд приладу «Мікрон-гама» представлений на рисунку 4.2.

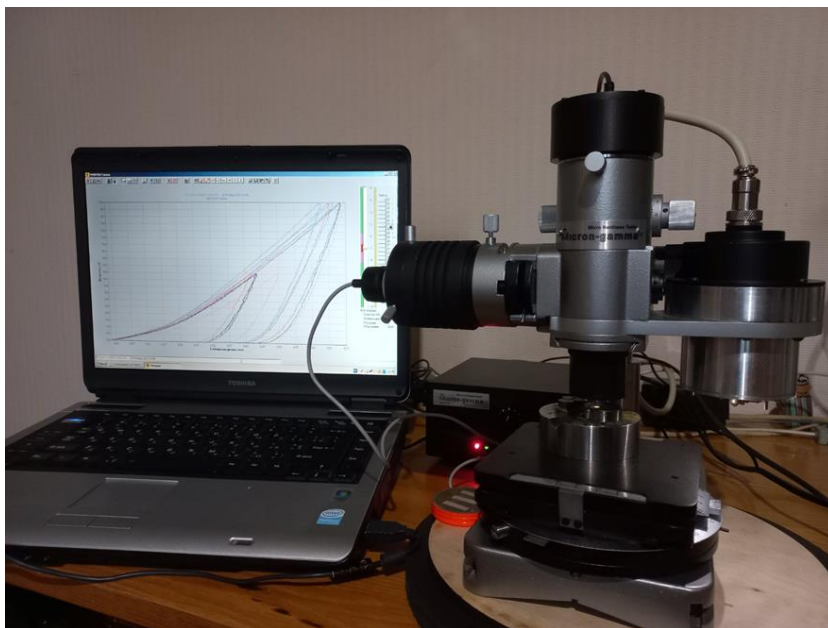


Рисунок 4.2 — Загальний вигляд мікро-зондової системи «Мікрон-гама».

Вимірювання адгезії плівок, сформованих в батутному режимі розпилення виконано з використанням мікро-зондової системи «Мікрон-гама» [243], в режимі скретч тестера. Спосіб вимірювань базується на скануванні діамантовим індентором з діаметром вістрям менше 50 мкм плівки із неіржавіючої сталі, нанесеної на попередньо текстуровану поверхню сталі марки 38ХНЗМФ. Результати сканування поверхні зразка наведені на Рис. 4.3 при максимальному навантаженні на індентор 30 г (ліва сторона фото) та 60 г (права сторона фото). Індентор, заглиблюючись у поверхню, залишає на ній слід, який розширюється зі збільшенням заглиблення індентора. При більшому максимальному навантаженні ширина сліду зростає.

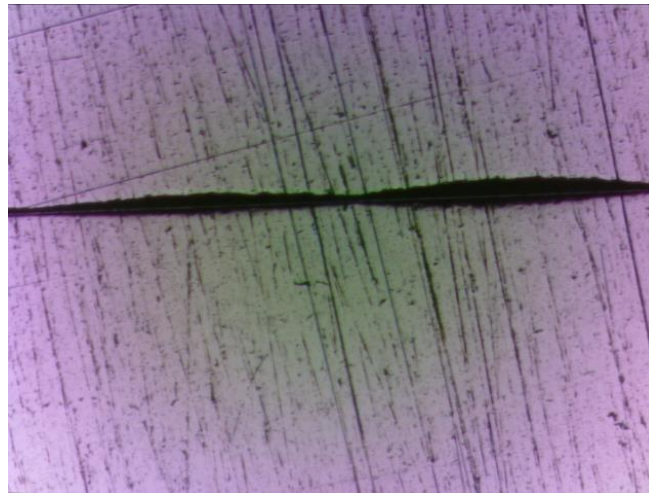


Рисунок 4.3 — Зображення сліду на поверхні зразка при її скануванні конусоподібним діамантовим індентором

На Рис. 4.4 наведені результати сканування діамантовим індентором плівки із хромонікелевої неіржавіючої сталі, нанесеної без попереднього субмікронного та нанорозмірного структурування поверхні матеріалу (1) та плівки, нанесеної після попереднього субмікронного та нанорозмірного структурування поверхні (2).

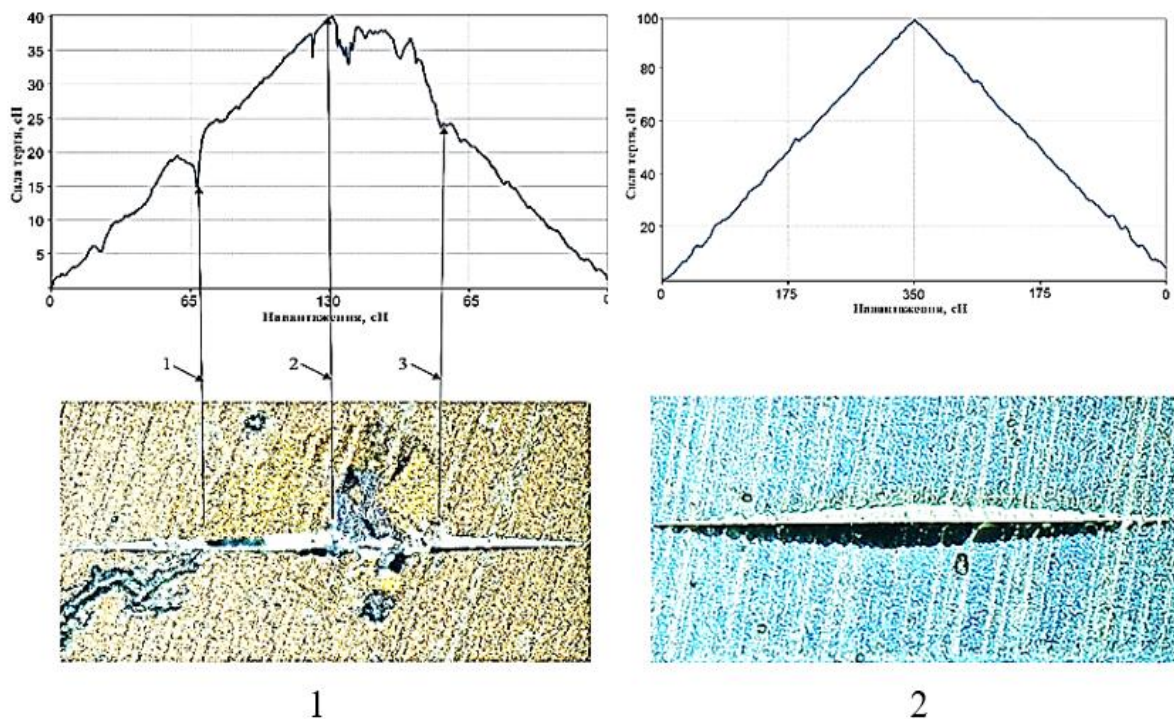


Рисунок 4.4 — Результати сканування діамантовим індентором з вістрям діаметром 50 мкм плівки із аустенітної сталі марки 12X18Н10Т, нанесеної на конструкційну сталь Ст3

Початок відшарування плівки, яка нанесена на немодифіковану поверхню матеріалу відповідає тиску біля $3,5 \times 10^3$ кГ/см² (вертикальна стрілка з

позначкою 1 на Рис. 4.4 (1)), а повне руйнування плівки настає коли тиск індентора $6,5 \times 10^3$ кГ/см² (вертикальна стрілка з позначкою 2 на Рис. 4.4 (1)). Характер руйнування у вигляді відшарування макроскопічних фрагментів плівки відповідає тим, які мають місце за значних теплових або механічних навантажень. На плівці, нанесеній після попереднього субмікронного та нанорозмірного структурування поверхні основи навіть за тиску індентора $17,5 \times 10^3$ кГ/см² (навантаження 350 сН на індентор з вістрям діаметром 50 мкм) відсутні будь-які ознаки відшарування плівки (Рис.4.4 (2)) [234, 243].

Попередня модифікація поверхні твердого тіла в режимі батутного розпилення перед нанесенням на неї плівки забезпечує створення якісних високоадгезивних покриттів для таких суттєво відмінних за властивостями матеріалів, як метал та кераміка. Як свідчить фото (1) Рис. 4.5, плівка з металу Cu на початковій немодифікованій поверхні полікору Al₂O₃ відшарувалась одразу після охолодження обробленого зразка. На попередньо модифікованій поверхні полікору, за батутного розпилення мішені з металу Cu, сформована якісна щільна мідна плівка, як видно на фото Рис. 4.5 (2).

Відсутність відшарування плівок на ієрархічно модифікованій поверхні навіть за екстремальних навантажень свідчить про досягнення адгезії сформованої плівки та її здатність стабільно функціонувати в таких умовах.

Зміна електронних станів в нанорозмірних утвореннях квазірідинного поверхневого шару приводить до зменшення роботи виходу електронів і є причиною не тільки посилення адгезії нанесених на неї плівок, але й переходу поверхні в гідрофільний стан.

Стосовно змінених електронних станів на модифікованій поверхні твердого тіла: після обробки в батутному режимі розпилення формуються поверхневі нанорозмірні структури. На поверхнях цих структур атоми не мають тих звичних атомів-сусідів, що формують рівноважну ґратку об'ємного матеріалу, вони слабо зв'язані між собою та мають змінені електронні стани.

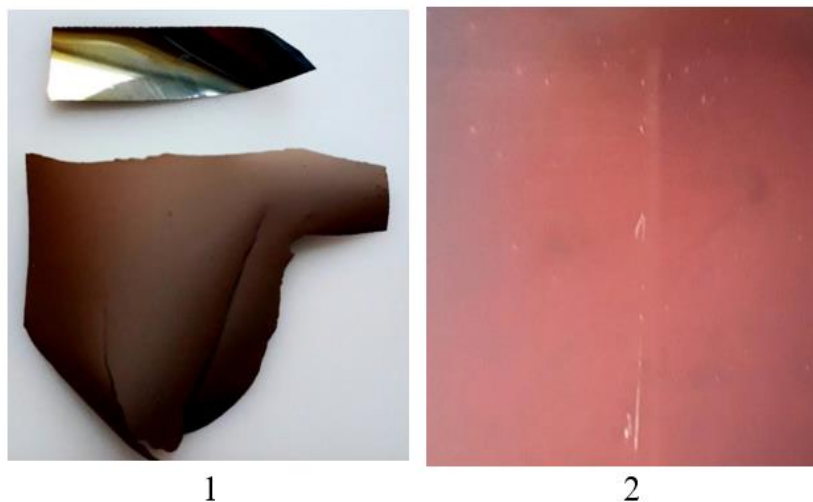


Рисунок 4.5 — Фото плівок міді: (1) - відшарована плівка міді на немодифікованій поверхні кераміки полікору марки ВК-100-1, (2) - якісна плівка міді на модифікованій поверхні кераміки полікору марки ВК-100-1

Атоми на нанорозмірних поверхневих утвореннях мають некомпенсовані зв'язки, що приводить до зниження роботи виходу вільних для взаємодії електронів. Внаслідок компенсації цих зв'язків посилюється адгезія матеріалу, що надходить на таку поверхню, що приводить до зміни властивості змочуваності поверхні. Частинки крапель води зв'язуються з поверхневими атомами нанорозмірних структур та утримуються на вершинах таких нанорозмірних структур. Пасивація в атмосферному середовищі модифікованої поверхні з ієрархічними структурами приводить до релаксаційної зміни електронних станів та спричиняє перехід її властивостей від гідрофільних до гідрофобних, а форма краплі утримується поверхневим натягом на субмікронних структурах. Відповідні дані для зразка із нержавіючої хромонікелевої сталі наведені на Рис.4.6 [234, 243]. На цьому рисунку безпосередньо на фото ліворуч позначені номери послідовності фотографування зразку через відповідні проміжки часу. Праворуч на фото зафіксований час здійснення фотографування. Перше фото за номером 00 здійснено через 15 хвилин після вилучення зразка з вакуумної камери в атмосферу. Праворуч на рисунку наведені виміряні значення кута змочування.

Кут змочування на немодифікованій поверхні становить біля 90° , а для модифікованої поверхні після її вилучення з вакуумної камери в атмосферу кут

Фото краплі рідини на текстурованій поверхні		Кут змочування, градусів
00	11:33	20,9
1П	12:16	32,7
2П	13:04	101,8
3П	13:50	138,4
4П	14:46	142,1
5П	15:38	145,5

Рисунок 4.6 — Перехід модифікованої поверхні чорної сталі від гідрофільного до гідрофобного стану в залежності від часу її перебування в атмосферному середовищі (на кожному фото час позначений вгорі праворуч). Потенціал тримача зразка мінус 500 В, густина іонного струму 14 мА/см²

змочування змінюється в інтервалі від 20 ° до 150 ° внаслідок пасивації поверхні. Посилення гідрофобних властивостей відносно зразка з нетекстурованою поверхнею імовірно пов'язане з тим, що після пасивації поверхні зменшується роль нанорозмірних структур, а її властивості визначаються лише поверхневими субмікронними структурами, які відповідальні за гідрофобність.

Після подолання ефектів пасивації шляхом іонно-плазмового очищення поверхні текстурованого зразка, що перебував в атмосфері, його гідрофільний стан відновлюється. Як свідчать експерименти, відновлюються також умови для адгезії різнорідних металевих матеріалів, що забезпечує практичне використання батутної модифікації поверхні в іонно-плазмовій інженерії.

