

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Фізико-математичний факультет

Кафедра загальної фізики та моделювання фізичних процесів

«На правах рукопису»  
УДК 538.911,  
538.913, 544.227

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри  
Дар'я Савченко  
(підпис) (ім'я, прізвище)

“ ” 20 р.

Магістерська дисертація

зі спеціальності 104 – фізика та астрономія

Освітньо – професійна програма «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

на тему: КОНТРОЛЬОВАНЕ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУР НА  
ПОВЕРХНЯХ КРЕМНІЄВИХ ПЛАСТИН ОРІЄНТАЦІЙ (111) ТА (110).

Виконав: студент другого (магістерського) рівня вищої освіти, групи оф-21мп

Стретович Микола Олександрович  
(ПІБ)

(шифр групи)  
(підпис)

Науковий керівник проф., д.ф.-м.н., Горшков В'ячеслав Миколайович  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Консультант

(назва розділу)

(науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Рецензент зав. каф. ЗФ, проф., д.ф.-м.н., Решетняк Сергій Олександрович  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській  
дисертації немає запозичень з  
праць інших авторів без  
відповідних посилань.

Студент (підпис)

Київ – 2024 року

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»**

Інститут/факультет фізико-математичний  
(повна назва)

Кафедра загальної фізики та моделювання фізичних процесів  
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

Спеціальність 104 – фізика та астрономія

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Дар'я Савченко

(підпис)

(ім'я, прізвище)

«   »     20    р.

**ЗАВДАННЯ  
на магістерську дисертацію студенту  
Стретовичу Миколі Олександровичу**

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Контрольоване формування наноструктур на поверхнях кремнієвих пластин орієнтацій (111) та (110).

Науковий керівник дисертації Горшков В'ячеслав Миколайович, доктор фіз.-мат. наук, професор.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «13» Листопада 2023р. № 5250-с

2. Строк подання студентом дисертації 09.01.2024

3. Об'єкт дослідження Грані монокристалічного кремнію з різною орієнтацією відносно внутрішньої кристалічної структури, морфологія яких еволюціонує під дією опромінення щільними потоками  $Ar^+$ .

4. Предмет дослідження Фізичні механізми формування наноструктур внаслідок стимуляції кінетичних процесів в приповерхневих шарах монокристалічного кремнію зовнішнім опроміненням.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити
1. Провести аналіз літератури за темою магістерської дисертації.
  2. Виконати попередню якісно-оцінювальну роботу над предметом динаміки поверхневих процесів за зовнішньої стимуляції.
  3. Розрахувати динаміку поверхонь за блокування поверхневих та приповерхневих процесів.
  4. Отримати результати моделювання для плоских пластин кремнію різних початкових орієнтацій.
  5. Розрахувати коефіцієнти поверхневої шорсткості в різний момент часу для різних орієнтацій на основі отриманих результатів, та побудувати відповідні графіки залежностей.
  6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу Тривимірні зображення отриманих структур. Графіки залежностей розрахованих величин, які відображають властивості наноструктур.
  7. Орієнтовний перелік публікацій Публікація на тему використання керованого впорядкування поверхні Si-підкладок з метою створення чорного кремнію для використання у фотовольтаїці.

8. Консультанти розділів дисертації\*

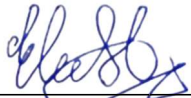
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання 04.09.23

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці	04.09.23	Виконано
2	Ознайомлення з місцем роботи	04.09.23	Виконано
3	Вивчення літературних джерел, складання огляду літератури	04.09.23-11.09.23	Виконано
4	Пошук і добір фактичних матеріалів, їх групування	11.09.23-18.09.23	Виконано
5	Наукові дослідження за темою МД	18.09.23-25.11.23	Виконано
6	Аналіз отриманих результатів	25.11.23-02.12.23	Виконано
7	Підготовка розділів МД на основі отриманих даних по темі МД	02.12.23-09.12.23	Виконано
8	Підготовка звіту з МД та оформлення презентацій до захисту	09.12.23-16.12.23	Виконано
9	Надання роботи на перевірку керівнику МД	16.12.23	Виконано
10	Отримання відгуку від керівника МД	16.12.23-19.12.23	Виконано
11	Перевірка МД на плагіат	19.12.23	Виконано
12	Формування плану публікацій по темі МД або документів по впровадженню (лист з підприємства або подання проекту впровадження в «КПІ ім. Ігоря Сікорського»)	19.12.23-24.12.23	Виконано
13	Подання МД на рецензію	24.12.23-25.12.23	Виконано
14	Попередній захист МД	26.12.23	Виконано
15	Здача МД на нормоконтроль (додержання вимог ДСТУ до оформлення МД)	29.12.23	Виконано
16	Виправлення матеріалів МД згідно з зауваженнями комісії на попередньому захисті	29.12.23-09.01.24	Виконано
17	Здача МД (друкований та електронний варіанти), Відгуку та Рецензії на кафедрі загальної фізики та МФП	09.01.24	Виконано
18	Відправка анотації МД на сайт кафедри загальної фізики та МФП	09.01.24	Виконано
19	Остаточний захист МД	16.01.24	Виконано
20	Відправка матеріалів МД у бібліотеку «КПІ ім. Ігоря Сікорського» та сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	16.01.24	Виконано

Студент

  
(підпис)

М.О. Стретович

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник  
дисертації

  
(підпис)

В.М. Горшков

(ініціали, прізвище)

\* Консультантом не може бути зазначено наукового керівника

## РЕФЕРАТ

**Актуальність теми** Сонячна енергія є відновлювальним джерелом і для його надійного використання необхідно покращувати ефективність перетворювальних елементів. Для значного зменшення коефіцієнтів відбиття поверхонь сонячних батарей необхідно використовувати методи керованого наноструктурування. Кремній є одним з найпоширеніших в земній корі напівпровідним елементом, який широко використовується для виготовлення фотовольтаїчних елементів. Іонно-променеє травлення кремнію за низьких енергій іонів та високих щільностей потоку впливає лише на приповерхневі області наноматеріалів і має переваги над конкурентоспроможними технологіями, теоретичне дослідження збільшує потенціал практичного застосування, зокрема в сонячній енергетиці.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами** тематика наукової групи ФМФ-07.

**Об'єкт дослідження** Грані монокристалічного кремнію з різною орієнтацією відносно внутрішньої кристалічної структури, морфологія яких еволюціонує під дією опромінення щільними потоками  $Ar^+$ .

**Предмет дослідження** Фізичні механізми формування наноструктур внаслідок стимуляції кінетичних процесів в приповерхневих шарах монокристалічного кремнію зовнішнім опроміненням

**Мета роботи** Розвиток концепцій керованого наноструктурування поверхні кремнію для мінімізації коефіцієнтів відбиття робочих поверхонь фотовольтаїчних елементів.

**Методи дослідження** Кінетична модель Монте Карло для моделювання морфології поверхні кристалу алмазної кубічної ґратки кремнію.

**Задачі дослідження** Провести аналіз літератури за темою магістерської дисертації. Виконати попередню якісно-оцінювальну роботу над предметом динаміки поверхневих процесів за зовнішньої стимуляції. Розрахувати динаміку поверхонь за блокування поверхневих та приповерхневих процесів. Отримати результати моделювання для плоских пластин кремнію різних початкових орієнтацій. Розрахувати коефіцієнти поверхневої шорсткості в різний момент часу для різних орієнтацій на основі отриманих результатів, та побудувати відповідні графіки залежностей.

**Наукова новизна одержаних результатів** Іонно-променеве травлення за низьких енергій іонів та високих густин струму є відносно новим різновидом традиційної технології, а отримані теоретичні результати підтверджують його ефективність для використання у фотовольтаїці.

**Практичне значення одержаних результатів** Результати показали значний потенціал високоефективної, екологічної та економічної технології зменшення коефіцієнту відбиття кремнієвих сонячних елементів.

**Апробація результатів дисертації** Результати були детально описані та представлені у вигляді наукової статті в журналі рівня Q1 – *Nanomaterials*. Результати також було опубліковано в матеріалах декількох міжнародних та всеукраїнської конференції.

**Публікації автора магістерської дисертації** Hierarchical Structuring of Black Silicon Wafers by Ion-Flow-Stimulated Roughening Transition: Fundamentals and Applications for Photovoltaics / V. N. Gorshkov et al. *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13, no. 19. P. 2715. URL: <https://doi.org/10.3390/nano13192715>.

**Ключові слова** Наноматеріали, наноповерхні, кристали, напівпровідники, наноструктури.

**В роботі наведено:** використаної літератури - 87, сторінок: - 87, рисунків - 22, таблиць – 1.

## ABSTRACT

**Actuality of theme** Solar energy is a renewable source, and for its reliable use, it is necessary to improve the efficiency of the conversion elements. To significantly reduce the reflectance coefficients of solar cell surfaces, it is necessary to use controlled nanostructuring methods. Silicon is one of the most common semiconducting elements in the Earth's crust and is widely used for the manufacture of photovoltaic cells. Ion-beam etching of silicon at low ion energies and high flux densities affects only the near-surface regions of nanomaterials and has advantages over competitive technologies; theoretical research increases the potential for practical applications, in particular in solar energy.

**Relationship of work with scientific programs, plans, themes** The topic is related to scientific group FMF-07

**The object of research** The faces of single-crystal silicon with different orientations relative to the internal crystal structure, the morphology of which evolves under the influence of irradiation with dense Ar<sup>+</sup> fluxes.

**The research subject** Physical mechanisms of nanostructure formation due to stimulation of kinetic processes in the near-surface layers of single crystal silicon by external irradiation

**Purpose of work** Development of the concepts of controlled nanostructuring of the silicon surface to minimize the reflection coefficients of the working surfaces of photovoltaic cells.

**Research methods** Kinetic Monte Karlo model for morphology modeling of a diamond cubic structure crystal.

**Research tasks** Analyze the literature on the topic of the master's thesis. Perform preliminary qualitative and evaluative work on the subject of the dynamics of surface processes under external stimulation. Calculate the dynamics of surfaces under blocking of surface and near-surface processes. Obtain modeling results for flat silicon wafers of various initial orientations. Calculate the surface roughness coefficients at different times for various orientations based on the results obtained, and plot the corresponding dependence graphs.



**Scientific novelty of the results** Ion-beam etching at low ion energies and high current densities is a new type of traditional technology, and the theoretical results obtained confirm its effectiveness for use in photovoltaics.

---

**The practical significance of the results** The results showed a significant potential of a highly efficient, environmentally friendly and economical technology for reducing the reflection coefficient of silicon solar cells.

---

**Approbation of the results of the thesis** The results were described in detail and presented in the form of a scientific article in the Q1 journal *Nanomaterials*. The results were also published in the proceedings of several international and one national conferences.

**Publications** Hierarchical Structuring of Black Silicon Wafers by Ion-Flow-Stimulated Roughening Transition: Fundamentals and Applications for Photovoltaics / V. N. Gorshkov et al. *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13, no. 19. P. 2715. URL: <https://doi.org/10.3390/nano13192715>

---

**Keywords** Nanomaterials, nanosurfaces, crystals, semiconductors, nanostructures.

**The work contains:** references - 87 , pages: - 87 , figures - 22 , tables – 1.

---

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	12
РОЗДІЛ 1 КРЕМНІЙ ЯК НАНОМАТЕРІАЛ.....	15
1.1 Практичні застосування наноматеріалів, зокрема кремнію .....	15
1.2 Кристалічна структура кремнію.....	19
Висновки до 1-го розділу .....	26
РОЗДІЛ 2 НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ПОВЕРХОНЬ МОНОКРИСТАЛІВ ..	27
2.1 Форми утворених структур на поверхнях орієнтацій (110) і (111).....	27
2.2 Динаміка процесу структурування поверхонь монокристалів .....	30
2.3 Рівноважна форма кристалів. Конструкція Вульфа .....	35
Висновки до 2-го розділу .....	42
РОЗДІЛ 3 МЕТОДИ НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ПРОЦЕСІВ .....	43
3.1 Основні методи формування поверхневих наноструктур .....	43
3.2 Комп'ютерне моделювання динаміки поверхні кремнієвого напівпровідника .....	47
3.3 Розрахунок коефіцієнтів шорсткості .....	54
Висновки до 3-го розділу .....	56
РОЗДІЛ 4 РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ І ЇХ АНАЛІЗ.....	57
4.1 Результати моделі виконаної для орієнтації (111) .....	57
4.2 Результати моделі виконаної для орієнтації (110).....	62
4.3 Шорсткість поверхні .....	66

4.4	Аналіз отриманих результатів .....	68
	Висновки до 4-го розділу .....	74
	ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ.....	75
	ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	77

## ВСТУП

Кремнієві напівпровідники є дуже поширеним матеріалом в багатьох сферах науки та технологій, зокрема електроніці та сонячній енергетиці (або фотовольтаїці). Для відкриття та досягнення нових і покращення існуючих властивостей кремнієвих елементів необхідно вдаватися до їх модифікації. Однією з таких модифікацій є зміна морфології поверхні. Наразі можливо створювати впорядковані структури нанорозмірів на поверхні кремнієвих напівпровідників, що використовується для виробництва надсучасних електронних пристроїв та сонячних панелей високої ефективності.