Зниження роботи виходу електронів експериментально підтверджується існуванням розряду з порожнистим катодом в трубці довжиною на порядок більшою за її діаметр. За умови появи батутного розпилення внутрішньої поверхні металеві труби, як видно з Рис.4.7(1), розряд самопідтримується зі струмом від одного ампера при напрузі від 100 В. За відсутності умов зниження роботи виходу електронів з катода, наприклад, в звичайному тліючому розряді, режим якого показаний на Рис.4.7 (2), для підтримання розряду в амперному діапазоні струмів потрібні значно більші, кіловольтні напруги розряду [243].

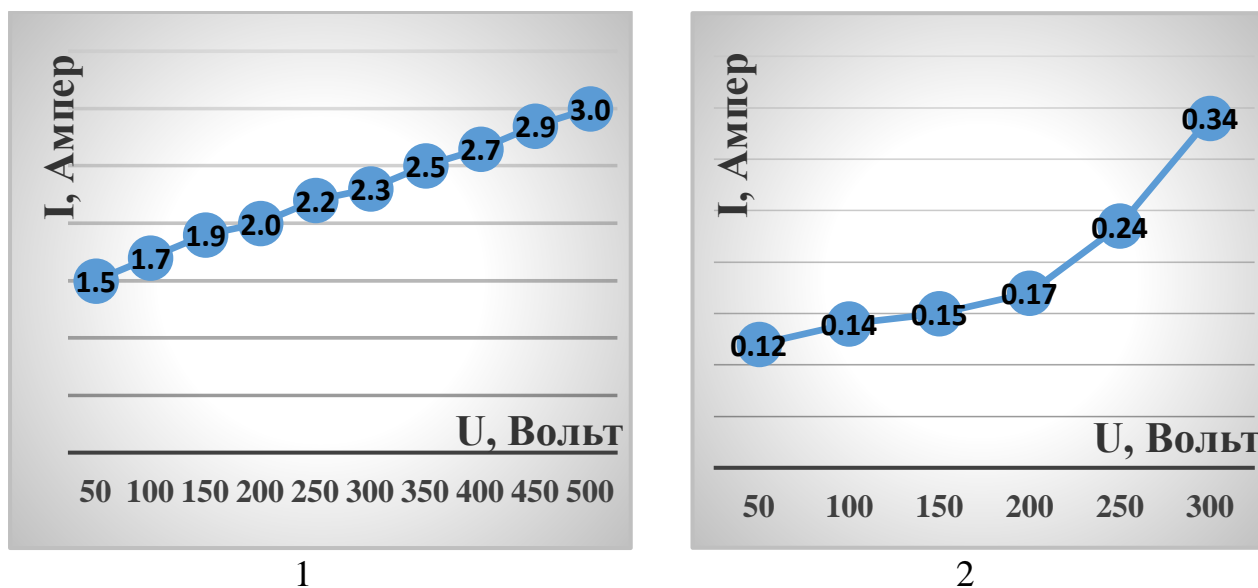


Рисунок 4.7 — Вольт-амперна характеристика вторинного тліючого розряду в металевій трубці діаметром 30 мм, довжиною 400 мм за різних величин потужності ініціюючого геліконного розряду: (1) – 600 Вт, (2) – 200 Вт

Зі зниженням роботи виходу електронів зростає інтенсивність вторинної електрон-іонної емісії та ефективність іонізації, а труба виконує роль електрода

вторинного несамоствійного розряду, а не плоского зонда, на який спрямовано плазмовий потік, як це має місце в [18].

Зміна енергетичних станів під дією низькоенергетичних іонів підтверджується експериментальними даними, представленими в [214], отриманими за бомбардування змішаним іонним пучком з суміші іонів CO^+ та N_2^+ , який дозволяє одночасне опромінення поверхні кремнію іонами вуглецю, азоту та кисню, що не тільки викликає чітко виражену морфологію брижів за малого флюенса іонів, але й формує латерально відмінні хімічні фази в нанометровому масштабі.

Дослідження механічних характеристик поверхневих шарів зразків виконувалися методом інструментального індентування з використанням мікро-зондової системи «Мікрон-гама» з (трикутним) алмазним наконечником Берковича при його навантаженні до 20 г та кроком між його уколами на поверхні зразка 40 мкм. Навантаження на індентор та глибина його вдавлення контролювалися приладом автоматично, автоматично розраховувалися показники твердості та модуля пружності поверхні.

Аналіз і обробка отриманих діаграм індентування базуються на методі Олівера і Фара (Oliver-Pharr method), який обрано як міжнародний стандарт у комерційних приладах визначення мікро-нано-твердості та модуля пружності для вивчення особливостей мікро-деформування поверхневого шару під навантаженням [243]. Метод інструментального індентування ґрунтується на аналізі « $P - h$ » діаграми - кривої навантаження P - глибина вдавлення h . Використовується індентор Берковича, який занурюється в матеріал під контрольованим навантаженням, та реєструється залежність прикладеного навантаження від глибини проникнення індентора. Площа проекції контакту при максимальному навантаженні розраховується на основі контактної жорсткості та даних про геометрію індентора. На « $P - h$ » діаграмі аналізується верхня частини кривої розвантаження. Вважається, що на стадії розвантаження деформація є переважно пружною, і її можна описати за допомогою теорії контактної механіки. Контактна жорсткість (нахил кривої розвантаження у точці

максимального навантаження) вимірюється безпосередньо з експериментальних даних. Твердість H визначається як максимальне навантаження поділене на площу проекції контакту. Модуль пружності обчислюється через приведену жорсткість, яка враховує пружні властивості як зразка, так і самого індентора.

Крива навантаження вказує на градієнт властивостей з глибиною вдавлювання (Рис. 4.9 (3)). Зазвичай крива має вигляд параболи, а на цій діаграмі початкова ділянка до 0,27 мкм показує вигин кривої навантаження, тобто, більшу твердість поверхні. Твердіше покриття сильніше опирається вдавлюванню індентора. Починаючи з глибини $h = 0,27$ мкм твердість зменшується, що видно на кривій навантаження діаграми « $P - h$ » (Рис. 4.9 (3)).

Співвідношення глибин вдавлювання для плівки товщиною 1,5 мкм свідчить про збільшення твердості текстурованої поверхні з плівкою покриття оціночно в $1,55 / 1,13 = 1,37$ рази до величини $5,557 \times 1,37 = 7,6$ ГПа. При подальшому заглибленні індентора на нього буде реагувати не тільки плівка, а й вся система плівка - основа. За реальних товщин перехідних шарів від 4 мкм до 5 мкм твердість має збільшуватися.

Глибина вдавлювання індентора після витримки з навантаженням 20 г становила 24 нм, що свідчить про зменшення повзучості поверхневого шару порівняно зі зразком з немодифікованою поверхнею.

Вимірювання характеристик поверхні здійснювались, згідно діаграм індентування з навантаженнями P на індентор від 1 до 20 г зі швидкістю навантаження 2 г/с.

З використанням методу інструментального індентування обраховувались наступні параметри поверхні:

- твердість за формулою Мартела

$$H_{\text{Мартел}} = (SI / 0,817) / h_I^2,$$

або за формулою Мейера

$$H_{\text{Мейер}} = ((0,1/0,245) \times F) / h_c^2;$$

- модуль пружності

$$E = \sqrt{\pi} \cdot (dF/dh) / [2 \times \sqrt{(24,5 \times h_c^2)}],$$

де h_I – глибина вдавлювання індентора в поверхню при максимальному навантаженні, h_c – зміщення контактної поверхні при вдавлюванні індентора в поверхню;

- коефіцієнт пластичності

$$K = S_I - \{[(h_I - h_c) \times F \times 0,5] / S_I\},$$

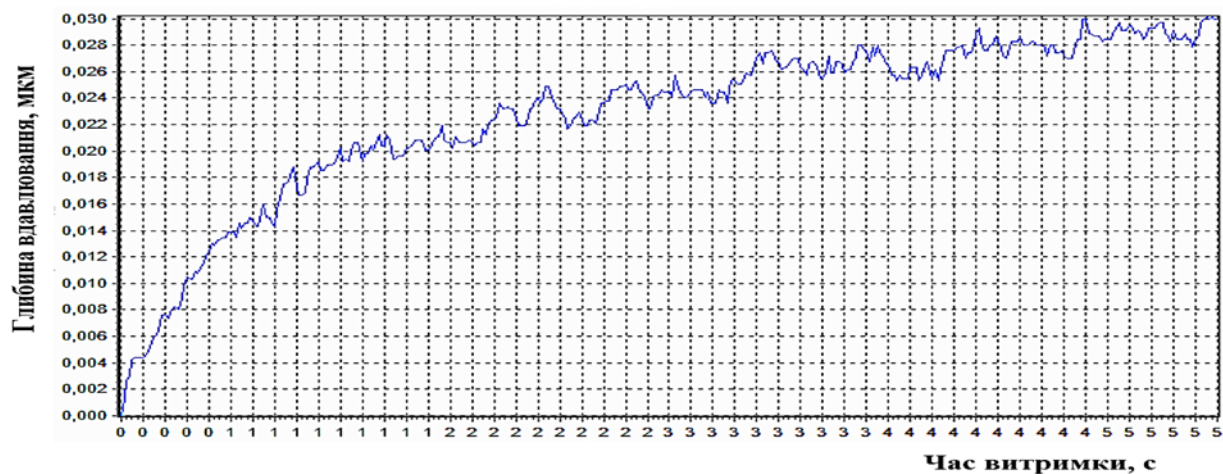
де F - сила навантаження на індентор, S_1 та S_2 – площі під кривою навантаження та розвантаження.

Залежність глибини вдавлювання індентора від часу його витримки на поверхні зразка для різних станів поверхні, а саме, початкової, модифікованої поверхні в режимі батутного розпилення та модифікованої поверхні, на яку нанесена плівка, показано на Рис. 4.8.

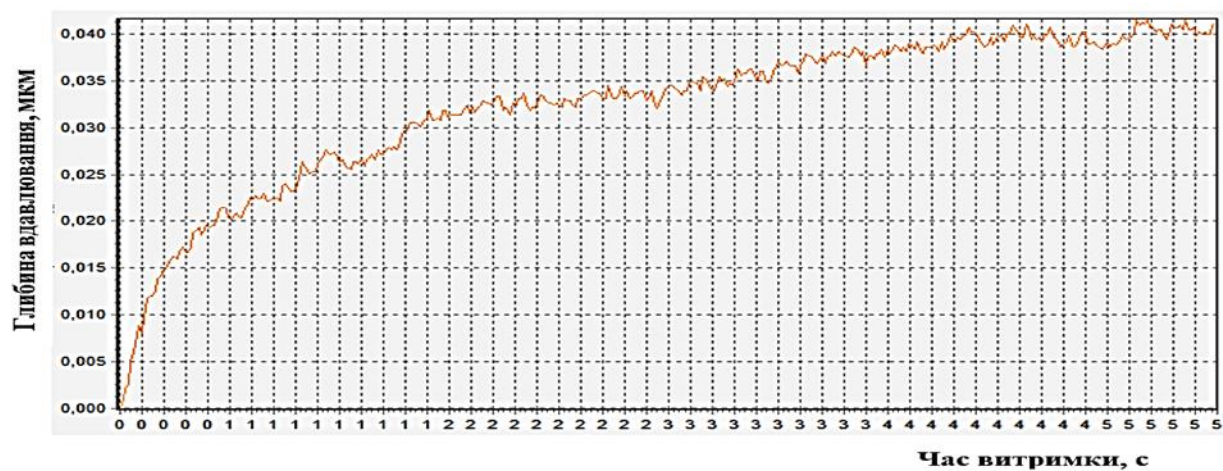
Результати вимірювань, наведені Таблиці 4.1, показують, що модифікована поверхня з нанесеною плівкою набуває вищих характеристик твердості на стику плівка-поверхня, та буде краще працювати в якості демпфера навантажень.

Таблиця 4.1 — Середні значення твердості, коефіцієнта пластичності та модуля пружності для плівки товщиною 1,5 мкм (застосовано індентор Берковича з навантаженням 20 г): (1) - початковий стан поверхні, (2) - модифікована поверхня, (3) - поверхня з нанесеною плівкою на модифіковану поверхню

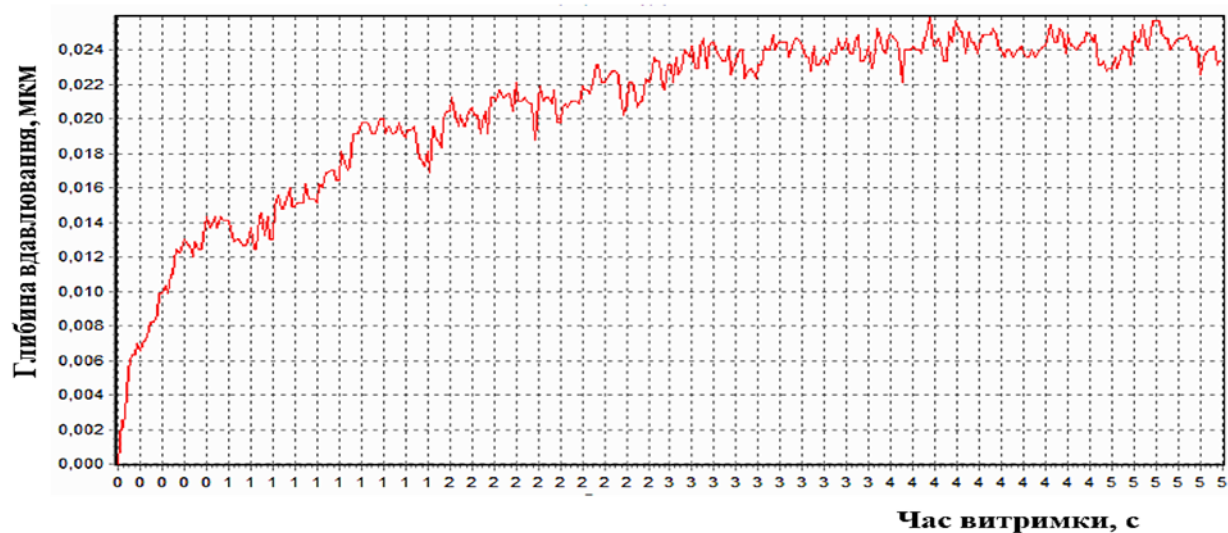
№	Твердість за Мейером, ГПа	Твердість за Мартелом, ГПа	Коефіцієнт пластичності	Модуль пружності, ГПа
(1)	5,063	4,935	0,906	191,840
(2)	4,228	4,477	0,958	239,140
(3)	7,268	7,691	0,865	162,000



1



2



3

Рисунок 4.8 – Залежність глибини вдавлювання індентора (від до від часу його витримки на поверхні зразка: (1) – початковий стан поверхні. (2) – модифікована поверхня, (3) – поверхня з нанесеною плівкою на модифіковану поверхню. Застосовано індентор Берковича з навантаженням 20 г

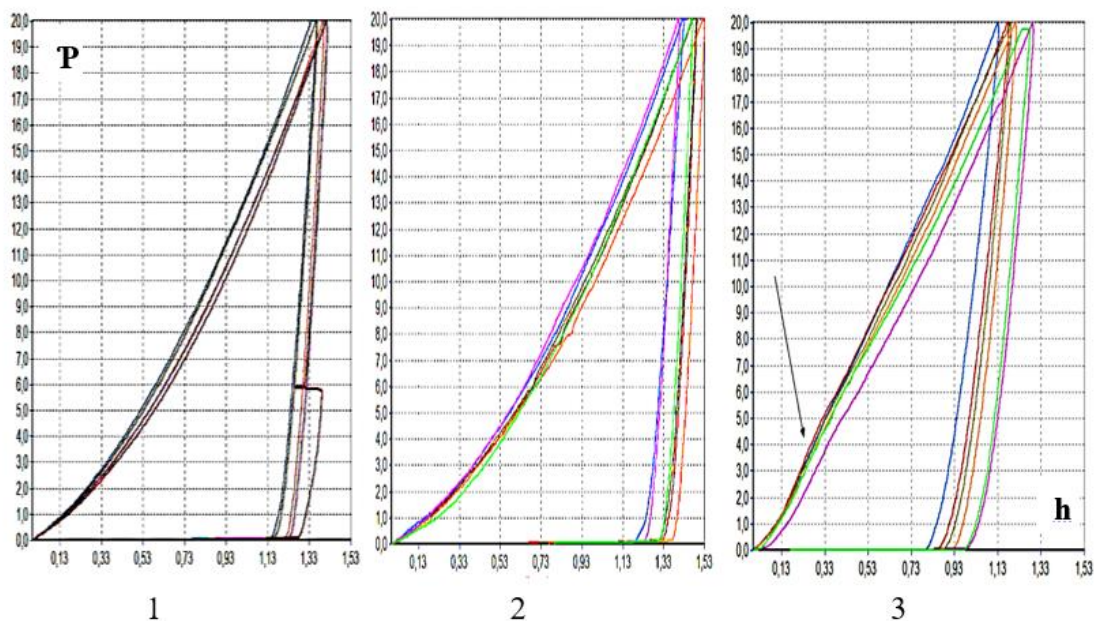


Рисунок 4.9 – Діаграми інденування: (1) – початковий стан поверхні, (2) – модифікована поверхня, (3) – поверхня з нанесеною плівкою на модифіковану поверхню. Застосовано індентор Берковича з навантаженням 20 г.

В батутному режимі розпилення під дією низькоенергетичних щільних іонно-плазмових потоків на поверхні твердого тіла створюються ієрархічні нано-субмікронні структури зі зміненими електронними станами поверхневих атомів, що надає модифікованій поверхні нових привабливих властивостей, таких як адгезія між різнорідними матеріалами покриття та поверхні матеріалу, велика щільність покриття, контрольована шорсткість.

4.2 Висновки до розділу 4

- Головною причиною адгезії різнорідних матеріалів після батутної модифікації поверхні є утворення ієрархічної дворівневої структури в складі наноутворень по поверхні субмікронних структур.
- Попередня модифікація поверхні в батутному режимі приводить до збільшення швидкості нанесення плівок на таку поверхню в процесах PECVD та PVD.
- Зміна електронних станів в атомах нанорозмірних утворень в поверхневому квазірідинному шарі твердого тіла викликає зменшення роботи виходу електронів і є причиною не тільки адгезії нанесених на неї плівок, але й переходу поверхні в гідрофільний стан.

- Потік нанокластерів, створених у батутному режимі, забезпечує відтворення в плівці складу багатокомпонентної мішені.
- Застосовуючи механізм батутного розпилення з використанням однієї багатокомпонентної мішені можна отримати для практичного застосування поверхневі шорсткі мікро-нано-структури та сформувати на них високоякісні функціональні покриття, які мають бажаний склад і необхідні експлуатаційні властивості.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Досліджено на основі гідродинамічної моделі хвильові механізми передачі зовнішньої ВЧ енергії в плазму з метою створення спрямованих щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків. Досліджено дію на поверхню твердого тіла щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків, визначені цільові параметри управління процесами формування покриттів та їх вплив на модифікацію поверхні з метою створення щільних високоадгезивних покриттів з високими фізичними властивостями. Досліджені властивості модифікованих поверхонь твердого тіла, які демонструють перспективність їх практичного застосування.

У дисертаційній роботі отримано нові важливі результати:

1. Досліджена трансформація р-поляризованої електромагнітної хвилі в зоні сильно неоднорідної ізотропної холодної плазми, яка містить точки плазмового резонансу для падаючої або трансформованої в другу гармоніку хвилі для різних профілів зон неоднорідності (монотонного та немонотонного), визначено внесок околиць резонансних точок в випромінювання другої гармоніки, визначені умови, за яких трансформація різко зростає, що викликає резонансне поглинання енергії електромагнітної хвилі, визначено розмір зони взаємодії, де здійснюється трансформація.

2. Досліджена трансформація р-поляризованої електромагнітної хвилі в зоні сильно неоднорідної гарячої плазми, що містить точки плазмового резонансу для немонотонного профілю неоднорідності з прогином, визначено коефіцієнт трансформації енергії в другу гармоніку. Показано, що коефіцієнт трансформації є немонотонною функцією кута падіння електромагнітної хвилі та різко зростає за визначених кутів падіння в околицях резонансних точок, показано, що зростання коефіцієнту трансформації в другу гармоніку в сильно неоднорідній плазмі визначається квадратом електронної температури в шарі плазми, що набагато перевищує дебаївський радіус, а надалі з ростом температури залежність стає осцилюючою.

3. Досліджений динамічний стан приелектродного шару на основі гідродинамічної моделі. Показано, що в приелектродному шарі плазми виникає постійний позитивний потенціал, що прискорює іони та пояснює закономірність поведінки енергії іонів в магнітному полі, що дозволяє визначити процеси на межі плазми та параметри управління іонного потоку.

4. Досліджено динаміку приелектродного шару ВЧ розряду в схрещених електричному та магнітному полях та визначена роль магнітного поля як фактору, що регулює енергію іонного бомбардування, підтверджена властивість приелектродного шару прискорювати іони до енергій, що значно перевищують температуру плазми. Визначена ефективна гранична умова, що пов'язує коефіцієнт дифузії електронів з параметрами плазми на межі плазма-шар, згідно якому повний заряд, що переноситься за ВЧ період на електрод рівний нулю. Визначено наявність ЕРС несиметричного розряду внаслідок того, що зустрічні приелектродні потенціали електродів різних площ не компенсуються, визначена можливість зміни полярності цієї ЕРС.

5. Вперше в співавторстві виявлено та досліджено новий спосіб розпилення поверхні твердого тіла під дією щільних низькоенергетичних іонно-плазмових потоків (батутний режим розпилення).

6. Вперше досліджено фізичні аспекти дії низькоенергетичних іонно-плазмових потоків на поверхню твердого тіла (батутний режим розпилення), в основі якого лежить створення нерівноважного поверхневого квазірідинного шару, який сприймає енергію іонно-плазмового потоку не змінюючи властивості твердого тіла в об'ємі.

7. Вперше досліджено застосування батутного режиму для модифікації поверхні твердого тіла в нанорозмірному та субмікронному масштабах, для матеріалів з різними властивостями - провідників, напівпровідників та діелектриків.

8. Вперше визначено цільові параметри управління модифікацією поверхні твердого тіла в режимі батутного розпилення: енергія іонно-плазмового потоку, температура зразка, що обробляється та флюєнс. Енергія іонно-

плазмового потоку є критичною для розвитку режиму батутного розпилення з переносом маси переважно у вигляді нанокластерів. Батутний режим з іонним струмом високої густини та нижчими енергіями забезпечує вищу інтенсивність розпилення, ніж у звичайних режимах із низькими густинами високоенергетичних іонів в потоці, хоча із більшим часом експозиції. Температура зразка впливає на швидкість утворення квазірідинного стану поверхневих шарів та швидкості формування поверхневих структур через швидкість поверхневої дифузії. Збільшення флюєнсу іонно-плазмового потоку в батутному режимі спочатку приводить до модифікації зон з низькою енергією міжкристалічного зв'язку в околах поверхневих дефектів, надалі, зі зростанням флюєнсу структури розвиваються на початкових неоднорідностях поверхні, а подальше, зростання флюєнса приводить до заповнення всієї поверхні субмікронними структурами, що згладжує рельєф поверхні.

9. Досліджено фізичні характеристики модифікованих поверхонь різних за властивостями матеріалів, як провідників, напівпровідників так і діелектриків. Досліджено механізми формування ієрархічних субмікронних структур з нанорозмірним рельєфом в батутному режимі на зародкових утвореннях в квазірідинному шарі на поверхні твердого тіла. Показано, що в умовах батутного розпилення вихід матеріалу з витратної мішені здійснюється у вигляді нанокластерів, а функціональні покриття на поверхні твердого тіла створюються з багатокомпонентного матеріалу, ідентичного витратному матеріалу однієї багатокомпонентної мішені, в тому числі, з метою забезпечення потрібного коефіцієнту відбиття світла.

10. Показано, що батутний режим розпилення поверхні твердого тіла під дією низькоенергетичних іонно-плазмових потоків великої густини є ефективним інструментом формування функціональних покриттів високої щільності та адгезії з відтворенням в покритті складу багатокомпонентної витратної мішені, з керованою спектральною залежністю коефіцієнту відбиття, що має високу практичну цінність для технологій отримання чорного кремнію для фотовольтаїчних елементів та літій-іонних батарей великої питомої ємності.

11. Перевагою батутного режиму є його енергетична ощадливість та екологічна дружність.

Частина результатів, представлених в кваліфікаційній роботі на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук, увійшли до роботи «Фізико-технічні засади створення керованих нано-мікроструктур на поверхні твердих тіл», за яку здобувачці в колективі співавторів присуджена Національна премія України імені Бориса Патона за Указом Президента України №660/2021 від 16.12.2021.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hirooka Y, Goebel D M, Conn R W, Campbell G A, Leung W K, Wilson K L, Bauer W, Causey R A, Morse D H and Bohdanský J. Materials Surface Modification by Plasma Bombardment Under Simultaneous Erosion and Redeposition Conditions. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1987 – Vol. 23, p. 458.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(87\)90471-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(87)90471-X).
2. Kowalski Z W. Ion-Bombardment Modification of the Surface Morphology of Solids.// Journal of Materials Science. – September 1990. – Vol. 25, Issue 9, pp. 3875-3879.
<https://doi.org/10.1007/BF00582453>.
3. Kowalski Z W. Ion-Bombardment Modification of Surface Morphology of Solids. // Journal of Material Science. – 1994 – Vol. 29, pp. 3542–3552.
<https://doi.org/10.1007/BF00352061>.
4. Bunshah R F // Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Science, Technology and Applications 2nd edn (Park Ridge: Noyes Publications) – 1994.
5. Zhong-Hua Yang. Peng Zhang; De-Jun Wang; Tie-Jin Li. Modification of Surface Morphology and Optoelectronic Response in Porous Si Films by Electrochemical Methods // Journal of Vacuum Science & Technology. – 1997 – B15, pp. 1604–1606.
<https://doi.org/10.1116/1.589555>.
6. F. H. Jones. Teeth and Bones: Applications of Surface Science to Dental Materials and Related Biomaterials. // Surf. Sci. Rep. – 2001 – Vol. 42, Issues 3-5, pp. 75-205.
[https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(00\)00011-X](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(00)00011-X).
7. Astashynski V M, Ananin S I, Askerko V V, Kostyukevich E A, Kuzmitski A M, Uglov V V, Anishchik V M, Astashynski V V, Kvasov N T and Danilyuk A L. Materials Surface Modification using Quasi-Stationary Plasma Accelerators //