З високоефективними сонячними батареями на основі кремнію тісно пов'язаний термін «чорний» кремній – це нано- та мікроструктури на поверхні кремнієвих кристалів, які значно зменшують її коефіцієнт відбиття видимого світла. Задачею вчених та інженерів є досягнення якомога менших коефіцієнтів відбиття для поверхонь сонячних батарей.

Для цього зусилля напрямлені на підвищення ефективності, екологічності і економічності різноманітних методів наноструктурування поверхні кристалів. Одним з найефективніших методів є плазмове розпилення. Зазвичай, реструктуризація за допомогою бомбардування іонами виконується за значних енергій,  $E_{\text{іон}}$ , в діапазоні від 0.5 кеВ до 5 кеВ і густин струму,  $j_{\text{іон}}$ , до 150 мкА см<sup>2</sup>. Такі високі енергії призводять до формувань хвилястих структур, які пояснюються теорією Бредлі Харпера. Недоліками критично великих енергій є ризик аморфізації та навіть плавлення поверхні кристалу, що призводить до втрати кристалічних властивостей структурування на час обробки зразка і відповідно стабільного росту структур, а також проникання іонів в кремнієву підкладку, викликаючи дефекти кристалічної ґратки.

Натомість, було показано, що утворення впорядкованих наноструктур може бути виконано за набагато менших енергій,  $E_{\text{іон}} \approx 30$  еВ, але значно більших значень густини струму,  $j_{\text{іон}} \approx 50$  мА см<sup>-2</sup>. За таких параметрів, передача енергії пластині залишається помітною, проте вона обмежується приповерхневими шарами.

Даний режим вважається середнім за силою зовнішнього впливу. Температура зразка підтримується на рівні значно меншому за точку плавлення, проте достатньому для стимуляції поверхневих процесів. Він має на меті призвести до утворення впорядкованих наноструктур перед переходом до більш інтенсивного режиму, що значно збільшить шорсткість поверхні за рахунок формування мікроструктур, при цьому зберігаючи морфологію наномасштабу.

Таке вирішення проблеми виробництва високоефективних сонячних батарей в два етапи стимуляції поверхні кремнієвого кристалу дає оптимальні значення властивостей поверхні, при цьому використовуючи мінімальну кількість ресурсів і залишаючи мінімум відходів (в тому числі шкідливих для довкілля).

В даній роботі розглядається проблема теоретичного пояснення закономірностей еволюції поверхні кристалу за помірної стимуляції низькоенергетичним потоком іонів за високих густин струму та їх вплив на покращення властивостей кремнієвих напівпровідників, в тому числі для використання у фотовольтаїці.

Зокрема, пропонується розгляд динаміки приповерхневих процесів відносно двох типів масопереносу: поверхневої дифузії та переосадження атомів кристалу кремнію.

За допомогою кінетичної моделі Монте Карло було отримано результати реструктуризації за орієнтацій початково плоскої поверхні пластини монокристалу кремнію (110) та (111). Вони продемонстрували важливість

вищеписаних процесів на початковому етапі утворення впорядкованих морфологій та підтвердили слушність запропонованого методу.

Отже, тема нашого дослідження є актуальною.

## РОЗДІЛ 1 КРЕМНІЙ ЯК НАНОМАТЕРІАЛ

### 1.1 Практичні застосування наноматеріалів, зокрема кремнію

Наноструктури є дуже важливим елементом в майбутньому електроніки та інженерії [1]. Крім того, вони також знаходять застосування в медицині [2], мікробіології [3], оптиці [4], нанотехнологіях [5], магнетизмі [6], електрохімії [7] та деяких інших галузях як біо- та фото- сенсори, каталізатори, захист від корозії та зношування, поляризатори та інше.

Пошук застосувань наноструктур триває, адже знаходяться різні способи та закономірності формування поверхонь різноманітних матеріалів, від яких сильно залежать їх фізичні, хімічні та навіть біологічні властивості.

Для того, щоб доповнити існуючу теорію, яка рано чи пізно приведе до масового виробництва нових або просто покращених продуктів, необхідно вивчити попередні роботи, та загалом основну теорію наноструктур, яка повністю базується на фізиці твердих тіл. Маючи достатній рівень знань та досвіду, цілком можливо побудувати нову фізичну модель чи експеримент, які враховуватимуть нові умови та параметри, що дозволить зробити певні висновки про поведінку та результуючі властивості наноструктур [8]. Коли ж ця теорія вийде на достатній рівень, який забезпечить ефективність та економічність виробництва, нанотехнології знайдуть своє місце на ринку та в лабораторіях і зроблять великий прорив в багатьох сферах, як в свій час це зробили мікротехнології.

До цього часу було проведено багато експериментів, побудовано та розраховано значну кількість фізичних моделей, а також в їх результаті виведено змістовну теорію [9]. Було показано, що морфологія поверхонь наноматеріалів може бути змінена великою кількістю різних методів та способів. Крім того, можливо навіть отримувати провідники на поверхнях, відокремлювати частинки з провідників, а також використовувати частинки для зміни структури та властивостей поверхонь [10,11,12]. Це говорить про те,

що світ наноструктур ще досі не знайшов своєї межі, а тому нові ідеї та експерименти можуть привести до значних відкриттів.

Протягом багатьох років проводились масштабні дослідження з вивчення взаємодії між поверхнями штучних матеріалів та біологічними системами. Фізико-хімічні властивості мають відношення до численних встановлених функцій для біомолекулярних цілей і потенційно тих, які ще не відкриті. Процеси реструктуризації поверхні в нанометровому діапазоні довжин були використані для біосенсорів [13,14], мікроструктур [15-17] і біо-темплатів [18]; деякі корисні характеристики були також реалізовані для біомолекулярного поглинання [19], поведінки клітин [20-23] (безпосередньо на основі кремнію [26]), клітинної відповіді [25-27], клітинної адгезії [28] і клітинної диференціації [29].

Кремній є домінуючим напівпровідниковим матеріалом для електроніки, з якого складаються понад 90% усіх напівпровідникових пристроїв [30]. З постійним зменшенням розмірів таких пристроїв виникає потреба в ефективному виготовленні нанорозмірної електроніки [31]. Дослідницькі зусилля спрямовані на вивчення нових методів для послідовних процесів росту і травлення, які задовольняють вимогам до розміру, просторового розподілу, патернування і глибинної структуризації. Роль реконструкції поверхні у властивостях напівпровідників стає все більш важливою від мікронного до нанометрового масштабу [32].

Кристалічна ґратка кремнію специфікується як алмазна. В залежності від її орієнтації в просторі, відносно поверхні нанооб'єктів, змінюється морфологія поверхні та прямує до певного впорядкованого стану, формуючи більш-менш періодичну структуру, яка закономірно змінює властивості матеріалу [33].

Основні досліджувані орієнтації та їх різновиди розглядаються через їх особливості та взаємозалежність. Такими є площини типу (111), (110), (100), їх комбінації здатні формувати різноманітні рельєфи, які в свою чергу призводять до зміни властивостей нанооб'єкта [34]. Проте дослідження кремнієвих



наноматеріалів не обмежується цими поверхнями і будь-яка орієнтація може розкрити нові властивості або покращити їх в порівнянні з іншими

Фотовольтаїка вважається одним з основних джерел альтернативної енергії, різні методи і комбінації матеріалів та їх геометрії можуть ще більше підвищити її високу продуктивність, економічність і екологічність [35,36]. Досягнення високої сонячної селективності є суттєво важливою властивістю для фотоелектричних матеріалів. Отже, існує потреба в простих і економічно ефективних методах масового виробництва, які дозволяють створювати фотоелектричні структури, що відповідають вимогам високого поглинання сонячного випромінювання і низької теплової емісії [37].

Кремнієві напівпровідники знаходять широке застосування в сонячних (або фотоелектричних) елементах завдяки тому, що Si є другим за поширеністю елементом в земній корі [38,39]. Широкі дослідження з вирощування та травлення кристалічного кремнію дозволили відносно легко отримувати високоякісні кремнієві пластини з бажаною морфологією навіть на нанорозмірному рівні. Десятиліття досліджень багатьох методів і прийомів контрольованої реструктуризації поверхні допомогли швидко знайти недорогі способи модифікації кремнієвих пластин з метою досягнення оптимальних фотоелектричних властивостей [40,41].

Для подальшого зменшення відбиття сонячного спектру від поверхні кремнієвих напівпровідників і забезпечення подальшого захоплення в активному шарі сонячного елемента було запропоновано кілька теорій: метод геометричної оптики [42], теорія ефективного середовища [43], розсіяння [44] і плазмоніки [45]. У більшості таких теорій морфологія поверхні відіграє вирішальну роль в основних ефектах, які роблять можливим виготовлення високоефективних кристалічних кремнієвих сонячних елементів [46].

Досягнення надзвичайно низької відбивної здатності кремнієвих пластин тісно пов'язане з виробництвом чорного кремнію. Чорний кремній - це модифікована форма кристалічного кремнію, яка включає поверхневі наноструктури, здатні вловлювати світло, що призводить до значень відбиття

нижче 2% [47]. Необхідно досягти таких характеристик за допомогою економічно ефективних і простих методів, які мають високий потенціал для масового виробництва. Отже, найбільш сприятливі методи повинні характеризуватися досить коротким процесом з мінімальною кількістю етапів і швидкою підготовкою [48].

## 1.2 Кристалічна структура кремнію

Кремній, як і Германій, має алмазну кубічну кристалічну (АК) структуру. Ця структура є різновидом гранецентрованої кубічної (ГЦК) ґратки. Вона складається з двох ГЦК ґраток: початок другої початок другої ГЦК решітки знаходиться в центрі тетраедричної міжвузлової ділянки першої (Рисунок 1.1 а) [49].

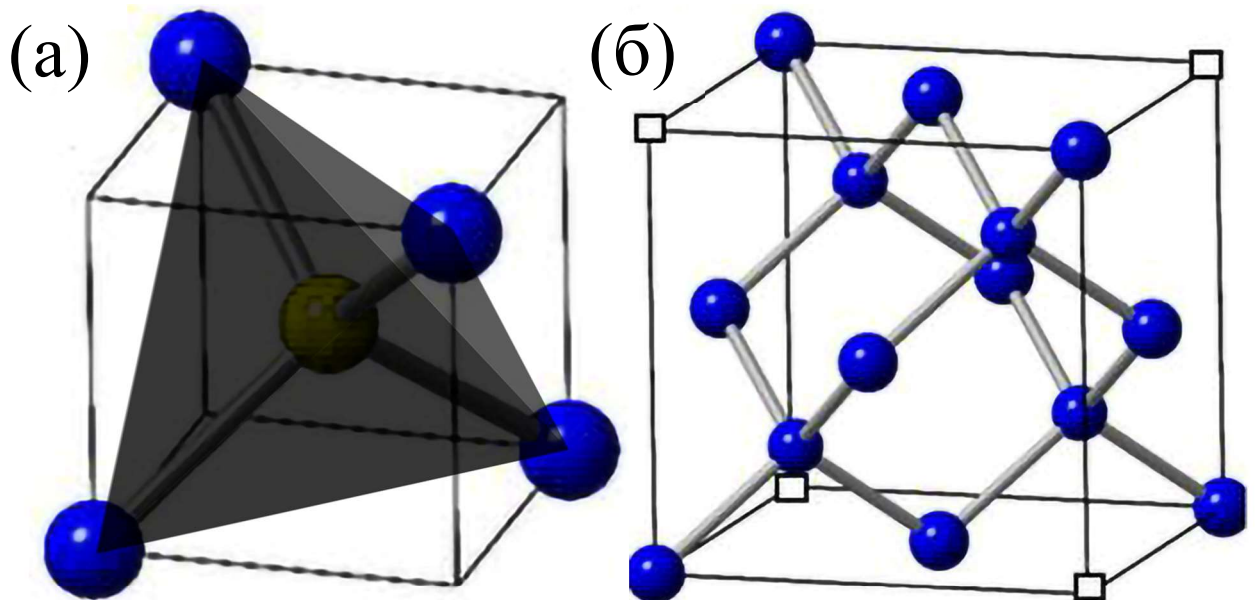


Рисунок 1.1 – Структура алмазної кубічної решітки. (а) – Тетраедрична ділянка першої ГЦК решітки, в центрі якої знаходиться вузол другої. (б) – Вузли алмазної кубічної решітки [50]

В роботі [51] вказано, що кристалічна ґратка кремнію, а саме алмазна кубічна кристалічна ґратка, має таку структуру, що кожен атом межує з чотирма іншими, тобто має чотири зв'язки.

Цей факт означає, що в залежності від орієнтації поверхні відносно кристала поверхневі атоми матимуть різну кількість зв'язків з тими, що знаходяться під поверхнею. А це в свою чергу означає те, що для того, щоб відірвати поверхневий атом (або для того, щоб він відірвався), необхідно

витратити різну енергію (або надати атому різну енергію). З іншої сторони, навпаки, для поєднання вільного атома з граткою, в залежності від кількості отриманих зв'язків з поверхневими атомами, повна енергія має збільшитися. Тобто, іншими словами, коли мова йде про морфологію та структурування плоских поверхонь різних типів, в найбільш простому випадку цей процес визначається різницею енергій станів атомів зі зміною їх положення на поверхні з часом.

Наприклад, якщо взяти поверхню, яка паралельна площині типу (111), то будучи в початковому поверхневому шарі, атом має три зв'язки з іншими атомами, як зображено на Рисунку 1.2а. Якщо ж розірвати ці зв'язки, тим самим створивши порожнину, та насадити атом на будь-який інший початкової поверхні, то він матиме вже один зв'язок (Рисунок 1.2б). Тобто для такого переміщення нам потрібно витратити енергію, яка дорівнює двом енергіям зв'язку атомів кремнію.

На поверхні типу (001) поверхневі атоми мають два зв'язки з підповерхневими атомами, а тому можуть створити зв'язки ще з двома атомами. Це означає, що енергетично створення пари порожнини та надповерхневого атома еквівалентно до початкового стану (Рисунок 1.3).

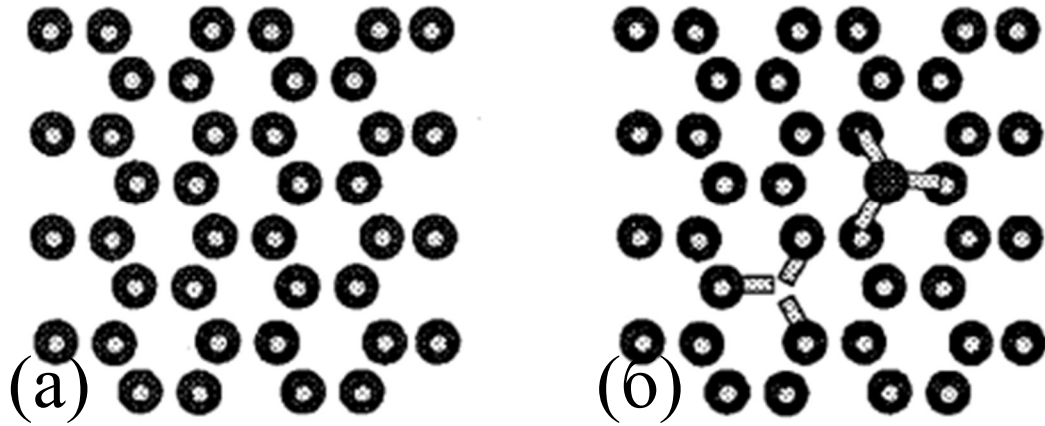


Рисунок 1.2 – Поверхня типу (111). (а) Початкова поверхня. (б) Створення порожнини та надповерхневого атома



Рисунок 1.3 – Створення пари порожнини та надповерхневого атома для поверхні типу (001)

Розглядаючи деяку орієнтацію, потрібно звертати увагу на кількість підповерхневих (існуючих) зв'язків та надповерхневих (потенційних) зв'язків, так як вони визначають різницю в енергії активації та поверхневу енергію. Як було зазначено, поверхня типу (111) має три підповерхневі зв'язки та один вільний зв'язок, що в результаті дає низьку поверхневу енергію та високу енергію активації. Для поверхні типу (001) необхідно розірвати два зв'язки для створення порожнини, що свідчить про нижчу енергію активації.

Ці два приклади дають уявлення про різницю між стимуляцією різних типів поверхонь на зовнішньому шарі складних наноструктур, а саме: деякі з них матимуть більшу стійкість до впливу та реструктуризації, ніж інші, що впливатиме на процес формування рельєфу наноб'єкту.

В залежності від орієнтації перерізу кристалу (напівпровідника) відносно його кристалічної решітки, отримана поверхня матиме різну структуру поверхневих шарів. Зв'язки всередині та між шарами визначатимуть динаміку розвитку наноструктур на поверхні кристалу за зовнішньої стимуляції (рис 1.4). Іншими словами, процес структуризації залежить від того, скільки зв'язків потрібно розірвати поверхневому атому, щоб відокремитись від свого шару, та скільки зв'язків він отримає на новому місці. В свою чергу, це певним чином залежить від орієнтації поверхні напівпровідника [51-53].

Один із способів чіткого визначення цієї різниці – це розрахування поверхневої енергії,  $\sigma$ . Дана величина допомагає якісно порівнювати орієнтації поверхні, зокрема в контексті зовнішньої стимуляції поверхневих атомів для аналізу динаміки поверхні кристалу [54].

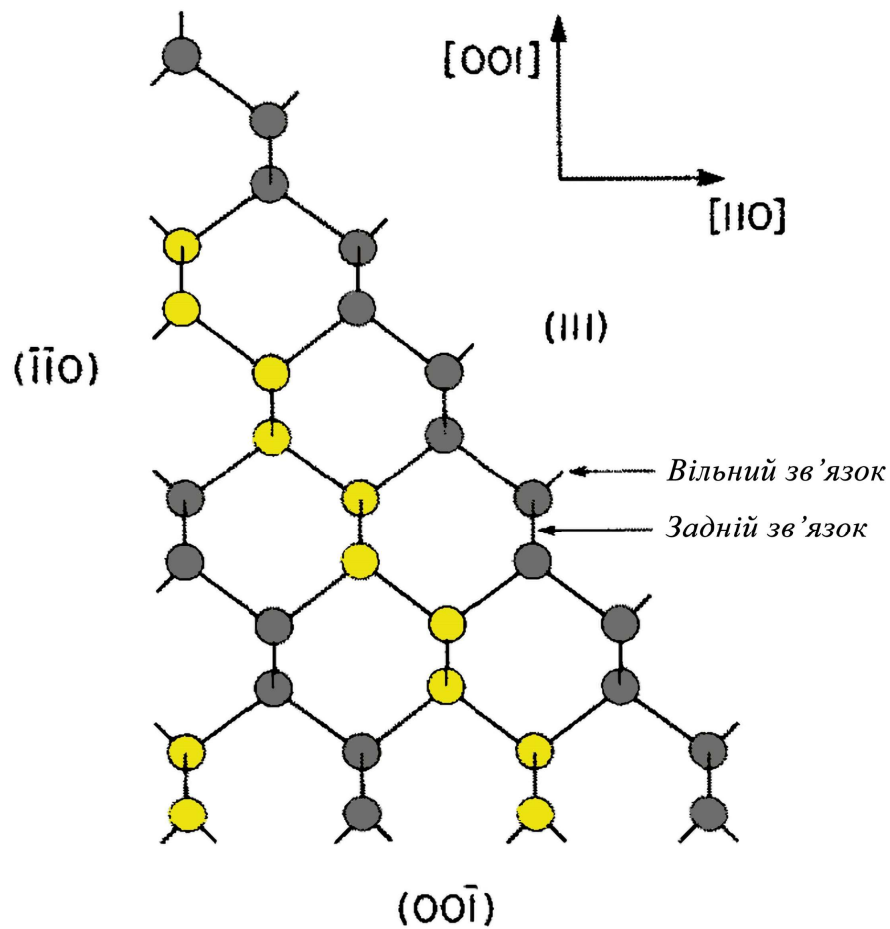


Рисунок 1.4 – Профіль поверхні кремнієвого монокристалу орієнтації типу (111). Вільні зв'язки – це місця потенційного приєднання атомів на поверхні монокристалу, які утворюватимуть нові наноструктурні шари, їх кількість визначає те, наскільки енергетично вигідно для системи утворити нові зародки наноструктур. Задні зв'язки – це об'єднання атомів в кристалічній ґратці в підповерхневих шарах, вони визначають, скільки енергії необхідно витратити для руйнування поверхневого шару. Різними кольорами (відтінками) зображені шари, які складають наноструктуру поверхні напівпровідника розрізаного вздовж кристалографічної площини (111). Зображення адаптовано з [55]

В таблиці 1.1 наведено експериментальні та теоретичні значення густини поверхневої енергії для основних орієнтацій поверхні кристалу кремнію. Ці орієнтації вважаються основними (в деяких випадках також

враховують орієнтацію типу (113)), так як грані цих типів орієнтації обмежують конфігурацію (форму) Вульфа. Про конфігурацію Вульфа для кристалу кремнію буде згадано детально нижче.

Таблиця 1.1 – Значення густини поверхневої енергії,  $\gamma$ , для різних орієнтацій поверхні кристалу кремнію [56]

Поверхня	$\gamma$ (Дж/м <sup>2</sup> )	Теорія
(111)	1.23	1.41
(100)	1.36	1.34
(110)	1.43	1.573

Як видно з таблиці 1.1, серед обраних орієнтацій, поверхня (111) має найменшу густину поверхневої енергії, а поверхня (110) – найбільшу. Це означає, що для орієнтації (111) на один атом в середньому припадає більше зв'язків, що ускладнює реструктуризацію поверхонь даного типу. Аналогічно, для переформування поверхні типу (110) потрібно розірвати менше зв'язків, а це означає, що процес потребує менше енергії [57].

Крім того, асиметричність кристалічної решітки також призводить до того, що отримані перерізи за основними типами кристалографічних площин мають різну поверхневу будову [58]. Тобто, форма утворених виступів та ямок залежить від будови приповерхневих шарів кристалу, а саме розташування в них атомів (Рисунок 1.5).

Саме згадана вище особливість алмазної кубічної решітки зумовлює анізотропію поверхневої структуризації кристалу кремнію в nano та мікро масштабах за зовнішньої стимуляції поверхневих процесів.