- Surface and Coatings Technology. – 2004 – Vol. 180-181, pp. 392-395.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.098>.
8. R. MacCrimmon, J. Hautala, M. Gwinn, and S. Sherman. Gas Cluster Ion Beam Infusion Processing of Semiconductors. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B – 2006 – Vol. 242, Issues 1-2, pp. 427-430.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.08.074>
 9. Holmberg K and Matthews A. Coatings tribology. Properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering // 2nd edn., Amsterdam: Elsevier – 2009.
 10. Saeed S R, Sinha O P, Krok F, Zembok T, Pedrys R and Szymonski M. Temperature-Dependent Surface Modification of InSb (001) Crystal by Low-Energy Ion Bombardment // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B – 2009 – Vol. 267, pp. 2752-2756.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.05.023>.
 11. M.H. Cui, Z.G. Wang, L.L. Pang, T.L. Shen, C.F. Yao, B.S. Li, J.Y. Li, X.Z. Cao, P. Zhang, J.R. Sun, Y.B. Zhu, Y.F. Li, Y.B. Sheng, Temperature Dependent Defects Evolutional Hardening of Tungsten Induced by 200 keV He-ions. // Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B. – 2013 – Vol. 307, pp. 507–511.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.12.083>.
 12. Volokitin G G, Skripnikova N K, Volokitin O G, Shehovtsov V V, Luchkin A G and Kashapov N F. Plasma Technologies Application for Building Materials Surface Modification. // Journal of Physics Conference Series. – 2016 – Vol. 669, p. 012065.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/669/1/012065>.
 13. A. Redinger, H. Hansen, U. Linke, Y. Rosandi, H.M. Urbassek, and T. Michely, Superior Regularity in Erosion Patterns by Planar Subsurface Channeling, // Phys. Rev. Lett. – 2006 – Vol. 96, p. 106103.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.106103>

14. F. Buatier de Mongeot and U. Valbusa. Applications of Metal Surfaces Nanostructured by Ion Beam Sputtering, // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009 – Vol. 21, p. 224022.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/22/224022>.
15. T.K. Chini, D.P. Datta, and S.R. Bhattacharyya. Ripple Formation on Silicon by Medium Energy Ion Bombardment. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009 – Vol. 21, p. 224004.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/22/224004>.
16. I.P. Jain and G. Agarwal. Ion Beam Induced Surface and Interface Engineering. // Surf. Sci. Rep. – 2011 – Vol. 66, pp. 77-172.
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.11.001>.
17. Nanofabrication by Ion-Beam Sputtering. Fundamentals and Applications. // Edited by T. Som and D. Kanjilal, CRC Press, Boca Raton – 2013.
18. Alexander M. Gabovich, Valerii F. Semeniuk, Nadiia I. Semeniuk. New Collective Trampoline Mechanism of Accelerated Ion-Plasma Sputtering. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2019 – Vol. 18 – pp. 185201-185215.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab05a1>.
19. P. Li, S. Chen, H. Dai, Z. Yang, Z. Chen, Y. Wang, Y. Chen, W. Peng, W. Shan, and H. Duan, Recent Advances in Fused Ion Beam Nanofabrication for Nanostructures and Devices: Fundamentals and applications. // Nanoscale. – 2021 – Vol. 13, p. 1529.
<https://doi.org/10.1039/D0NR07539F>.
20. B. Rauschenbach, Low-Energy Ion Irradiation of Materials. Fundamentals and Application. // Springer Verlag, Cham – 2022.
21. A. Cuenat, H.B. George, K.C. Chang, J.M. Blakely, and M.J. Aziz. Lateral Templating for Guided Self-Organization of Sputter Morphologies. // Adv. Mater. – 2005 – Vol. 17, p. 2845-2849.
<https://doi.org/10.1002/adma.200500717>.

22. G. Carter, M. J. Nobes, F. Paton, J. S. Williams, and J. L. Whitton, Ion Bombardment Induced Ripple Topography on Amorphous Solids.// Radiat. Eff. – 1977 – Vol. 33, Issue 2, pp. 65-73.
<https://doi.org/10.1080/00337577708237469>.
23. L.W. Hobbs, F.W. Clinard, Jr., S.J. Zinkle, and R.C. Ewing. Radiation Effects in Ceramics. // J. Nucl. Mater. – 1994 – Vol. 216, pp. 291-321.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90017-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90017-5).
24. F. Frost, B. Ziberi, T. Hoche, and B. Rauschenbach, The Shape and Ordering of Self-Organized Nanostructures by Ion Sputtering. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2004 – Vol. 216, pp. 9-19.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2003.11.014>.
25. M.R. Marks, K.Y. Cheong, and Z. Hassan. A Review of Laser Ablation and Dicing of Si Wafers. // Precision Engineering. – 2004 – Vol. 73, pp. 377- 408.
<https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2021.10.001>.
26. B.K. Nayak, M.C. Gupta, and K.W. Kolasinski. Formation of Nano-Textured Conical Microstructures in Titanium Metal Surface by Femtosecond Laser Irradiation. // Appl. Phys. A. – 2008 – Vol. 90, pp. 399-402.
<https://doi.org/10.1007/s00339-007-4349-2>
27. D. Ghose. Ion Beam Sputtering Induced Nanostructuring of Polycrystalline Metal Films. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008 – Vol. 21, p. 224001.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/22/224001>.
28. K. Koda, W. Kobayashi, H. Imai, and M. Tsukamoto. Formation of Microstructures on Ni Film Surface by Nanosecond Laser Irradiation. // Appl. Phys. A. – 2018 – Vol. 124, p. 227.
<https://doi.org/10.1007/s00339-018-1635-0>.
29. N.C. Lindquist, P. Nagpal, K.M. McPeak, D J. Norris, and S.-H. Oh. Engineering Metallic Nanostructures for Plasmonics and Nanophotonics. // Rep. Prog. Phys. – 2012 – Vol. 75, p. 036501.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/3/036501>.

30. B. Franta, E. Mazur, and S. K. Sundaram, Ultrafast Laser Processing of Silicon for Photovoltaics, // *Int. Mater. Rev.* – 2017 – Vol. 63, pp. 227-240.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1389547>.
31. J. Song, H. Huang, X. Wang, and W. Shi. Status and Prospects of Surface Texturing: Design, Manufacturing and Applications. // *Surf. Sci. Technol.* – 2023 – Vol. 1, p. 21.
<https://doi.org/10.1007/s44251-023-00022-5>.
32. V.N. Gorshkov, M.O. Stretovych, V.F. Semeniuk, M.P. Kruglenko, N.I. Semeniuk, V.I. Styopkin, A.M. Gabovich, and G.K. Boiger. Hierarchical Structuring of Black Silicon Wafers by Ion-Flow-Stimulated Roughening Transition: Fundamentals and Applications for Photovoltaics. // *Nanomaterials* – 2023 – Vol. 13, pp. 2715- 2738.
<https://doi.org/10.3390/nano13192715>.
33. A.M. Gabovich, V.P. Kostilyov, M.P. Kruglenko, V.F. Semeniuk, N.I. Semeniuk, S.I. Sidorenko, V.I. Styopkin, A.I. Voitenko, and S.M. Voloshko. Black Silicon: Formation in the Trampoline Mode of Ion Flow, Surface Properties, and Performance Perspectives. // *Low Temperature Physics.* – 2025 – Vol. 51 (1), pp. 533-542.
<https://doi.org/10.1063/10.0036443>.
34. H. Palneedi, J.H. Park, D. Maurya, M. Peddigari, G.-T. Hwang, V. Annapureddy, J.W. Kim, J.J. Choi, B.D. Hahn, S. Priya, K.J. Lee, and J. Ryu. Laser Irradiation of Metal Oxide Films and Nanostructures: Applications and Advances. // *Adv. Mater.* – 2018 – Vol. 30, Issue 14, p. 1705148.
<https://doi.org/10.1002/adma.201705148>.
35. N. Nedyalkov, A. Dikovska, R. Nikov, R. Nikov, T. Dliova, G. Atanasova, L. Aleksandrov, D. Karashanova, V. Strijkova, and M. Terakawa. Nanosecond Laser-Induced Oriented Periodic Structures on AlN Ceramic. // *Appl. Surf. Sci.* – 2022 – Vol. 585, p. 152712.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152712>
36. C. Wu, C. H. Crouch, L. Zhao, J. E. Carey, R. Younkin, J. A. Levinson, E. Mazur, R. M. Farrell, P. Gothoskar, and A. Karger. Near-Unity Below-Band-Gap

Absorption by Microstructured Silicon. // *Appl. Phys. Lett.* – 2001 – Vol. 78, p. 1850.

<https://doi.org/10.1063/1.1358846>.

37. E. Skoulas, A. C. Tasolamprou, G. Kenanakis, and E. Stratakis. Laser Induced Periodic Surface Structures as Polarizing Optical Elements. // *Appl. Surf. Sci.* – 2021 – Vol. 541, p. 148470.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148470>.

38. P. Lingos, G. Perrakis, O. Tsilipakos, G. D. Tsibidis, and E. Stratakis. Impact of Plasmonic Modes on the Formation of Self-Organized Nano-Patterns in Thin Films, // *Opt. Laser Technol.* – 2001 – Vol. 163, p. 109415.

<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109415>.

39. J. Li, D. Xiong, H. Wu, Z. Huang, J. Dai, and R. Tyagi, Tribological Properties of Laser Surface Texturing and Molybdenizing Duplex-Treated Ni-base Alloy. // *Tribol. Trans.* – 2010 – Vol. 53(2), pp. 195-202.

<https://doi.org/10.1080/10402000903097478>.

40. J. Bonse, R. Koter, M. Hartelt, D. Spaltmann, S. Pentzien, S. Höhm, A. Rosenfeld, and J. Krüger. Femtosecond Laser-Induced Periodic Surface Structures on Steel and Titanium Alloy for Tribological Applications. // *Applied Physics A.* – 2014 – Vol. 117, Issue 1, pp. 103-110.

<https://doi.org/10.1007/s00339-014-8229-2>.

41. R. Kumar, M. Rezapourian, R. Rahmani, H. S. Maurya, N. Kamboj, and I. Hussainova. Bioinspired and Multifunctional Tribological Materials for Sliding, Erosive, Machining, and Energy-Absorbing Conditions: A Review. // *Biomimetics.* – 2024 – Vol. 9 (4), p. 209.

<https://doi.org/10.3390/biomimetics9040209>.

42. R. Blossey. Self-Cleaning Surfaces - Virtual Realities. // *Nat. Mater.* – 2003 – Vol. 2, pp. 301-306.

<https://doi.org/10.1038/nmat856>.

43. D. Quéré, Non-Sticking Drops. // *Rep. Prog. Phys.* – 2005 – Vol. 68, pp.2495-2532.

<https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/11/R01>.

44. T. Baldacchini, J. E. Carey, M. Zhou, and E. Mazur. Superhydrophobic Surfaces Prepared by Microstructuring of Silicon Using a Femtosecond Laser. // *Langmuir*. – 2006 – Vol. 22, Issue 11. pp. 4917-4919.
<https://doi.org/10.1021/la053374k>.
45. V. Zorba, E. Stratakis, M. Barberoglou, E. Spanakis, P. Tzanetakis, S. H. Anastasiadis, and C. Fotakis, Biomimetic Artificial Surfaces Quantitatively Reproduce the Water Repellency of a Lotus Leaf. // *Adv. Mater.* – 2008 – Vol. 20, p. 4049.
<https://doi.org/10.1002/adma.200800651>.
46. Z. Chen, Z. Yang, Z. Zhang, J. Li, G. Zhang, and F. Han. A New Preparation Method of Hierarchical Microstructure for Wear-Resistant Superhydrophobic Surface. // *J. Mater. Res. Technol.* – 2025 – Vol. 36, p.4134-4146.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.04.132>.
47. A. Wennerberg, T. Albrektsson, C. Johansson, and B. Andersson. Experimental Study of Turned and Grit-Blasted Screw-Shaped Implants with Special Emphasis on Effects of Blasting Material and Surface Topography. // *Biomaterials*. – 1996 – Vol. 17 (1), pp.15-22.
[https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)80750-2](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)80750-2).
48. G. Pető, A. Karacs, Z. Pászti, L. Guczi, T. Divinyi, and A. Joób. Surface Treatment of Screw Shaped Titanium Dental Implants by High Intensity Laser Pulses. // *Appl. Surf. Sci.* – 2002 – Vol. 186, pp.7-13.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00769-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00769-3).
49. W. H. Bragg and R. Kleeman, “XXXIX. On the α Particles of Radium, and their Loss of Range in Passing Through Various Atoms and Molecules. // *Philos. Mag.* – 1905 – Vol. 10, p. 318.
<https://doi.org/10.1080/14786440509463378>.
50. J. J. Thomson. *Conduction of Electricity Through Gases* // Cambridge University Press, Cambridge–1906. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1934 –Vol. 38, Issue 7, p. 987.
<https://doi.org/10.1021/j150358a013>.