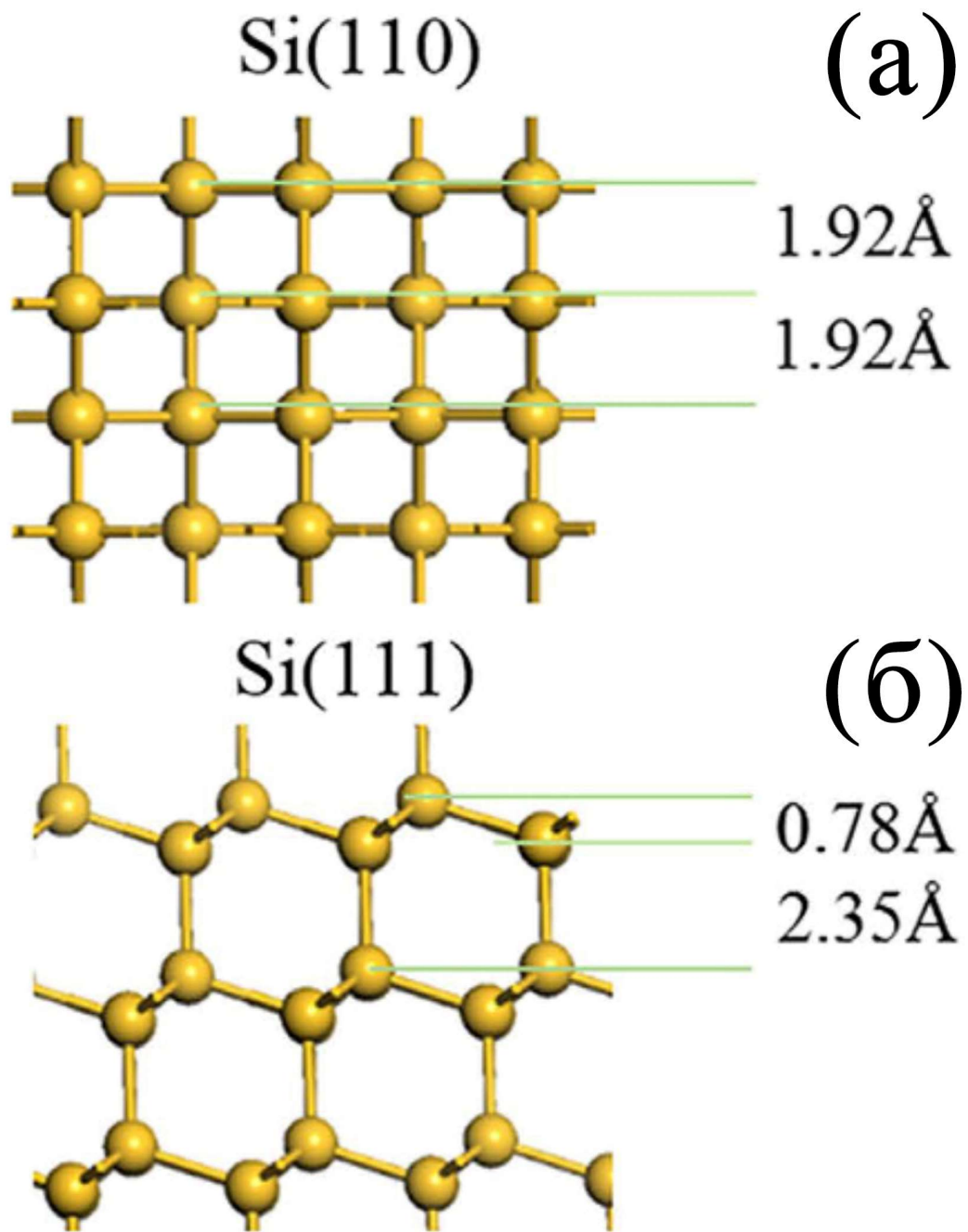


Рисунок 1.5 – Схематична ілюстрація поверхневої конфігурації монокристалу кремнію за орієнтацій поверхні: (а) – (110), (б) – (111).

Відстані між атомами вказані в ангстремах [58]

## Висновки до 1-го розділу

1. Було встановлено, що кремній є важливим та легкодоступним матеріалом для багатьох сфер науки та інженерії.
2. Показано, що завдяки напівпровідним властивостям кремнію та його поширеності в природі він має провідну роль в електроніці та фотовольтаїці сьогодні.
3. Аналіз структури кремнію показав анізотропію поверхні кристалу і було зазначено, що її наноструктурування відбувається за рахунок залежних від типу орієнтації поверхневих процесів.
4. Зроблено висновок про те, що теоретичні засади та симуляції дають змогу передбачати загальні риси утворених наноструктур, зокрема за допомогою побудови конструкції Вульфа.

## РОЗДІЛ 2 НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ПОВЕРХОНЬ МОНОКРИСТАЛІВ

### 2.1 Форми утворених структур на поверхнях орієнтацій (110) і (111)

Приклад різниці в еволюції поверхні напівпровідників під зовнішнім впливом між типами її орієнтації ((110) і (111)) взятий з роботи [59] і продемонстрований на Рисунку 2.1

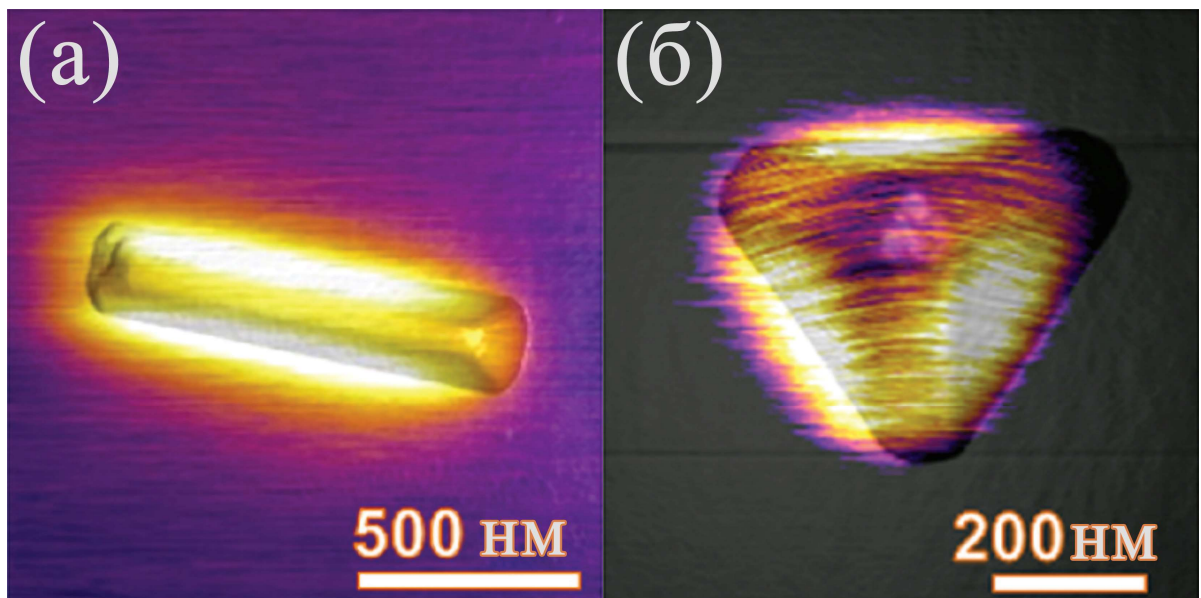


Рисунок 2.1 – Наноструктури на поверхнях кристалу міді(I) оксиду, отримані в результаті лазерної стимуляції; а) характерна структура для орієнтації (110) має форму трикутної призми; б) характерна структура для орієнтації (111) має форму трикутної обрізаної піраміди [59]

В даній роботі, наноструктури купрум(I) оксиду були вирощені на підкладках, які склалися з монокристалу  $SrTiO_3$ . Підкладки були вироблені так, щоб орієнтації їх поверхонь відповідали параметрам експерименту – це орієнтації (111), (110) та (100). Внаслідок епітаксiального осадження атомів купрум оксиду, утворені структури повторюють орієнтацію підкладки. Такі утворення виникають в шарах вище за початковий, тобто в даному

експерименті не можна було прослідкувати травлення розглянутого кристалу. Варто зауважити, що процес відбувався за високих температур, що могло стимулювати поверхневу дифузію атомів. Стимулювання поверхневої дифузії призводить до більш інтенсивного руху атомів по поверхні, що заважає структурі отримати гострі та високі вершини, навіть якщо наявне значне надходження атомів зверху.

Мідь(I) оксид має досить схожу з алмазною кубічною кристалічну структуру [60,61]. Сформовані наноструктури на поверхні  $Cu_2O$  майже ідентичні за формою з тими, що були отримані для кремнію за використаною в роботі моделлю. На Рисунку 2.1а видно, що на поверхні орієнтації (110) виникають помітно видовжені трикутні призми з гладким верхнім ребром. Бокові грані призми мають орієнтації типу (100). На Рисунку 2.1б зображена наноструктура, що виникає на поверхні орієнтації (111) та має форму обрізаної трикутної піраміди. Грані піраміди мають орієнтації типу (100), а верхня основа – (111).

Анізотропний процес хімічного або іншого травлення, яке базується на відриванні атомів з поверхні монокристалу за рахунок їх утворення в інші сполуки, заснований лише на тому факті, що поверхні (грані) різних орієнтацій мають різну ступінь піддатливості до взаємодії з травником, а отже і різну швидкість травлення. Тобто, за певний час структура утворених ямок в процесі травлення складатиметься з тих поверхонь (граней), які потребують більше часу на руйнування та подальше розширення або поглиблення.

Приклади таких процесів можна побачити в роботах [11,34]. Наноструктури, які були результатами експериментів, продемонстрованих в цих роботах, мають схожі ознаки між собою, а також з тими, що були показані в розглянутій вище роботі [59], а саме трикутна форма, видовження (для орієнтації (110)) і пірамідалне формування (для орієнтації (111)) структур. Крім того, ці утворення також майже ідентичні за виглядом з тими, що були отримані внаслідок моделювання, про яке йдеться мова в даній роботі. На

Рисунку 2.2 продемонстровано результати травлення поверхні монокристалу кремнію.

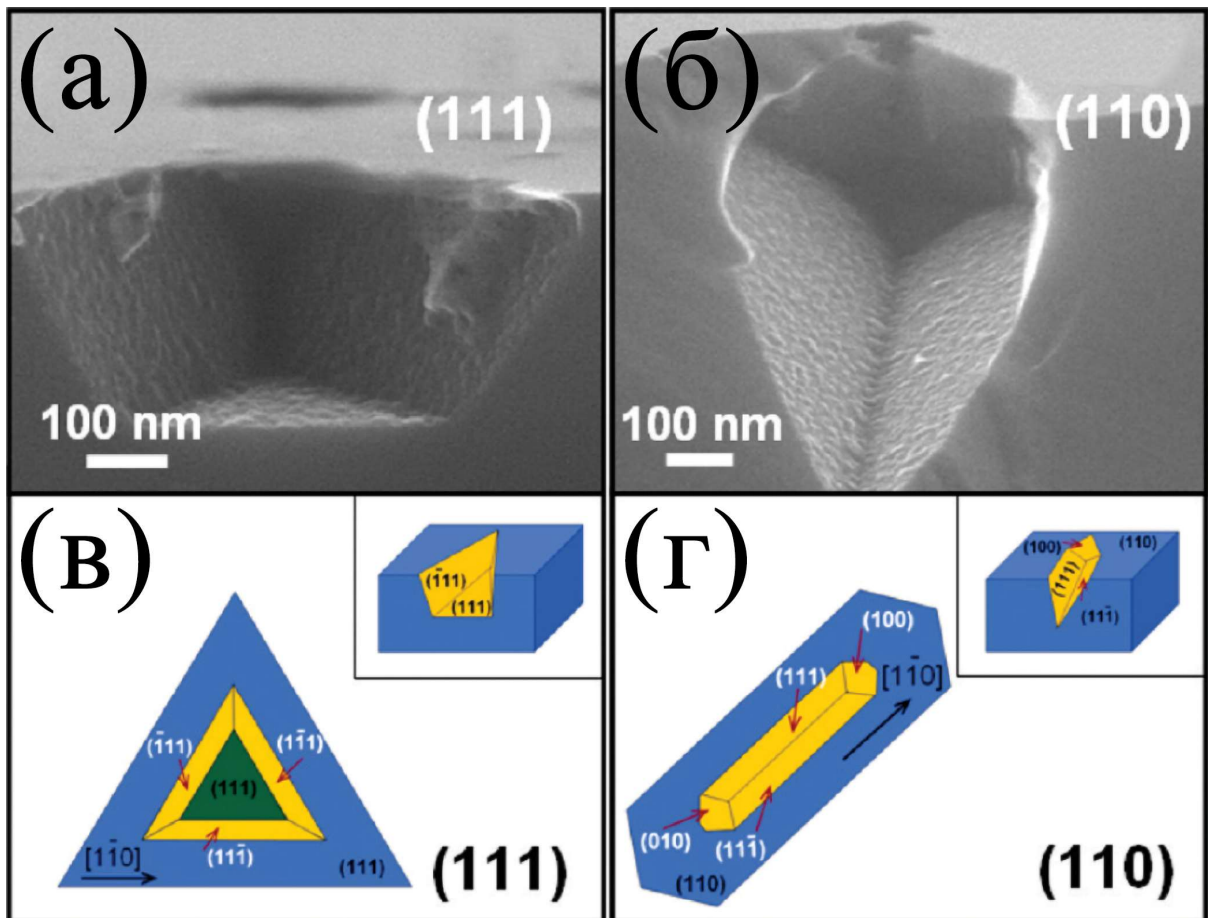


Рисунок 2.2 – Результати травлення поверхні монокристалу кремнію хімічним реагентом, що вказують на анізотропію процесу. (а,б) Зображення перерізу заглиблень, отримані сканувальним електронним мікроскопом, для орієнтацій (111) та (110) відповідно. (в,г) Схематичні діаграми, що показують орієнтації граней утворених структур. Зображення адаптовані з [11]

## 2.2 Динаміка процесу структурування поверхонь монокристалів

Для динаміки процесу травлення, який не передбачає жодної форми осадження на поверхню атомів кристалу, важливо враховувати лише стійкість поверхні певної орієнтації до травлення, у випадку осадження атомів на поверхню варто лише враховувати стійкість утворених нанокластерів, а точніше шарів, з яких вони складаються.

Для динаміки стимульованих переосадження та поверхневої дифузії (наприклад як в методі низькоенергетичного бомбардування поверхні кристалу нереактивними іонами) потрібно враховувати співвідношення динаміки обох процесів [62,63]. Це потрібно не тільки для того, щоб доповнити теорію про формування наноструктур на поверхнях різних орієнтацій, але й для того, щоб ефективно регулювати фізичні параметри системи в експериментальних умовах.

Наприклад, якщо формування, які властиві певній орієнтації, виникають (і значно виділяються) в основному за рахунок переосадження, то зменшення інтенсивності поверхневої дифузії може в свою чергу призвести до збільшення часу розпаду нових шарів [64,65]. Це означає, що нові шари зможуть утворитися на базі попередніх, тобто сформувати основу для нового кластеру або ж продовжити формування вже утвореного кластеру.

В роботі [66], яка досліджувала іонне розпилення поверхні Pt(111), показана ступінчата (пошарова) структура утворених нанокластерів та нанозаглиблень (Рисунок 2.3). Дослідження динаміки наноструктурування поверхні Pt(111) показують, що в процесі формування кластерів або ям важливу роль відіграє поверхнева дифузія, яка при достатньому стимулюванні спричиняє активний перенос мас [67,68].



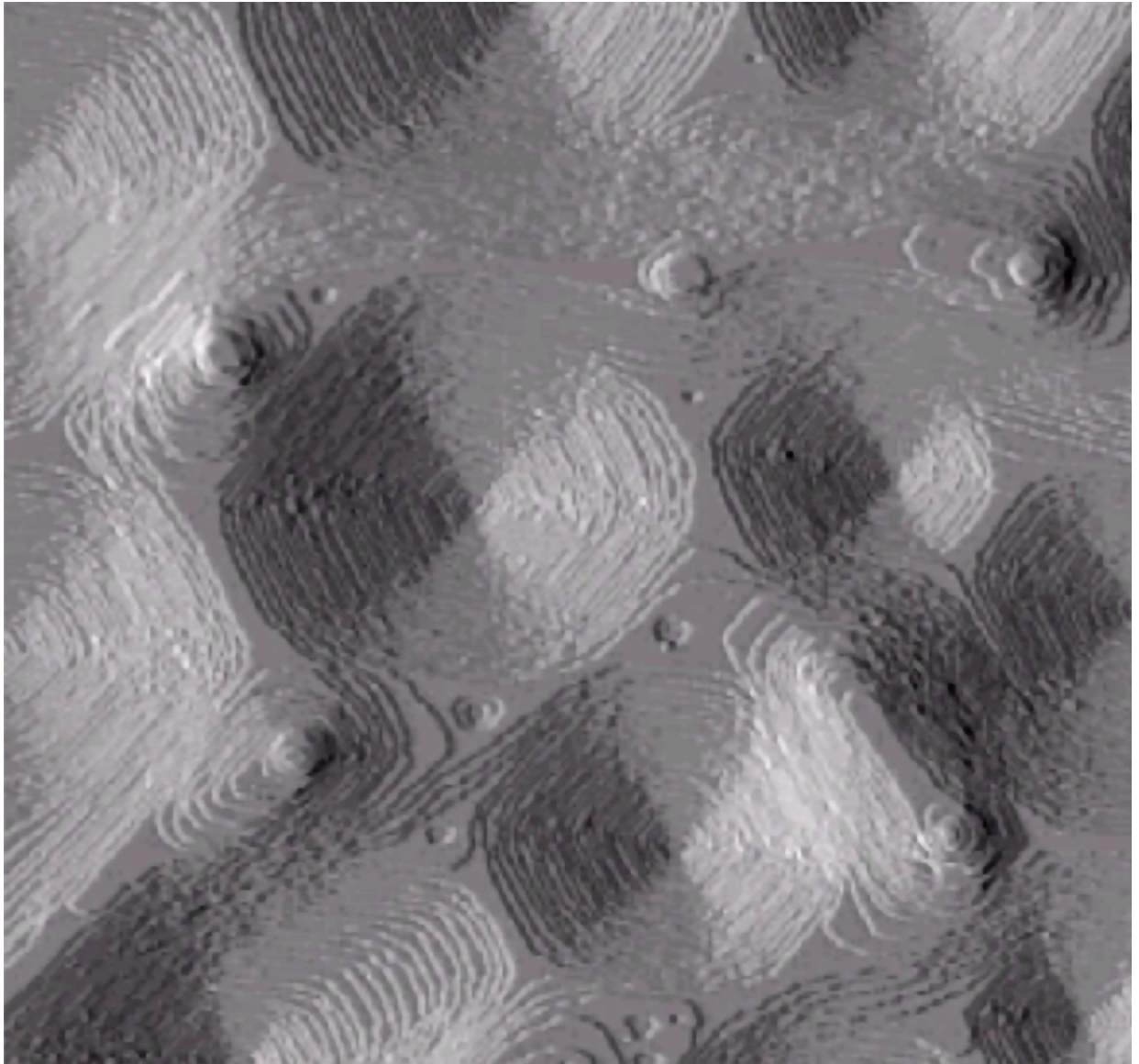


Рисунок 2.3 – Нанокластери та наноуглиблення на поверхні Pt(111), стимульованій в процесі іонного розпилення [66]

За умови, що хоча б декілька шарів основ кластерів (ям) вже були сформовані, поступовий масоперенос відбувається за рахунок стрибків окремих поверхневих атомів на вакансії, які відносяться до певного шару. Нехай атом знаходиться на поверхні схилу наноструктури довільної ступінчатої форми та належить шару  $j_n$  ( $n \in \mathbb{N}$ ). Рух вгору до вершини формування відбуватиметься за рахунок стрибків на наступні рівні,  $j_{n+i}$  ( $i > 0, i \in \mathbb{N}$ ). Відповідно, рух вниз – на попередні рівні,  $j_{n-i}$ . Якщо в середньому

потік атомів на наступні рівні,  $\phi_+$ , перевищує потік атомів на попередні рівні,  $\phi_-$ , то матимемо ріст наноструктур. В протилежному випадку, структура буде нестабільною і буде зменшуватися в розмірах або взагалі вирівняється з початковою поверхнею.

Самовпорядковані структури зазвичай мають чітко виражені грані певних орієнтацій (наприклад, як зображено на Рисунок 2.2(в,г)). Кінцевий та проміжні вигляди утворених формувань можуть вказати на динаміку фундаментальних процесів утворення кластерів на досліджуваних поверхнях.

В особливості, монокристали з анізотропним (залежним від типу орієнтації поверхні) коефіцієнтом поверхневої дифузії в теорії можуть «використовувати» поверхні з більшим коефіцієнтом поверхневої дифузії для постачання атомів на верхівки новоутворених кластерів, що сприятиме достатньо швидкому формуванню нових шарів, до того як можливі нестабільності зможуть вивести скупчення атомів з рівноваги [69]. Схематичний рух атому по гранях наноструктур продемонстровано на Рисунку 2.4.



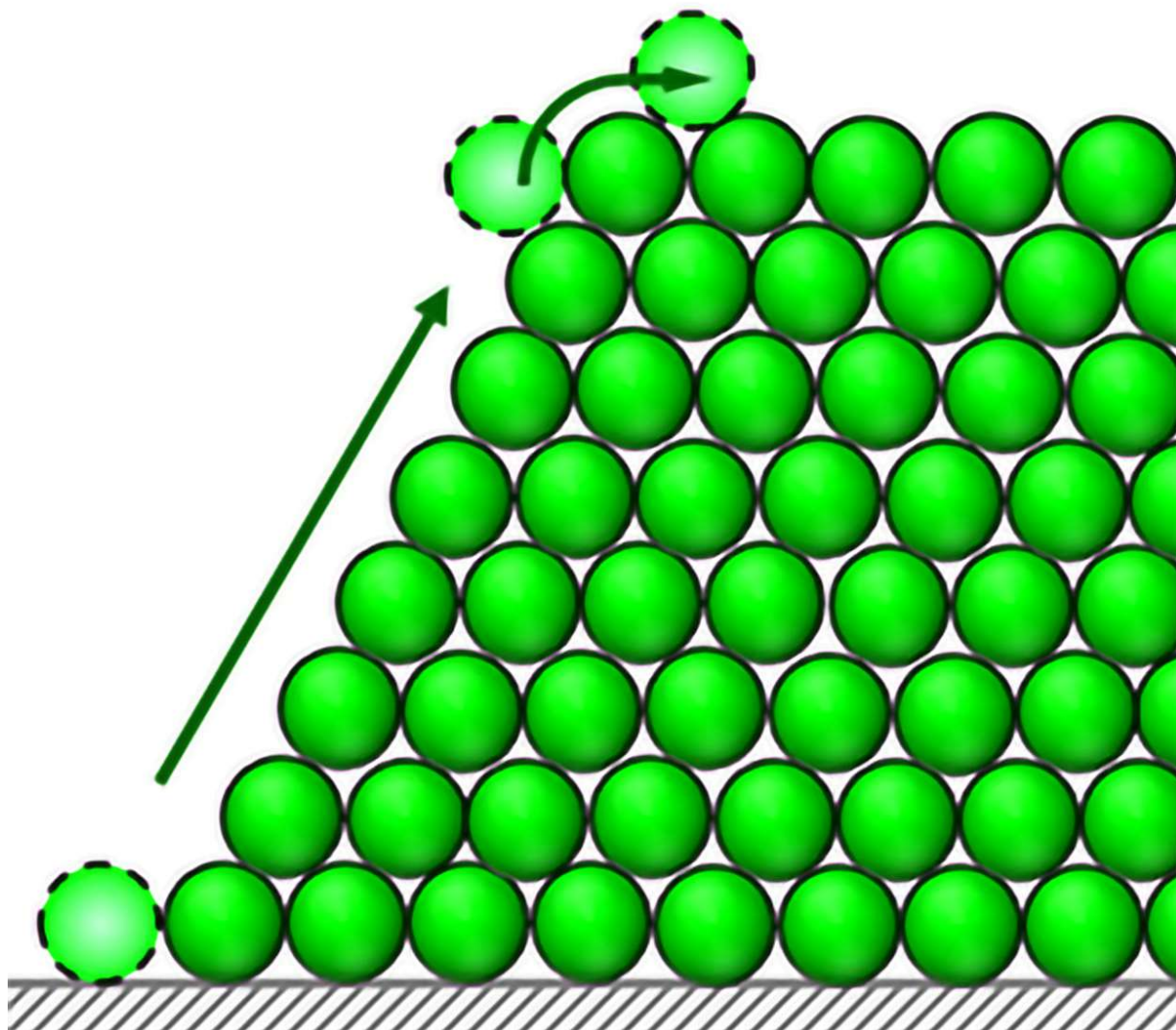


Рисунок 2.4 – Схематичне зображення масопереносу атомів на верхівки наноструктур [69]

Крім того, важливо також враховувати певні деталі, які в сукупності можуть стати вирішальними для пояснення процесів формування окремих наноструктур. Наприклад, енергія необхідна для переходу індивідуального атому між гранями різних орієнтацій може відрізнитися від тої, яка необхідна для стрибку між вакансіями однієї грані. Особливої уваги заслуговують загальні термодинамічні міркування, наприклад, збільшення площі поверхні в порівнянні з вихідним станом означає збільшення поверхневої енергії,  $E_{\text{поверх}}$ ,

за рахунок збільшення кількості вільних зв'язків. Менший кут між гранями наноструктури за однакової її висоти означає більшу загальну площу поверхні, а отже більшу різницю у поверхневій енергії. Тобто орієнтацію граней отриманих наноструктур можна пояснити не тільки узагальненою динамікою окремих атомів, але й більш простими термодинамічними міркуваннями.