51. E. Rutherford, "XIX. Retardation of the α particle from radium in passing through matter. // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1906 – Vol. 12, Issue 68, pp. 134-146.
<https://doi.org/10.1080/14786440609463525>.
52. H. Geiger. The Scattering of the α -Particles by Matter. // Proc. R. Soc. A – 1910 – Vol. 83, pp. 492-504.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1910.0038>.
53. J. J. Thomson. XLII. Ionization by Moving Electrified Particles. // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science Series 6 – 1912 – Vol. 23, Issue 136 , pp. 449-457.
<http://dx.doi.org/10.1080/14786440408637241>.
54. C. G. Darwin, XC. A Theory of the Absorption and Scattering of the α Rays. // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science Series 6. – 1912 – Vol. 23, Issue 138, pp. 901-920.
<https://doi.org/10.1080/14786440608637291>.
55. N. Bohr, "III. On the Theory of the Decrease of Velocity of Moving Electrified Particles on Passing through Matter. // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1913 – Vol. 25, Issue 145, pp. 10-31.
[https://doi.org/10.1016/s1876-0503\(08\)70140-3](https://doi.org/10.1016/s1876-0503(08)70140-3).
56. E. Rutherford, "LXXIX. The Scattering of α and β Particles by Matter and The structure of the Atom. // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1911 – Vol. 21, pp. 669-688.
<https://doi.org/10.1080/14786440508637080>
57. J. Lindhard. Slowing-down of ions. // Proc. R. Soc. A – 1969 – Vol. 311 (1504), pp. 11-19.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0095>.
58. J. Lindhard and A. H. Sørensen. Relativistic Theory of Stopping for Heavy Ions. // Phys. Rev. A. – 1996 – Vol. 53, p. 2443.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.53.2443>.

59. P. Sigmund. Charge-Dependent Electronic Stopping of Swift Nonrelativistic Heavy Ions. // Phys. Rev. A. – 1997 – Vol. 56, p. 3781.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.56.3781>.
60. P. Sigmund and A. Schinner. Binary stopping theory for swift heavy ions. // The European Physical Journal D. – 2006 – Vol. 37, p. 155.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2005-00323-2>
61. P. Sigmund and A. Schinner. Binary theory of electronic stopping. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B. – 2002 – Vol. 195, pp. 64-90.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)01162-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)01162-4).
62. J. A. Brinkman. On the Nature of Radiation Damage in Metals. // J. Appl. Phys. – 1954 – Vol. 25, pp. 961-970.
<https://doi.org/10.1063/1.1721810>.
63. G. H. Kinchin and R. S. Pease. The displacement of atoms in solids by radiation. // Reports on Progress in Physics. – 1955 – Vol. 18, Issue 1.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/18/1/301>.
64. F. Seitz and J. S. Koehler. Displacement of Atoms during Irradiation. // Seitz, E. and Turnbull, D., Eds., in Solid State Physics. Advances in Research and Applications, edited by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, London/New York – 1956 – Vol. 2, pp. 305-442.
65. R.L. Fleischer, P.B. Price, and R.M. Walker. Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged Particle Tracks in Solids. // J. Appl. Phys. – 1965 – Vol. 36, Issue 11. pp. 3645-3652.
<https://doi.org/10.1063/1.1703059>.
66. M.T. Robinson. Basic Physics of Radiation Damage Production. // J. Nucl. Mater. – 1994 – Vol. 216, pp. 1-28.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90003-5).
67. R. S. Averback and T. D. De La Rubia. Displacement Damage in Irradiated Metals and Semiconductors. // Solid State Phys. – 1998 – Vol. 51, p. 281
[https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60193-9](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60193-9).

68. E. Friedland. Radiation Damage in Metals. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. – 2001 – Vol. 26, p. 87.
<https://doi.org/10.1080/20014091104170>.
69. S. Dhara. Formation, dynamics, and characterization of nanostructures by ion beam irradiation, // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. – 2007 – Vol. 32, Issue 1-2, pp. 1-50.
<https://doi.org/10.1080/10408430601187624>.
70. K. Nordlund, S.J. Zinkle, A.E. Sand, F. Granberg, R.S. Averback, R.E. Stoller, T. Suzudo, L. Malerba, F. Banhart, W.J. Weber, F. Willaime, S.L. Dudarev, and D. Simeone. Primary Radiation Damage: A Review of Current Understanding and Models. // J. Nucl. Mater. – 2018 – Vol. 512, pp. 450-479.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.027>.
71. K. Nordlund, S.J. Zinkle, A.E. Sand, F. Granberg, R.S. Averback, R. Stoller, T. Suzudo, L. Malerba, F. Banhart, W.J. Weber, F. Willaime, S.L. Dudarev, and D. Simeone. Improving Atomic Displacement and Replacement Calculations with Physically Realistic Damage Models. // Nat. Commun. – 2018 – Vol. 9, pp. 1084.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-03415-5>.
72. V.N. Gorshkov, V.V. Tereshchuk, O.V. Bereznykov, G.K. Boiger, and A.S. Fallah. Dynamics of Quasi-One-Dimensional Structures under Roughening Transition Stimulated by External Irradiation. // Nanomaterials. – 2022 – Vol. 12, Issue 9. pp, 1411.
<https://doi.org/10.3390/nano12091411>.
73. G.S. Was, D. Petti, S. Ukai, and S. Zinkle. Materials for Future Nuclear Energy Systems. // J. Nucl. Mater. – 2019 – Vol. 527, pp. 151837.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151837>.
74. A. Meldrum, S.J. Zinkle, L.A. Boatner, and R.C. Ewing. A Transient Liquid-like Phase in the Displacement Cascades of Zircon, Hafnon and Thorite. // Nature. – 1998 – Vol. 395, pp. 56-58.
<https://doi.org/10.1038/25698>.

75. R.C. Ewing. Nuclear Waste Forms for Actinides. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.– 1999 – Vol. 96, Issue 7, pp. 3432-3439.
<https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3432>.
76. I.A. Baranov, Yu.V. Martynenko, S.O. Tsepelevich, and Yu.N. Yavlinskii. Inelastic Sputtering of Solids by Ions. // Usp. Fiz. Nauk. – 1988 – Vol. 156, pp. 477-511 [Sov. Phys. Usp. 31, 1015 (1988)].
<https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/5914731>.
77. C.P. Race, D.R. Mason, M.W. Finnis, W.M.C. Foulkes, A.P. Horsfield, and A.P. Sutton. The Treatment of Electronic Excitations in Atomistic Models of Radiation Damage in Metals. // Rep. Prog. Phys. – 2010 – Vol. 73, Issue 11, p. 116501.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/73/11/116501>.
78. P. Sigmund. Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. // Phys. Rev. – 1969 – Vol. 184, p. 383.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.383>.
79. E.M. Bringa, K. Nordlund, and J. Keinonen. Cratering-Energy Regimes: From Linear Collision Cascades to Heat Spikes to Macroscopic Impacts. // Phys. Rev. B. – 2001 – Vol. 64, pp. 235426.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235426>.
80. H.D. Betz. Charge States and Charge-Changing Cross Sections of Fast Heavy Ions Penetrating through Gaseous and Solid Media. // Rev. Mod. Phys. – 1972 – Vol. 44, p. 465.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.44.465>.
81. P. Sigmund. Particle Penetration and Radiation Effects. General Aspects and Stopping of Swift Point Charges // Springer, Berlin, Heideiburg, New York, Hon Kong, London, Milan, Paris, Tokyo – 2006.
<https://doi.org/10.1007/3-540-31718-X>.
81. J. Frenkel, Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern. // Z. Phys. – 1926 – Vol. 35, Issue 8-9, 652-669.
<https://doi.org/10.1007/BF01379812>.

82. D. Lesueur and A. Dunlop. Damage Creation via Electronic Excitations in metallic Targets Part II: A Theoretical Model. // Radiat. Eff. Defects Solids. – 1993 – Vol. 126, p. 163.
<https://doi.org/10.1080/10420159308219701>.
83. H.D. Mieskes, W. Assmann, F. Grüner, H. Kucal, Z. G. Wang, and M. Toulemonde. Electronic and Nuclear Thermal Spike Effects in Sputtering of Metals with Energetic Heavy Ions. // Phys. Rev. B. – 2003 – Vol. 67, p. 155414.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155414>.
84. C.P. Race, D.R. Mason, and A.P. Sutton. A New Directional Model for the Electronic Frictional Forces in Molecular Dynamics Simulations of Radiation Damage in Metals. // J. Nucl. Mater. – 2012 – Vol. 425 (s. 1-3), pp. 33-40.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.054>.
85. G.H. Vineyard. Thermal Spikes and Activated Processes. // Radiat. Eff. – 1976 – Vol. 29, p.245-248.
<https://doi.org/10.1080/00337577608233050>.
86. G. Szenes. Comparison of Two Thermal Spike Models for Ion-Solid Interaction. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2011 – Vol. 269, pp.174-179.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.11.009>.
87. R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, and E. L. Hubbard. Criterion for Registration in Dielectric Track Detectors. // Phys. Rev. – 1967 – Vol. 156, p. 353.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.156.353>.
88. L.E. Seiberling, J.E. Griffith, and T.A. Tombrello. A Thermalized Ion Explosion Model for High Energy Sputtering and Track Registration. // Radiat. Eff. – 1980 – Vol. 52, p. 201.
<https://ntrs.nasa.gov/citations/19810040215>.
89. E.M. Bringa and R.E. Johnson. Coulomb Explosion and Thermal Spikes. // Phys. Rev. Lett. – 2002 – Vol. 88, p. 165501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.165501>.
90. E.M. Bringa. Molecular Dynamics Simulations of Coulomb Explosion.// Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2003 – Vol. 209, pp. 1-8.

[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)02006-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)02006-2).

91. G. Szenes, Coulomb Explosion at Low and High Ion Velocities. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2013 – Vol. 298, pp. 76-80.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.01.033>.
92. J.A. Brinkman. Production of Atomic Displacements by High-Energy Particles. // Am. J. Phys. – 1956 – Vol. 24, pp. 246-267.
<https://doi.org/10.1119/1.1934201>.
93. A. Miotello and R. Kelly. Revisiting the Thermal-Spike Concept in Ion-Surface Interactions. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1997 – Vol. 122, pp. 458-469.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(96\)00665-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00665-9).
94. D. Kaoumi, A.T. Motta, and R.C. Birtcher. A thermal spike model of grain growth under irradiation. // J. Appl. Phys. - 2008 - Vol. 104, p. 073525.
<https://doi.org/10.1063/1.2988142>
95. R.L. Fleischer, P.B. Price, and R.M. Walker. Nuclear Tracks in Solids. // Sci. Am. – 1969 – Vol. 220, Issue 30, p.9.
<https://doi.org/10.1038/scientificamerican0669-30>
96. R.H. Ritchie and C. Claussen. A core plasma model of charged particle track formation in insulators. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 1982 – Vol. 198, pp, 133-138.
[https://doi.org/10.1016/0167-5087\(82\)90064-3](https://doi.org/10.1016/0167-5087(82)90064-3).
97. K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, and M. Katayama. Surface Science. An Introduction. // Springer Berlin, Heidelberg. – 2003.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-05179-5>.
98. H. Ibach, Physics of Surfaces and Interfaces. // Springer Berlin. – 2006.
<https://doi.org/10.1007/3-540-34710-0>.
99. W.R. Grove. VII. On the Electro-Chemical Polarity of Gases. // Philos. Trans. R. Soc. Lond. – 1852 – Vol. 42, pp. 87-101.
<https://doi.org/10.1098/rstl.1852.0008>.

100. V.S. Smentkowski, Trends in Sputtering. // Progr. Surf. Sci. – 2000 – Vol. 64, Issues 1-2, pp. 1-58.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(99\)00021-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(99)00021-0).
101. C. Bundesmann and H. Neumann. Tutorial: The Systematics of Ion Beam Sputtering for Deposition of Thin Films with Tailored Properties. // J. Appl. Phys. – 2018 – Vol. 124, p. 231102.
<https://doi.org/10.1063/1.5054046>.
102. S.R. Coon, W.F. Calaway, M.J. Pellin, and J.M. White. New Findings on the Sputtering of Neutral Metal Clusters. // Surf. Sci. – 1993 – Vol. 298, pp. 161 -172.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90092-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90092-X).
103. V. Ignatova, D. Karpuzov, I. Chakarov, and I. Katardjiev. Computer Simulations of Surface Analysis Using Ion Beams. // Progr. Surf. Sci. – 2006 – Vol. 81, pp. 247-335.
<https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2006.03.003>.
104. S. Rusponi, C. Boragno, and U. Valbusa. Ripple Structure on Ag(110) Surface Induced by Ion Sputtering. // Phys. Rev. Lett. – 1997 – Vol. 78, p. 2795.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2795>.
105. A. Toma, D. Chiappe, B. Š. Batič, M. Godec, M. Jenko, and F. Buatier de Mongeot. Erosive Versus Shadowing Instabilities in the Self-Organized Ion Patterning of Polycrystalline Metal Films. // Phys. Rev. B. – 2008 – Vol. 78, p. 153406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.153406>.
106. J.W. Gadzuk. Theory of Dielectric Screening of an Impurity at the Surface of an Electron Gas. // J. Phys. Chem. Solids. – 1969 – Vol. 30, pp. 2307-2319.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90157-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90157-7).
107. E. Canel, M. P. Matthews, and R. K. P. Zia. Screening in Very Thin Films. // Phys. Kondens. Mater. – 1972 – Vol. 15, pp.191-200.
<https://doi.org/10.1007/BF02422678>.
108. J.N. Chazalviel, Coulomb Screening by Mobile Charges: Applications to Materials Science, Chemistry, and Biology. // Springer Verlag, New York. –1999.

109. R.W. Boswel. Very Efficient Plasma Generation by Whistler Waves near the Lower Hybrid Frequency. // Plasma Physics and Controlled Fusion – 1984 – Vol. 26, Issue 10, pp. 1147-1162.
<https://doi.org/10.1088/0741-3335/26/10/001>.
110. Francis F. Chen. Experiments on Helicon Plasma Sources. // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1992 - V. 10, pp. 1389-1401.
<https://doi.org/10.1116/1.578256>.
111. A. Komori; T. Shoji; K. Miyamoto; J. Kawai; Y. Kawai. Helicon Waves and Efficient Plasma Production. // Phys. Fluids B. - 1991 - Vol. 3, pp. 892-898.
<https://doi.org/10.1063/1.859846>.
112. A.J. Perry; D. Vender; R.W. Boswell. The Application of the Helicon Source to Plasma Processing. // J. Vac. Sci. Technol. B. - 1991 - Vol. 9, pp. 310-317.
<https://doi.org/10.1116/1.585611>.
113. Nobuhiro Jiwari, Hiroaki Iwasawa, Akira Narai, Hiroyuki Sakaue, Haruo Shindo, Tatsuo Shoji and Yasuhiro Horiike Yasuhiro Horiike. Al Etching Characteristics Employing Helicon Wave Plasma. // Japan. J. Appl. Phys.– 1993 – Vol. 32, p. 3019.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.32.3019>.
114. H Kitagawa, A Tsunoda, H Shindo and Y Horiike. Etching Characteristics in Helicon Wave Plasma. // Plasma Sources Sci. Technol. – 1993 – Vol. 2, p. 11.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/2/1/003>.
115. V.P. Katyukha; G.S. Kirichenko; A.V. Rusavskii; V.B. Taranov; K.P. Shamrai. Helicon Ion Source for Plasma Processing. // Rev. Sci. Instrum. – 1994 – Vol. 65, p. 1368-1370.
<https://doi.org/10.1063/1.1144963>.
116. Konstantin P Shamrai. Stable modes and abrupt density jumps in a helicon plasma source. // Plasma Sources Science and Technology. – 1998 – Vol. 7, Issue 4, p. 499.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/7/4/008>.

117. F.F. Chen. Plasma Ionization by Helicon waves. // Plasma Phys. Control. Fusion.
– 1991 – Vol. 33, Issue 4, p. 339.
<https://doi.org/10.1088/0741-3335/33/4/006>.
118. B.J. Davies. Helicon Wave Propagation: Effect of Electron Inertia. // J Plasma Physics. – 1970 – Vol. 4, Issue 1, pp. 43-50.
<https://doi.org/10.1017/S0022377800004803>.
119. К.П. Шамрай. Коллективные механизмы поглощения ВЧ мощности в геликонных источниках плазмы. // Физика плазмы – 1999 – Т. 25, №11, с. 934-940. (Shamrai, K.P. Collective Mechanisms for the Absorption of RF Power in Helicon Plasma Sources. // Plasma Phys. Rep. – 1999 – V. 25, pp. 860–866.
<https://doi.org/10.1134/1.952781>.
120. Kirichenko G S, Taranov V B, Shamrai K P and Yagola V V . RF Discharge in the Fields of Plasma Resonator Eigenmodes. // Phys. Lett. A – 1994 – Vol. 191, Issues 1-2, p. 167-170.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(94\)90578-9](https://doi.org/10.1016/0375-9601(94)90578-9).
121. Boswell R.W. Electrostatic and Electromagnetic Eigenmodes Near the Electron and Ion Gyrofrequencies in a Cylindrical Plasma. // J. Plasma Phys.– 1984 – Vol, 31, Issue 2, p. 193-196.
<https://doi.org/10.1017/S0022377800001549>
122. T Shoji, Y Sakawa, S Nakazawa, K Kadota and T Sato. Plasma Production by Helicon Waves. // Plasma Sources Sci. Technol. – 1993 – Vol. 2, Issue 1, p. 5.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/2/1/002>,
123. F F Chen, M J Hsieh and M Light. Helicon Waves in a Non-Uniform Plasma. // Plasma Sources Sci. Technol. – 1994 – Vol. 3, Issue 1 p. 49.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/3/1/006>.
124. KP Shamrai and V B Taranov. Resonance Wave Discharge and Collisional Energy Absorption in Helicon Plasma Source.// Plasma Phys. Control. Fusion – 1994 – Vol. 36, Issue 11, p. 1719.
<https://doi.org/10.1088/0741-3335/36/11/002>.

125. Max Light; Francis F. Chen. Helicon Wave Excitation with Helical Antennas. // Phys. Plasmas. – 1995 – Vol. 2, pp. 1084-1093.
<https://doi.org/10.1063/1.871461>.
126. K.P. Shamrai, V.B. Taranov. Resonances and Anti-Resonances of a Plasma Column in a Helicon Plasma Source. // Physics Letters A. – 1995 – Vol. 204, Issue 2, pp. 139-145.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(95\)00435-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(95)00435-6).
127. А.Ф. Александров, Н.Ф. Воробьев, Е.А. Кралькина, В.А. Обухов и А.А. Рухадзе. // Журнале технической физики (Zh. Tekh. Fiz.) –1994.) – Т. 64, с. 153-160. // in English: Aleksandrov, A.F.; Vorob'ev, N.F.; Kral'kina, E.A.; Obukhov, V.A.; Rukhadze, A.A.. Theory of Quasistatic Plasma Sources. // Technical physics. – 1994 – Vol. 39, Issue 11, p. 1118.
128. Н.Ф. Воробьев, А.А. Рухадзе. О возбуждении геликона в плазменном цилиндре поверхностным источником тока. // Физика плазмы. – 1994 – Т. 20, вып. 12, с. 1065-1068.
129. Konstantin P Shamrai and Vladimir B Taranov, Volume and Surface RF Power Absorption in a Helicon Plasma Source // Plasma Sources Sci. Technol. – 1996 – Vol. 5, pp. 474–491.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/5/3/015>;
<http://iopscience.iop.org/0963-0252/5/3/015>.
130. Н. Крол, А. Травелпис. Основы физики плазмы. // Издательство “Мир”, Москва. – 1978.
131. Stix T.H. Theory of Plasma Waves. //New York, McGraw-Hill. – 1962.
132. Ellingboe A. R., Boswell R. W., Booth J. P., Sadeghi N. Electron Beam Pulses Produced by Helicon-Wave Excitation. // Phys. Plasmas. – 1995 – Vol. 2, p.1807
133. Л.Л. Пасечник, В.В. Пустовалов, В.Ф. Семенюк, В.П. Силин, В.Т. Тихончук. Параметрическое возбуждение быстрой магнитозвуковой волны и быстрые электроны в плазме // Физика плазмы. – 1975 – т.1, вып.1, с. 21 - 27.

134. О.В. Брагинский, А.Н. Васильева, А.С. Ковалев, Геликонная плазма в неоднородном магнитном поле. // Физика плазмы. – 2001 – Т. 27, №8, с. 741-749.
135. Cuenat, A.; George, H.B.; Chang, K.C.; Blakely, J.M.; Aziz, M.J. Lateral Templating for Guided Self-Organization of Sputter Morphologies.// Adv. Mater.– 2005 – Vol. 17, pp. 2845–2849.
<https://doi.org/10.1002/adma.200500717>.
136. Frost, F.; Ziberi, B.; Höche, T.; Rauschenbach, B. The shape and ordering of self-organized nanostructures by ion sputtering. // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2004 – Vol. 216, pp. 9–19.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2003.11.014>.
137. Motta, F.C.; Shipman, P.D.; Bradley, R.M. Highly Ordered Nanoscale Surface Ripples Produced by Ion Bombardment of Binary Compounds. // J. Phys. D Appl. Phys. – 2012 – Vol. 45, p. 122001.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/12/122001>
138. Som, T.; Kanjilal, D. Nanofabrication by Ion-Beam Sputtering: Fundamentals and Applications; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2012; ISBN 981-4303-75-5.
139. Vorobyev, A.Y.; Guo, C. Direct Femtosecond Laser Surface Nano/Microstructuring and its Applications: Direct Femtosecond Laser Surface Nano/Microstructuring and its Applications. // Laser Photonics Rev.– 2013– Vol. 7, pp. 385–407.
<https://doi.org/10.1002/lpor.201200017>.
140. Jo, S.; Jun, J.; Lee, E.; Yoon, S.M.; Seo, J.; Muñoz-García, J.; Cuerno, R.; Kim, J.-S. Order Improvement of Surface Nanopatterns via Substrate Rocking under Ion Bombardment: Experiments and Nonlinear Models. // Phys. Rev. B. – 2020 –Vol. 102, p. 045421.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.045421>.
141. Zhang, B.; Sun, J.; Salahuddin, U.; Gao, P.-X. Hierarchical and Scalable Integration of Nanostructures for Energy and Environmental Applications: a

Review of Processing, Devices, and Economic Analyses. // Nano Futures – 2020 – Vol. 4, p. 012002.

<https://doi.org/10.1088/2399-1984/ab75ad>.

142. Gabovich, A.M.; Semeniuk, V.F.; Semeniuk, N.I. Effect of Trampoline Sputtering on Surface Morphology and Coatings Properties. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2021 – Vol. 54, p. 255301.

<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abf0ee>.

143. Marks, M.R.; Cheong, K.Y.; Hassan, Z. A Review of Laser Ablation and Dicing of Si Wafers. // Precis. Eng. – 2022 – Vol. 73, pp. 377–408.

<https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2021.10.001>.

144. Brandao, E.; Nakhoul, A.; Duffner, S.; Emonet, R.; Garrelie, F.; Habrard, A.; Jacquenet, F.; Pigeon, F.; Sebban, M.; Colombier, J.-P. Learning Complexity to Guide Light-Induced Self-Organized Nanopatterns. // Phys. Rev. Lett. – 2023 – Vol. 130, p. 226201.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.130.226201>.

145. Bradley, R.M.; Pearson, D.A. Nanoscale pattern formation produced by ion bombardment of a rotating target: the decisive role of the ion energy. // Phys. Rev. E. – 2023 – Vol. 107, p. 014801.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.107.014801>.

146. Rajab, F.H.; Whitehead, D.; Liu, Z.; Li, L. Characteristics of hierarchical micro/nano surface structure formation generated by picosecond laser processing in water and air. // Appl. Phys. B. – 2017 – Vol. 123, p. 282.

<https://doi.org/10.1007/s00340-017-6858-9>.

147. Chartier, C.; Bastide, S.; Lévy-Clément, C. Metal-assisted chemical etching of silicon in HF–H₂O₂. // Electrochim. Acta. – 2008 – Vol. 53, pp. 5509–5516.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.009>.

148. Romano, L.; Kagias, M.; Jefimovs, K.; Stampanoni, M. Self-Assembly Nanostructured Gold for High Aspect Ratio Silicon Microstructures by Metal Assisted Chemical Etching. // RSC Adv. – 2016 – Vol. 6, pp. 16025–16029.

<https://doi.org/10.1039/C5RA24947C>.

149. Bhushan, B. Biomimetics: Bioinspired Hierarchical-Structured Surfaces for Green Science and Technology. // Springer: Berlin/Heidelberg, Germany. – 2016 – ISBN 3-319-28284-0.
150. Zhou, H.; Xiao, C.; Yang, Z.; Du, Y. 3D Structured Materials and Devices for Artificial Photosynthesis. // Nanotechnology. – 2020 – Vol. 31, p. 282001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab85ea>.
151. Ryu, W.; Min, S.W.; Hammerick, K.E.; Vyakarnam, M.; Greco, R.S.; Prinz, F.B.; Fasching, R.J. The Construction of Three-Dimensional Micro-Fluidic Scaffolds of Biodegradable Polymers by Solvent Vapor Based Bonding of Micro-Molded Layers. // Biomaterials. – 2007 – Vol. 28, pp. 1174–1184.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.11.002>.
152. Bhatia, S.N.; Chen, C.S. Tissue Engineering at the Micro-Scale. // Biomedical Microdevices. – 1999 – Vol. 2, 131–144.
<https://doi.org/10.1023/A:1009949704750>.
153. Ferrie, S.; Darwish, N.; Gooding, J.J.; Ciampi, S. Harnessing Silicon Facet-Dependent Conductivity to Enhance the Direct-Current Produced by a Sliding Schottky Diode Triboelectric Nanogenerator. // Nano Energy. – 2020 – Vol. 78, p. 105210.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105210>.
154. Borsoni, G.; Le Roux, V.; Laffitte, R.; Kerdilès, S.; Béchu, N.; Vallier, L.; Korwin-Pawlowski, M.L.; Vannuffel, C.; Bertin, F.; Vergnaud, C.; et al. Ultrathin SiO₂ Layers Formation by Ultraslow Single- and Multicharged Ions. // Solid-State Electron. – 2002 – Vol. 46, pp. 1855–1862.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(02\)00245-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(02)00245-9).
155. Ostrikov, K. Colloquium: Reactive Plasmas as a Versatile Nanofabrication Tool. // Rev. Mod. Phys. – 2005 – Vol. 77, pp. 489–511.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.489>.
156. Chuang, A.T.H.; Boskovic, B.O.; Robertson, J. Freestanding Carbon Nanowalls by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition. // Diam. Relat. Mater. – 2006 – Vol. 15, pp. 1103–1106.