### 2.3 Рівноважна форма кристалів. Конструкція Вульфа

Плоскі верхівки сформованих на поверхнях монокристалів певної орієнтації наноструктур мають відповідну орієнтацію власної поверхні і являються їх найвищими шарами. Бокові грані (схили) таких структур також складаються з індивідуальних шарів вихідної орієнтації поверхні, але мають власну орієнтацію поверхні.

Якщо уявити, що такі схили утворилися з початкової плоскої поверхні відповідної орієнтації, то тоді б поверхні, які насправді є верхівками даних наноструктур, були схилами для поверхні цієї орієнтації. На Рисунку 2.5 зображені морфології поверхні монокристалу кремнію, яка піддавалася хімічному травленню [70].

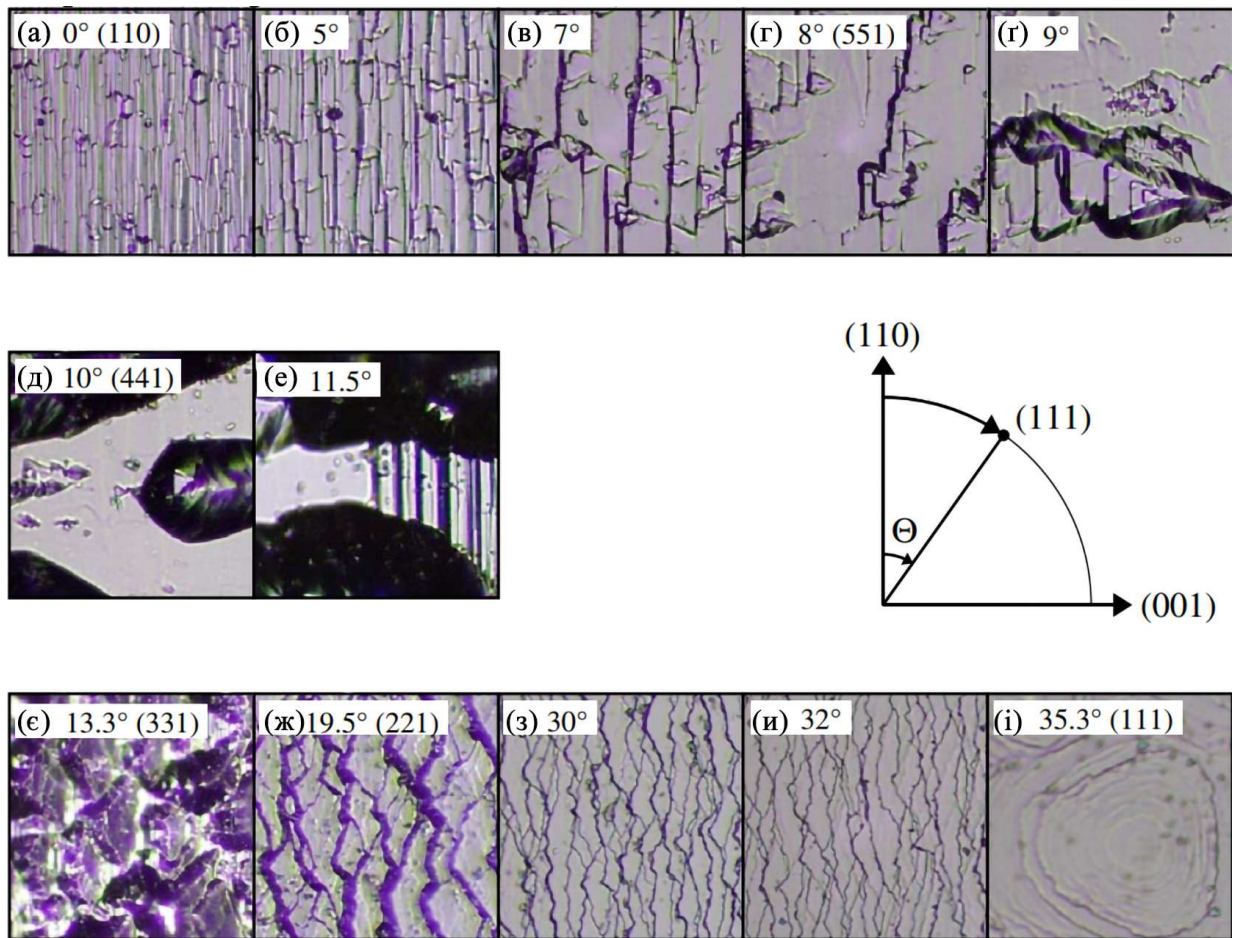


Рисунок 2.5 – Зміна морфологій поверхні кремнію з поворотом орієнтації на кут  $\Theta$  від (110) до (111): (а)  $0^\circ$  (110), (б)  $5^\circ$ , (в)  $7^\circ$ , (г)  $8^\circ$  (551), (г)  $9^\circ$ , (д)  $10^\circ$  (441), (е)  $11.5^\circ$ , (е)  $13.3^\circ$ , (ж)  $19.5^\circ$  (221), (з)  $30^\circ$ , (и)  $32^\circ$ , (і)  $35.3^\circ$  (111) [70]

Структури, які виникають на поверхні кремнію за зовнішньої стимуляції, залежать від типу орієнтації початкової плоскої поверхні. Варто пам'ятати, що для монокристалічних матеріалів підкладок можна варіювати орієнтацію поверхні відносно кристалічної структури, але сама кристалічна структура і її рівноважні (псевдорівноважні) конфігурації поверхні залишаються незмінними.

Так, певні поверхневі процеси, які по-різному проявляються в залежності від форми та вимірів досліджуваних об'єктів (наприклад,

наночастинки мають тривимірну морфологію, нанодропи – одновимірну, а пластини – двовимірну), можуть дещо видозмінювати рівноважні конфігурації поверхні, проте вони все ще матимуть наочні особливості своєї кристалічної структури в отриманих будь-якими способами наростах та/або заглибленнях.

Це пояснюється тим, що кожен кристал для досягнення мінімальної поверхневої енергії має прийняти особливу форму через накладені своєю ґраткою обмеження в положенні атомів, з яких він складається. Наприклад, для тіла, яке може мати довільну форму, середня відстань між частинками на поверхні зрівнюється і найменшої поверхневої енергії досягає сферична форма (так як загальна площа має найменше значення).

На поверхнях кристалів, зокрема монокристалічного кремнію, поверхнева енергія залежить від типу орієнтації, так як позиції (в тому числі потенційні) поверхневих атомів зафіксовані у вузли і мають різну кількість зв'язків. Для того, щоб досягти мінімальної поверхневої енергії кристалу недостатньо лише прийняти форму з найменшою площею поверхні, оптимальний варіант реалізується також за рахунок того, грані яких типів орієнтацій має кінцева конфігурація кристалу.

Для схематичної побудови необхідної форми потрібно врахувати, за якої комбінації граней з найбільш оптимальними значеннями густин поверхневої енергії, поверхня отримає достатньо низьку площу, і в результаті – найменшу поверхневу енергію. Відповідні математичні обчислення приведуть до отримання так званої конфігурації Вульфа. Для кожного типу кристалічної ґратки в залежності від даних про поверхневі енергії її граней можна отримати певну конфігурацію Вульфа, яка відповідатиме рівноважному стану кристалу [71].

Георгій (Юрій) Вікторович Вульф висунув гіпотезу, що тривимірна фігура, що відповідає найменшій поверхневій енергії кристалічної речовини може бути побудована в наступний спосіб: спочатку необхідна вибрати певну константу,  $const$ , і покласти початок,  $O$ , декартовій системі координат. Відрізок довжиною  $d_{hkl} = const \cdot \gamma_{hkl}$  відтинає відстань від початку

координат до площини перпендикулярної вектору  $[hkl]$ , де символи  $h, k, l$  позначають так звані індекси Міллера, які широко використовуються в кристалографії. Величина  $\gamma_{hkl}$  – це енергія необхідна для створення поверхні кристалу одиничної площини з нормаллю, яка лежить вздовж вектора  $[hkl]$ , і є аналогією поверхневого натягу для рідин. Процес повторюється для кожного набору індексів Міллера, і простір, що лежить всередині всіх побудованих площин визначає рівноважну конструкцію даного матеріалу [73].

Теоретичні обчислення на основі конфігурації Вульфа є дуже ефективним аналітичним інструментом для розуміння еволюції морфології наноструктур. На початку двадцятого століття конструкція Вульфа стала частиною наукового прориву в сфері кристалографії та геології за рахунок того, що дозволила систематизувати і класифікувати характерні форми і поведінку кристалів в новий спосіб. В кінці двадцятого століття конструкція Вульфа стала використовуватися і в матеріалознавстві, будучи чудовим способом характеристикації форм наночастинок. Сьогодні, різномасштабні симуляції, що використовують конфігурації Вульфа на базі квантово-механічних розрахунків поверхневих енергій широко використовуються для пояснення експериментальних результатів і ведуть до оптимальної побудови матеріалів з покращеними фізичними, біологічними та хімічними властивостями [73].

На Рисунку 2.6 зображена конструкція Вульфа для монокристалу кремнію. Грані з орієнтаціями типу (111) та (100) мають менші значення густин поверхневої енергії,  $\gamma_{111}$  і  $\gamma_{100}$ , а отже мають більші площі,  $S_{111}$  і  $S_{100}$ . За рахунок цього, загальна поверхнева енергія наночастинки,  $E_{\text{поверх}}$ , буде найменшою.