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.11.004>.

157. Anders, A. Metal Plasmas for the Fabrication of Nanostructures. // J. Phys. D Appl. Phys.– 2007 – Vol. 40, p. 2272.

<https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/8/S06>.

158. De Temmerman, G.; Bystrov, K.; Zielinski, J.J.; Balden, M.; Matern, G.; Arnas, C.; Marot, L. Nanostructuring of Molybdenum and Tungsten Surfaces by Low-Energy Helium Ions. // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2012 – Vol. 30, p. 041306.

<https://doi.org/10.1116/1.4731196>.

159. Randel, E.; Bradley, R.M.; Menoni, C.S. Deposition of Conformal Thin Film Coatings on Sawtooth Substrates Using Ion Bombardment. // J. Appl. Phys.– 2021 –Vol. 130, p. 12 5303.

<https://doi.org/10.1063/5.0060699>.

160. Li, J.; Yang, G.; Bradley, R.M.; Liu, Y.; Frost, F.; Hong, Y. Enhancing the Quality of Self-Organized Nanoripples by Ar-Ion Bombardment of a Bilayer System. // Nanotechnology. – 2021 – Vol. 32, p. 385301.

<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac074e>

161. Hussain, I.; Lamiel, C.; Sahoo, S.; Ahmad, M.; Chen, X.; Javed, M.S.; Qin, N.; Gu, S.; Li, Y.; Nawaz, T.; et al. Factors Affecting the Growth Formation of Nanostructures and Their Impact on Electrode Materials: A Systematic Review. // Mater. Today Phys. – 2022 – Vol. 27. p. 100844.

<https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2022.100844>.

162. Keilmann, F. Laser-Driven Corrugation Instability of Liquid Metal Surfaces. // Phys. Rev. Lett. – 1983 – Vol. 51. p. 2097–2100.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.51.2097>.

163. Young, J.F.; Sipe, J.E.; Van Driel, H.M. Laser-Induced Periodic Surface Structure. III. Fluence Regimes, the Role of Feedback, and Details of the Induced Topography in Germanium. // Phys. Rev. B. – 1984 – Vol. 30, pp. 2001-2015.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.2001>.

164. Tsibidis, G.D.; Skoulas, E.; Papadopoulos, A.; Stratakis, E. Convection Roll-Driven Generation of Supra-Wavelength Periodic Surface Structures on Dielectrics

upon Irradiation with Femtosecond Pulsed Lasers. // Phys. Rev. B. – 2016 – Vol. 94, p. 081305.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.081305>.

165. Rudenko, A.; Abou-Saleh, A.; Pigeon, F.; Maclair, C.; Garrelie, F.; Stoian, R.; Colombier, J.P. High-Frequency Periodic Patterns Driven by Non-Radiative Fields Coupled with Marangoni Convection Instabilities on Laser-Excited Metal Surfaces. // Acta Mater. – 2020 – Vol. 194, pp. 93-105.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.04.058>.

166. Ivanov, D.S.; Kuznetsov, A.I.; Lipp, V.P.; Rethfeld, B.; Chichkov, B.N.; Garcia, M.E.; Schulz, W. Short Laser Pulse Nanostructuring of Metals: Direct Comparison of Molecular Dynamics Modeling and Experiment. // Appl. Phys. A. – 2013 – Vol. 111, pp. 675-687.

<https://doi.org/10.1007/s00339-013-7656-9>.

167. Ubbelohde, A.R. Melting and Crystal Structure. // Q. Rev. Chem. Soc. – 1950 – Vol. 4, p. 356.

<https://doi.org/10.1039/qr9500400356>.

168. Frenkel, J.. A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition Phenomena. // J. Chem. Phys. – 1939 – Vol. 7, pp. 538-547.

<https://doi.org/10.1063/1.1750484>.

169. Frenkel, J.. Kinetic Theory of Liquids // Dover Publications, Mineola, New York. – 1955. // Peter Smith Publisher, Incorporated: Gloucester, MA, USA. – 1984 – ISBN 978-0-8446-2094-7.

170. Rauber, M.; Muench, F.; Toimil-Molares, M.E.; Ensinger, W. Thermal Stability of Electrodeposited Platinum Nanowires and Morphological Transformations at Elevated Temperatures. // Nanotechnology. – 2012 – Vol. 23, p. 475710.

<https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/47/475710>.

171. Li, H.; Biser, J.M.; Perkins, J.T.; Dutta, S.; Vinci, R.P.; Chan, H.M. Thermal Stability of Cu Nanowires on a Sapphire Substrate. // J. Appl. Phys. – 2008 – Vol. 103, p. 024315.

<https://doi.org/10.1063/1.2837053>.

172. Granberg, F.; Parviainen, S.; Djurabekova, F.; Nordlund, K. Investigation of the Thermal Stability of Cu Nanowires Using Atomistic Simulations. // J. Appl. Phys. –2014 – Vol.115, p. 213518.
<https://doi.org/10.1063/1.4876743>.
173. Naik, J.P.; Das, K.; Prewett, P.D.; Raychaudhuri, A.K.; Chen, Y. Liquid-like Instabilities in Gold Nanowires Fabricated by Focused Ion Beam Lithography. // Appl. Phys. Lett.– 2012 – Vol. 101, p. 163108.
<https://doi.org/10.1063/1.4761249>.
174. Volk, A.; Knez, D.; Thaler, P.; Hauser, A.W.; Grogger, W.; Hofer, F.; Ernst, W.E. Thermal Instabilities and Rayleigh Breakup of Ultrathin Silver Nanowires Grown in Helium Nanodroplets. // Phys. Chem. – 2015 – Vol. 17, pp. 24570 - 24575.
<https://doi.org/10.1039/C5CP04696C>.
175. Plateau, J. Experimental and Theoretical Statics of Liquids Subject to Molecular Forces Only. // GAUTHIER-VILLARS, TRÜBNER and Co: London, UK. – 1873 – Vol. 1, ISBN 978-0-428-50082-5.
176. Rayleigh, F.R.S.L. On the Instability of Jets. // Proc. Lond. Math. Soc. – 1878 –S1-10, pp. 4–13.
<https://doi.org/10.1112/plms/s1-10.1.4>.
177. Zhang, C.-H.; Kassubek, F.; Stafford, C.A. Surface Fluctuations and the Stability of Metal Nanowires. // Phys. Rev. B. – 2003 – Vol. 68, p. 165414.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.165414>.
178. Nichols, F.A.; Mullins, W.W. Surface-(Interface-) and Volume-Diffusion Contributions to Morphological Changes Driven by Capillarity. // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1965 – Vol. 233, pp, 1840-1848.
<https://cir.nii.ac.jp/crid/1570291224542427008?lang=en>
179. Gorshkov, V.N.; Tereshchuk, V.V.; Sareh, P. Diversity of Anisotropy Effects in the Breakup of Metallic FCC Nanowires into Ordered Nanodroplet Chains. // CrystEngComm. – 2020 – Vol. 22, pp. 2601–2611.
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ce/c9ce01893j>.

180. Gorshkov, V.N.; Sareh, P.; Tereshchuk, V.V.; Soleiman-Fallah, A. Dynamics of Anisotropic Break-Up in Nanowires of FCC Lattice Structure. // *Adv. Theory Simul.* – 2019 – Vol. 2, p. 1900118.
<https://doi.org/10.1002/adts.201900118>.
181. Karim, S.; Toimil-Molares, M.E.; Balogh, A.G.; Ensinger, W.; Cornelius, T.W.; Khan, E.U.; Neumann, R. Morphological Evolution of Au Nanowires Controlled by Rayleigh Instability. // *Nanotechnology.* – 2006 – Vol. 17, issue 24, p. 5954.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/24/009>.
182. Karim, S.; Toimil-Molares, M.E.; Ensinger, W.; Balogh, A.G.; Cornelius, T.W.; Khan, E.U.; Neumann, R. Influence of Crystallinity on the Rayleigh Instability of Gold Nanowires. // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2007 – Vol. 40, pp. 3767-3770.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/12/031>.
183. Vigonski, S.; Jansson, V.; Vlassov, S.; Polyakov, B.; Baibuz, E.; Oras, S.; Aabloo, A.; Djurabekova, F.; Zadin, V. Au Nanowire Junction Breakup through Surface Atom Diffusion. // *Nanotechnology.* – 2017 – Vol, 29, p. 015704.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1709.09104>.
184. Xue, Z.; Xu, M.; Zhao, Y.; Wang, J.; Jiang, X.; Yu, L.; Wang, J.; Xu, J.; Shi, Y.; Chen, K.; et al. Engineering Island-Chain Silicon Nanowires via a Droplet Mediated Plateau-Rayleigh Transformation. // *Nat. Commun.* – 2016 – Vol.7, p. 12836. // *Nanomaterials.* – 2023 – Vol. 13, pp. 2715 (21 of 24).
<https://doi.org/10.1038/ncomms12836>.
185. Gorshkov, V.N.; Tereshchuk, V.V.; Sareh, P. Restructuring and Breakup of Nanowires with the Diamond Cubic Crystal Structure into Nanoparticles. // Published by Elsevier in *Materials Today Communications.* – 2020 – Vol. 22, p. 100727.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100727>.
186. Claudin, P.; Durán, O.; Andreotti, B. Dissolution Instability and Roughening Transition. // *J. Fluid Mech.* – 2017 – Vol. 832, R2.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1710.10507>.

187. Maxson, J.B.; Savage, D.E.; Liu, F.; Tromp, R.M.; Reuter, M.C.; Lagally, M.G. Thermal Roughening of a Thin Film: A New Type of Roughening Transition. // Phys. Rev. Lett. – 2000 – Vol. 85, pp. 2152-2155.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.2152>.
188. Andersen, M.; Ghoniem, N.M. Surface Roughening Mechanisms for Tungsten Exposed to Laser, Ion, and X-Ray Pulses. // Fusion Sci. Technol. – 2007 – Vol. 52, issue 3, pp. 579-583.
<https://doi.org/10.13182/FST07-A1551>.
189. Scott, J.F.; Hayward, S.A.; Miyake, M. High Temperature Phase Transitions in Barium Sodium Niobate: The Wall Roughening $1q$ - $2q$ Incommensurate Transition and Mean Field Tricritical Behaviour in a Disordered Exclusion Model. // J. Phys. Condens. Matter. – 2005 – Vol. 17, pp. 5911–5926.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/37/026>.
190. Heyraud, J.C.; Métois, J.J.; Bermond, J.M. The Roughening Transition of the Si(113) and Si(110) Surfaces — An in Situ, Real Time Observation. // Surface science, Elsevier. – 1999 – Vol. 425, pp. 48-56. [[Google Scholar](#)].
191. Suzuki, T.; Minoda, H.; Tanishiro, Y.; Yagi, K. REM Studies of the Roughening Transitions of Si High Index Surfaces. // Thin Solid Films. Publisher ELSEVIER LTD. – 1999 – Vol. 343-344, 423-426.
https://archive.org/details/sim_thin-solid-films_1999_343-344_index
192. Dashti-Naserabadi, H.; Saberi, A.A.; Rouhani, S. Roughening Transition and Universality of Single Step Growth Models in (2+1)-Dimensions. // New J. Phys. – 2017 – Vol. 19, p. 063035.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1303.0573>.
193. Xu, S.; Li, P.; Lu, Y. In Situ Atomic-Scale Analysis of Rayleigh Instability in Ultrathin Gold Nanowires. // Nano Res. – 2018 – Vol. 11, pp. 625–632.
<https://doi.org/10.1007/s12274-017-1667-3>.
194. Dai, H.; Yu, X.; Zhao, Z.; Shi, D.; Shi, X.; Zhao, J.; Dong, X.; Zhang, D. Low Temperature RF-Plasma Initiated Rapid and Highly Ordered Fracture on Ag Nanowires. // Appl. Sci. – 2020 – Vol. 10, p. 1338.

<https://doi.org/10.3390/app10041338>.

195. Gorshkov, V.N.; Tereshchuk, V.V.; Sareh, P. Roughening Transition as a Driving Factor in the Formation of Self-Ordered One-Dimensional Nanostructures. // CrystEngComm. – 2021 – Vol. 23, pp. 1836–1848.

<https://doi.org/10.1039/D0CE01404D>.

196. Gorshkov, V.N.; Tereshchuk, V.V.; Bereznykov, O.V.; Boiger, G.K.; Fallah, A.S. Dynamics of Quasi-One-Dimensional Structures under Roughening Transition Stimulated by External Irradiation. // Nanomaterials. – 2022 – Vol. 12, p. 1411.

<https://doi.org/10.3390/nano12091411>.

197. Misbah, C.; Pierre-Louis, O.; Saito, Y. Crystal Surfaces in and out of Equilibrium: A Modern View. // Rev. Mod. Phys. – 2010 – Vol. 82, pp. 981–1040.

<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.981>.

198. Sigmund, P. Particle Penetration and Radiation Effects: General Aspects and Stopping of Swift Point Charges; Springer Series in Solid-State Science. // Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, New York, NY, USA. – 2008 – ISBN 978-3-540-72622-7.

199. Mott, N.F. The Cohesive Forces in Metals and Alloys. // Rep. Prog. Phys. - 1962 - Vol. 25, pp. 218–243.

<https://doi.org/10.1088/0034-4885%2F25%2F1%2F306>.