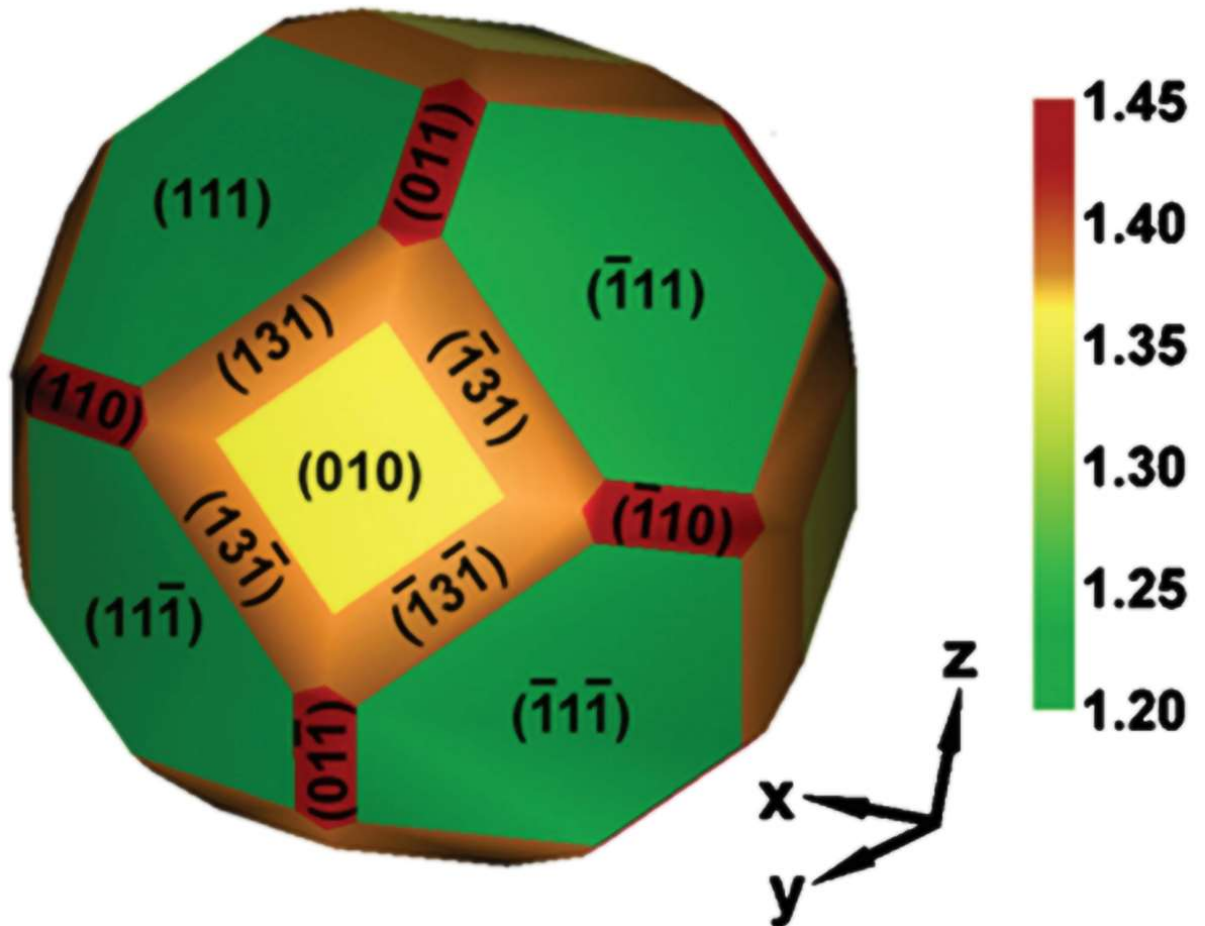


Рисунок 2.6 – Конструкція Вульфа для монокристалу кремнію, Si. Шкала відображає спектр густини поверхневої енергії,  $\gamma_{hkl}$ , для граней даної фігури

[74]

На Рисунку 2.7 зображений графік залежності відношення густини поверхневої енергії орієнтації (hkl) до густини поверхневої енергії орієнтації



типу (111) від кута повороту,  $\theta$  (тета), навколо рівноважної форми наночастинки.

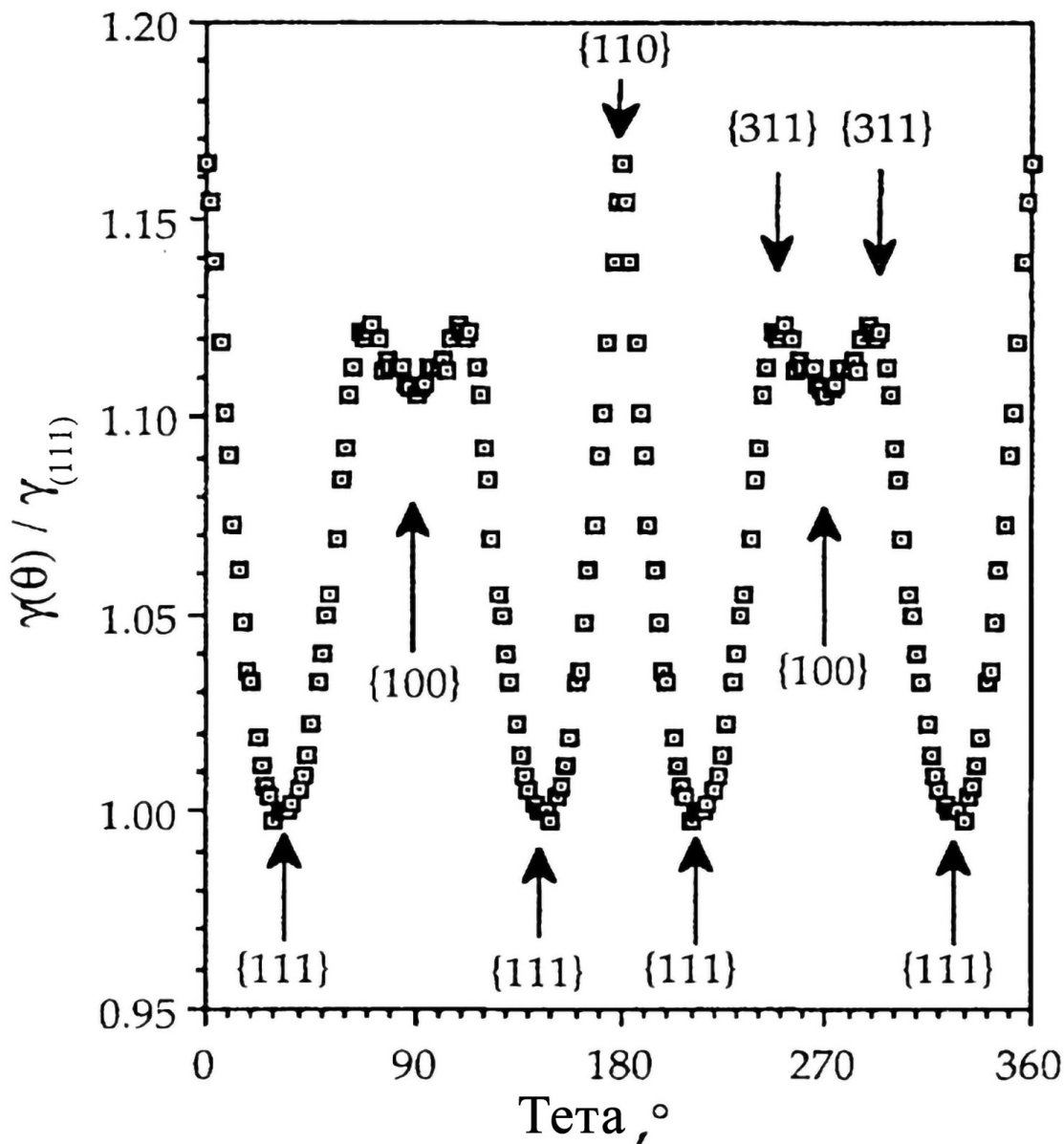


Рисунок 2.7 – Графік залежності відношення густини поверхневої енергії для кремнію  $\gamma(\theta) / \gamma_{111}$ . Адаптовано з [56]

Як вже було зазначено, реальні форми наночастинок монокристалічних матеріалів можуть відрізнятися від рівноважної форми, яку відображає конструкція Вульфа. В реальних експериментах беруть участь багато факторів та різних фізичних процесів, які впливають на кінцеву форму поверхні



досліджуваних наноматеріалів [75]. На Рисунку 2.8 продемонстровано наночастинки германію (який має однакову кристалічну структуру з кремнієм), які було отримано шляхом його обробки, використовуючи реактивний термічний плазмо-дуговий метод. Можна побачити, що наночастинки мають форму близьку до сферичної, проте з виділеними гранями.

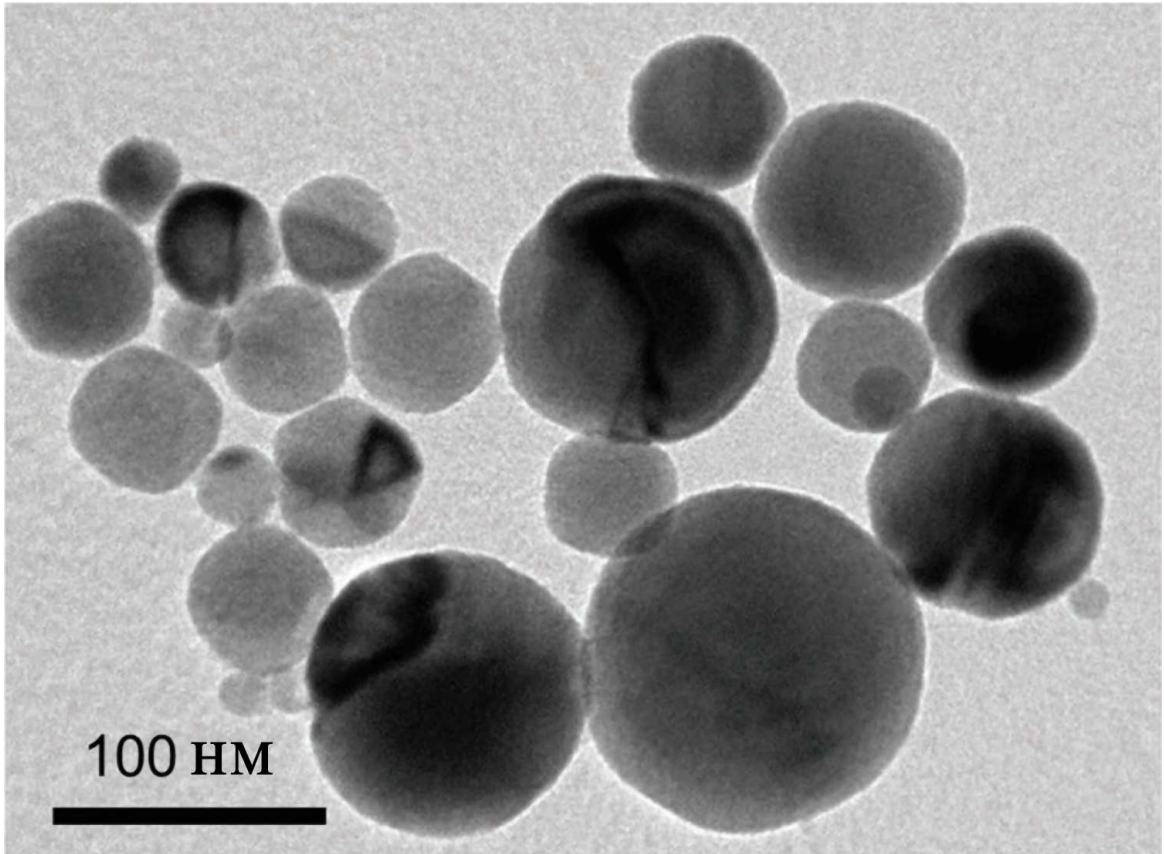


Рисунок 2.8 – Зображення кремнієвих наночастинок, отримане за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа [75]

## Висновки до 2-го розділу

1. Встановлено, що динаміку процесу стимульованого керованого наноструктурування поверхонь можна розділити на два види масопереносу: переосадження і поверхнева дифузія. Обидва процеси беруть участь в переформуванні поверхні кристалів за зовнішньої стимуляції.
2. Показано, що, незалежно від ролі того чи іншого процесу формування наноструктур, на поверхнях монокристалів проявляються загальні геометричні риси, що властиві певному типу орієнтації відносно кристалічної структури матеріалу.
3. Зазначено, що сукупність геометричних рис певного кристалу по всім напрямкам кристалографічних площин можна представити у вигляді однієї отриманої з математичних розрахунків тривимірної конфігурації – конструкції Вульфа.
4. Показано, що конструкція Вульфа дає можливість передбачати або пояснювати морфологію наноматеріалів, оброблених чи сконструйованих під контрольованим впливом зовнішніх чинників.