200. Inglesfield, J.E. Surface Electronic Structure. // Rep. Prog. Phys. – 1982 – Vol. 45, pp. 223–284.

<https://doi.org/10.1088/0034-4885/45/3/001>.

201. Srivastava, G.P.; Weaire, D. The Theory of the Cohesive Energies of Solids. // Adv. Phys. - 1987 - Vol. 36, pp. 463–517.

<https://doi.org/10.1080/00018738700101042>.

202. Sigmund, P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. // Phys. Rev. – 1969 – Vol.184, pp. 383–416.

<https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.383>.

202. Chan, W.L.; Chason, E. Making Waves: Kinetic Processes Controlling Surface Evolution during Low Energy Ion Sputtering. // J. Appl. Phys. – 2007 – Vol. 101, p. 121301
<https://doi.org/10.1063/1.2749198>.
204. Muñoz-García, J.; Vázquez, L.; Castro, M.; Gago, R.; Redondo-Cubero, A.; Moreno-Barrado, A.; Cuerno, R. Self-Organized Nanopatterning of Silicon Surfaces by Ion Beam Sputtering. // Mater. Sci. Eng. R Rep. – 2014 – Vol. 86, pp. 1–44.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.09.001>.
205. Frost, F.; Schindler, A.; Bigl, F. Roughness Evolution of Ion Sputtered Rotating InP Surfaces: Pattern Formation and Scaling Laws. // Phys. Rev. Lett. – 2000 – Vol. 85, pp. 4116–4119.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.4116>.
206. Saeed, S.R.; Sinha, O.P.; Krok, F.; Zembok, T.; Pedrys, R.; Szymonski, M. Temperature-Dependent Surface Modification of InSb(001) Crystal by Low-Energy Ion Bombardment. // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2009 – Vol. 267, pp. 2752-2756.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.05.023>
207. Copola J.W. Silevitch M.V. On the temporal development of a plasma sheath. // Journal of Plasms Phys. – 1981 – Vol. 25, Issue 3, p. 373-389.
<https://doi.org/10.1017/S0022377800026179/>
208. Sizov F., Tsybrii Z., Vuichyk M., Svezhentsova K., Rudenko E., Korotash I., Polotskiy D. Functional Selective Nanostructured Coatings Synthesized by LowTemperature Ion-Plasma Method on Polymeric Substrates // Chapter in: «Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings». Editors A. D. Pogrebnjak, V. Novosad. Springer. Singapore. – 2019 – pp. 235-247.
https://doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3_24.
209. Rudenko E., Tsybrii Z., Sizov F., Korotash I., Polotskiy D., Skoryk M., Vuichyk M., Svezhentsova K. Infrared blocking, microwave and terahertz low-loss

transmission AlN films grown on flexible polymeric substrates // Journal of Applied Physics. – 2017 – Vol. 121, № 13 – ISSN 0021-8979 (print) 1089-7550 (web).

<https://doi.org/10.1063/1.4979858>.

210. Осипов Л.С., Полоцкий Д.Ю., Беспалов С.А., Сницар М.С., Невмержицкий В.И. Ионно-плазменное нанесение наноструктурированных многокомпонентных покрытий на термолабильные материалы. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2014 – Т. 12, № 1 – с. 73-80 –ISSN 1816-5230 (друкована версія) та 2617-3794 (електронна версія).
211. Rudenko E.M., Korotash I.V., Polotsky D.Yu., Osipov L.S., Prichna T.A., Shapovalov A.P. Formation of TiN Nanostructured Relief Heterostructures in hybrid Helicon-Arc Plasma Reactor // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015 – Т. 37, № 4 – с. 499-508 – ISSN 1816-5230.
<https://doi.org/10.15407/mfint.37.04.0499>.
212. Є.М. Руденко, М.В. Діакін, І.В. Короташ, Д.Ю. Полоцький, В.А. Дехтяренко. Синтез плівочних покриттів на основі AlN на сталевих і алюмінієвих підкладках методом іонно-плазмової обробки геліконною дугою. // Металофізика та новітні технології. – 2025 – Т. 47, № 7 – с. 703-715 – ISSN 1024-1809.
<https://doi.org/10.15407/mfint.47.07.0703>.
213. Семенюк В.Ф., Руденко Э.М., Короташ И.В., Осипов Л.С., Полоцкий Д.Ю., Шамрай К.П., Одинокое В.В., Павлов Г.Я., Сологуб В.А. Унифицированное технологическое ионно-плазменное оборудование формирования наноструктур. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011 – Т. 33, № 2 – с. 223-231 – ISSN 1024-1809 (друковане видання), E-ISSN 2617-1511 (електронне видання).
<https://doi.org/10.15407/mfint>.
214. Joy Mukherjee, Dipak Bhowmik, Gourab Bhattacharyya, Biswarup Satpati and Prasanta Karmakar. Spatially varying chemical phase formation on silicon nano ripple by low energy mixed ions bombardment. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2022 – Vol. 34 – pp. 135001-1350013.

<https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac4937>.

215. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. // Эмиссионная электроника – Москва, «Наука» – 1966.
216. А.А. Гурин, Н.И. Чернова (Н.И. Семенюк). Динамика приэлектродного слоя ВЧ разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях. // Физика плазмы. – 1985 – т.11, № 2 – с. 244-249 – ISSN 0367-2921.
217. А.А. Гурин, И.И. Пасечник, В.Ф. Семенюк, Н. И. Чернова (Н.И. Семенюк), В. В. Ягола. О влиянии приэлектродного слоя ВЧ разряда в магнитном поле на энергию ионов. // Журнал Технической Физики – 1985 – т. 55, № 4 – с. 783-786.
218. Борис Дж.И., Бук Д.Л. Вычислительные методы в физике. Решение уравнений непрерывности методом коррекции потоков. // Управляемый термоядерный синтез, Москва, «Мир». – 1980 – с. 92 - 141.
219. Глушко В.А., Пасечник Л.Л., Прохоров М.М, и др. Об энергетическом спектре ионов, попадающих на электроды ВЧ разряда магнетронного типа. // VI-я Всесоюзная конференция по физике низкотемпературной плазмы. Тезисы докладов. Ленинград. – 1983 – Т. 1, с. 246-248.
220. Glushko V.A., Naumovets V.G., Pasechnik L.L. et al. On the influence of magnetic field on the valve properties of coaxial RF discharge // XV International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Minsk – 1981– Contributed Papers. Part 2, pp. 705-1981.
221. Felix Willert, Clemens Hoyer, Gordon K Grubert and Franz X Bronold. Microphysical boundary condition for the electron kinetics of a plasma. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2026 – Vol. 59 – pp. 125203 - 12522 – ISSN 0022-3727.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ae506c>.
222. Т.А. Давыдова, Н.И. Чернова (Н.И. Семенюк). Генерация второй гармоники электромагнитной волны из области плазменного резонанса в сильно неоднородной плазме. // Украинский Физический Журнал. – 1976 – Т. 21, № 10 – с. 1658-1665 – ISSN 0503-1265.

223. Т.А. Давыдова, Н.И. Чернова (Н.И. Семенюк). Генерация второй гармоники при падении электромагнитной волны на горячую сильно-неоднородную плазму. // Украинский Физический Журнал. – 1981 – Т. 26, № 3 – с. 388-393 – ISSN 0503-1265.
224. С.Н. Громов, Л.Л. Пасечник, В.Ф. Семенюк. Пространственная локализация интенсивных высокочастотных полей в плазме, параметрически неустойчивой в области нижнего гибридного резонанса. // Письма в ЖЕТФ. – 1976 – Т. 23, № 9, с. 509-512.
225. M.O. Vasylyev and B.M. Mordyuk, The Role of Coulomb Explosion in the Initiation of Deformation Cracks (Discussion Report), // Metallofizika I Noveishie Tekhnol. – 2024 – Vol. 46 (1), p.71-80.
<https://doi.org/10.15407/mfint.46.01.0071>.
226. M. Faraday. Note on Regelation. // Proc. Roy. Soc. of London. – 1859 – Vol. 10, p. 440-450.
<http://www.jstor.org/stable/111669>.
227. J.G. Dash, H. Fu, and J.S. Wettlaufer, The Premelting of Ice and Its Environmental Consequences. // Rep. Prog. Phys. – 1995 – Vol. 58, Issue 1, p. 115-167.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/58/1/003>.
228. R. Rosenberg. Why is ice slippery?// Phys. Today. – 2006 – Vol. 58, p. 50.
<https://doi.org/10.1063/1.2169444>.
229. E.T. Chen, R.N. Barnett, and U. Landman. Surface melting of Ni(110). // Phys. Rev. B. – 1990 – Vol. 41, p. 439.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.439>.
230. A. Landa, P. Wynblatt, H. Häkkinen, R.N. Barnett, and U. Landman, Equilibrium Interphase Interfaces and Premelting of the Pb(110) Surface. // Phys. Rev. B. – 1995 – Vol. 51, p. 10972.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.10972>.
231. A. R. Ubbelohde, Melting and crystal structure. // Quart. Rev. Chem. Soc. - 1950 - Vol. 4, p. 356.

<https://doi.org/10.1039/QR9500400356>.

232. V.I. Yukalov, Phase transitions and heterophase fluctuations. // Phys. Rep. - 1991 - Vol. 208, p. 395.

[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(91\)90074-V](https://doi.org/10.1016/0370-1573(91)90074-V).

233. Faissal Chegiani, Mohamed El Mansori. Multiscale Tribo-Mechanical Behavior of Natural Fiber Composites. // Encyclopedia of Materials: Composites. Copyright © 2021 Elsevier Inc. – 2021 – Vol. 3, pp.149-158, ISBN 978-0-12-819731-8.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819724-0.00014-8>.

234. Valerii F. Semeniuk, Alexander M. Gabovich, Vyacheslav N. Gorshkov, Mykhailo P. Kruhlenko, Oleksandr V. Kurochkin, Vassili G. Nazarenko, Nadiia I. Semeniuk, Mykola O. Stretovych, Victor I. Styopkin, and Alexander I. Voitenko. Self-Ordering of Metallic Surfaces in the Trampoline-Structuring Regime. // Journal of Applied Physics. – 2025 – Vol. 138, pp. 135301(1)-135301(20).

<https://doi.org/10.1063/5.0295415>.

235. Н.І. Семенюк та інші списком. Ієрархічне нанорозмірне плазмове текстування кремнієвих пластин для сонячної енергетики майбутнього, Київ. // Звіт про науково-дослідну роботу за темою № РН/29-2023. - 2024 – № держреєстрації 0123U102785, Розділи 5, 6, с. 152

236. В.Ф. Семенюк, Г. М. Веремійченко. Установка одержання чорного кремнію в плазмових потоках геліконного розряду. // Патент України на корисну модель UA 137104 U від 01.04.2019. Заявка u 2019 00162. – Дата подання 04.01.2019. – Дата набрання чинності 10.10.2019 – Дата публікації 10.10.2019, Бюл. № 19.

237. A.M. Gabovich, O. Yo. Gudymenko, V. P. Kladko, P. M. Lytvyn, Iu. M. Nasieka, B. M. Romaniuk, V. F. Semeniuk, N. I. Semeniuk, V. V. Strelchuk, V. I. Styopkin, and V. M. Tkach. Nano-sized Structure Formation by Trampoline Ion-Plasma Sputtering, // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2020 – Vol. 18 (2) – pp. 357-372 – ISSN 1815-5230.

238. Габович О.М., Семенюк В.Ф., Семенюк Н.І. Модифікація поверхні пластин чорного кремнію для фотовольтаїки методом батутного розпилення. // VI

Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка». Міністерство освіти і науки України, Кременчуцький національний університет, 14-16 травня 2020р., Кременчук – 2020 – с. 53-54.

239. Rohatgi A., Rai-Choudhuri P. High-efficiency Silicon Solar Cells: Development, Current Issues and Future Directions. // Solar Cells. – 1986 – Vol. 17, pp. 119-133.
[https://doi.org/10.1016/0379-6787\(86\)90062-1](https://doi.org/10.1016/0379-6787(86)90062-1).
240. Hopkins R.H., Rohatgi A. Impurity Effects in Silicon for High Efficiency Solar Cells. // Journal of Crystal Growth. – 1986 – Vol. 75, Issue 1. p. 67-79.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90226-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90226-5)
241. Valerii F. Semeniuk. Ion-Plasma Deposition of Stainless Steel Corrosion Resistant Coatings. // Vacuum Technology and Coating (VT&C). – December 2014 – pp. 33-37. ISSN 1528-350X.
242. Alexander M. Gabovich, Vitaliy P. Kostylyov, Mykhailo P. Kruglenko, Valerii F. Semeniuk, Nadiia I. Semeniuk, Sergei I. Sidorenko, Victor I. Styopkin, Alexander I. Voitenko, and Svitlana M. Voloshko. Black Silicon: Formation in the Trampoline Mode of Ion Flow, Surface Properties, and Performance Perspectives. // Low Temp. Phys. – 2025 – Vol. 51 (1) – pp. 533-542.
<https://doi.org/10.1063/10.0036443>.
243. Н.І. Семенюк та інші за списком. Розробка та дослідження іонно-плазмових процесів формування функціонально стабільних покриттів. // Звіт про науково -дослідну роботу за шифром ІФ-2023/2 та Договором № ФК/0123 від 02.01.2023 – № держреєстрації 0123U101214. Розділ 2, Дод. А.