## РОЗДІЛ 3 МЕТОДИ НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ПРОЦЕСІВ

### 3.1 Основні методи формування поверхневих наноструктур

Різні методи обробки наноповерхонь керуються одним принципом побудови кристалу кремнію, тому після застосування будь-якого з них можна помітити певні особливості орієнтації початкової поверхні простої форми, проте форма та рельєф буде також сильно залежати від конкретного способу обробки та температурного режиму.

Наприклад, хімічне травлення, тобто взаємодія кристалу з хімічно активними речовинами, як кислоти, дійсно створює порожнини, які набувають певних форм в залежності від розподілу речовини на поверхні та особливо від орієнтації дотичних до неї площин в різних точках (якщо поверхня приймає складну форму в процесі зміни структури. Не дивлячись на це, взаємодія слабо впливає на поверхневу дифузію з тих причин, що ті атоми, що проконтактували з реагентом, утворюють сполуки та зазвичай не можуть увійти до складу кристалу.

З іншого боку, через це також не утворюється того самого «газу» атомів кремнію, який може осідати на поверхню. Тому через особливості хімічного травлення над поверхнею не можуть створитися масивні структури, натомість залишаються порожнини, які в свою чергу можуть частково нагадувати морфологію процесу, який враховує всі деталі його фізики. Саме тому, навіть такі експерименти можуть підтверджувати або хоча б вказувати на правильність змодельованого процесу, а якщо правильно підібрати параметри та задати необхідні обмеження можна досить близько відобразити результати відповідних експериментів.

Як було вже сказано, актуальність вивчення наноматеріалів досить висока, тому і безпосередньо було проведено велику кількість експериментів, які вивчали різноманітні властивості та структури, застосовуючи щоразу нові

методи обробки поверхонь нанооб'єктів. Такі методики, які підтверджували закономірність створення або покращення властивостей матеріалу, а також доводили можливість керованого та шаблонного виробництва, на пряму не застосовуються до обраної нами в дослідженні, але допомагають розкрити його актуальність та ефективність.

Одним з прикладів є застосування масок перед обробкою поверхні. Під маскою мається на увазі накладання тонкого поверхневого шару певної форми матеріалу, який не піддається хімічній або фізичній стимуляції, в умовах конкретного експерименту. За їх допомоги можна більш контрольовано використовувати природні властивості структуризації кристалу та створювати рельєфи високої точності як можна побачити на Рисунку 3.1.

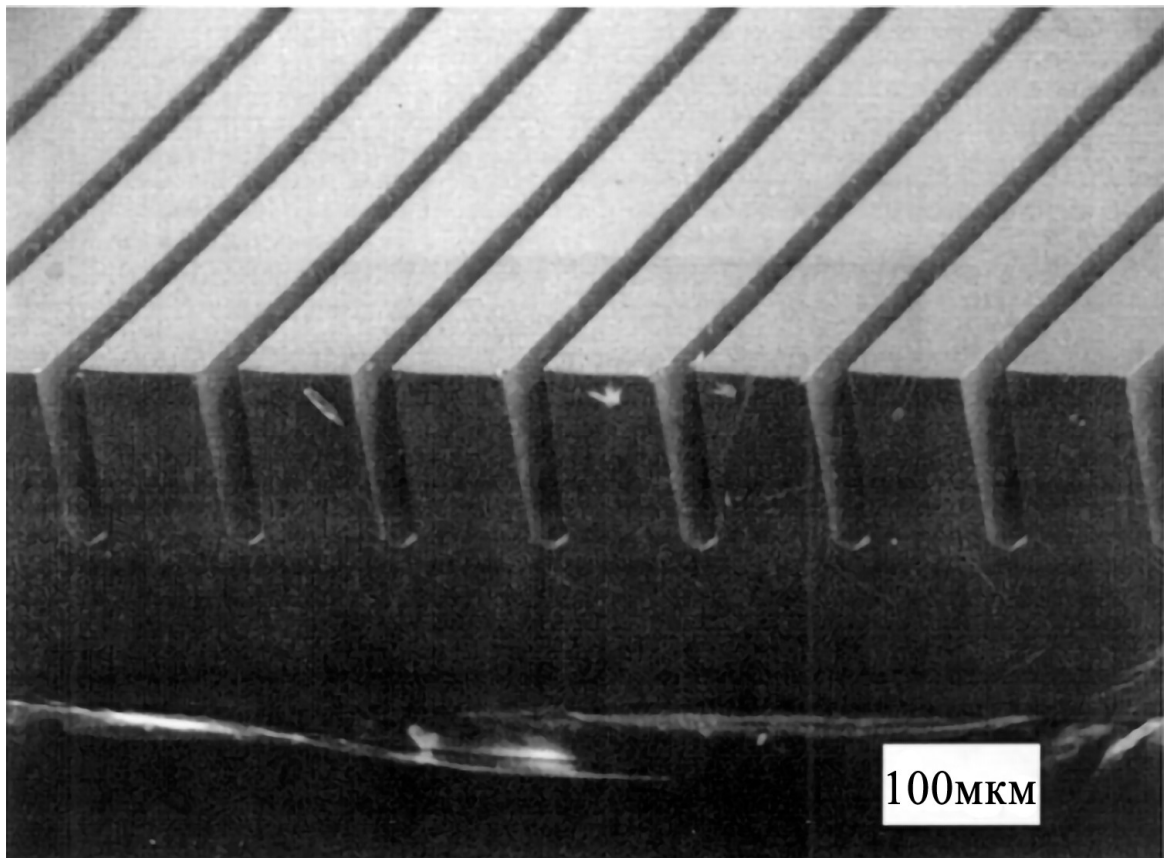


Рисунок 3.1 – Хімічне травлення поверхні типу (110) зі застосуванням масок

[34]

Іншим прикладом є нарощування наноструктур, що відбувається шляхом спрямовування на цільову поверхню потоку частинок з низькою кінетичною енергією так, щоб вони осідали на її, а не, навпаки, руйнували.

Існує досить багато шляхів створити такий потік частинок і кожен з них має свої переваги та особливості застосування, проте є один цікавий метод, який називається осадам під непрямым кутом, він полягає в тому, що через наявність кута між піддослідною поверхнею та потоком частинок кожна утворена структура на поверхні матиме зону тіні, яка буде недоступна для основного потоку (реальні умови проведення експерименту та його фізика дещо ускладнює просту схему лінійного потоку частинок), тим самим підтримуючи ріст раніше утворених структур та, головне, задаючи напрямок структуризації (Рисунок 3.2). Цей тіньовий ефект також можна прослідкувати в нашій моделі, адже надповерхневий газ частинок також вважається низько енергетичним та осідає на поверхні, і утворений рельєф буде створювати умови для нерівномірного осідання.

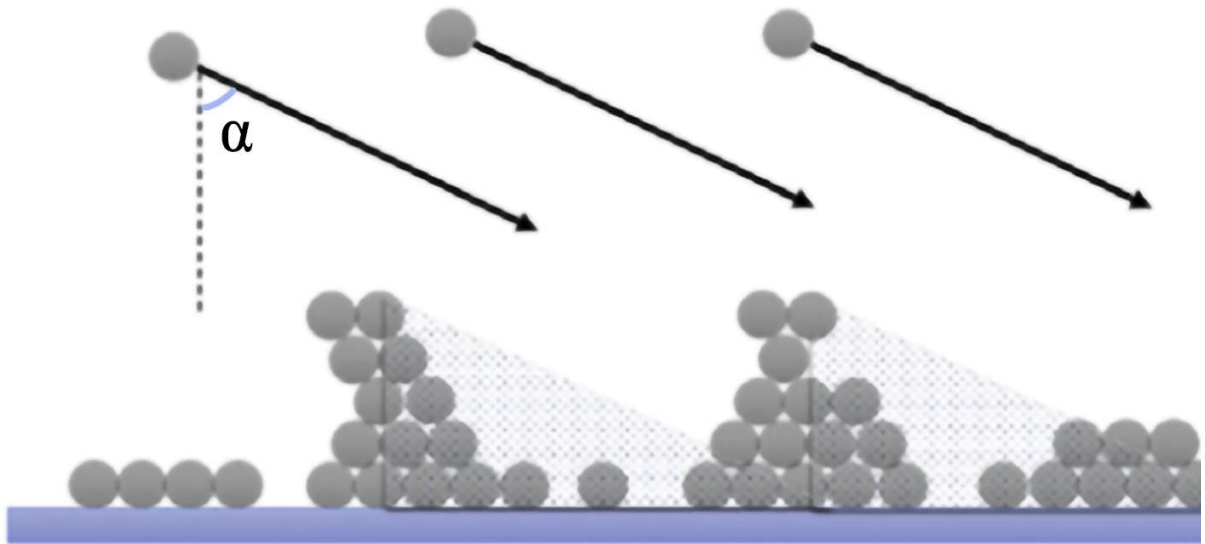


Рисунок 3.2 – Тіньовий ефект.  $\alpha$  – кут, який задає напрямок потоку, штрихована зона відображає тінь, тобто область, яка недоступна для частинок [1]

Одним з відомих підходів для наноструктурування різних матеріалів, включаючи кристалічний кремній, є іонно-плазмове травлення і вирощування. Цей метод використовує іонно-променеву стимуляцію для створення або значного покращення електричних, оптичних та хімічних властивостей кремнієвих поверхонь. Зокрема, іонно-променеве опромінення має значний вплив на відбивну здатність кремнієвих пластин. Особливі умови і процеси, пов'язані з цією технологією, роблять її цінним кандидатом серед сучасних методів виготовлення чорного кремнію [76-81].

В моделювання, яке описується в даній роботі, закладено такі параметри та поведінку системи, щоб воно відображало еволюцію поверхні монокристалу кремнію при низько-енергетичній іонній стимуляції. За високої густини та низької енергії потоку іонів, вони взаємодіють лише з поверхневими атомами кристалу, інтенсифікуючи їх переосадження та поверхневу дифузію, при цьому не руйнуючи вихідної кристалічної структури. Саме ці два процеси моделюються за допомогою використаного алгоритму.

### 3.2 Комп'ютерне моделювання динаміки поверхні кремнієвого напівпровідника

Моделювання процесу формування структур передбачає відстежування взаємодії та розташування великої кількості частинок. Два основних методи – це молекулярна динаміка та модель Монте Карло. Молекулярна динаміка дає дуже точні результати, проте через масивність процесів не здатне дати великої кількості кроків через обчислювальне обмеження обладнання [82]. В загальному розумінні модель Монте Карло передбачає використання розподілів випадкової величини, наближуючи неоднорідні випадкові розподіли до реальних впорядкованих процесів. В багатьох випадках таке наближення досить точно відображає фізичні явища [83].

Підвид моделі Монте Карло – це кінетична модель Монте Карло, вона використовує статистичний «рух» атомів, що в результаті дає досить точну картину, в той же час значно зменшуючи обчислювальне навантаження [84]. Модель була запрограмована на базі мови програмування Fortran.

Модель Монте Карло використовує покроковий статистичний розподіл атомів по поверхні, а саме фіксує атоми у вузлах кристалічної ґратки кристалу, які на кожному кроці мають певну вірогідність відокремитись, перейти в газ, перестрибнути на іншу комірку чи залишитись (тобто повернутись назад).

Перед першим часовим кроком Монте Карло будується розрахункова область моделі. Плоска пластина складається з атомів, які знаходяться в тонкому диску (діаметру  $d$ ) або паралелепіпеді (з довжиною  $a$  і шириною  $b$ ) висотою  $h$ , так що  $d, a, b \gg h$ . Над пластиною знаходиться камера висотою  $H \gg h$ , яка повторює контури пластини. Навколо та під пластиною знаходяться «заморожені» атоми, які взаємодіють з активними атомами пластини, що проходять перевірку на кожному часовому кроці, але не беруть прямої участі в формуванні поверхні кристалу.

Ймовірність вистрибнути з поточної вакансії описується кількістю сусідніх зайнятих вакансій  $m_0$  і параметром, який включає такі умови задачі як температура  $T$  та енергетичний\активаційний бар'єр  $\Delta$ . Цей параметр має наступний вигляд:

$$p = \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right), \quad (3.1)$$

а ймовірність, в свою чергу:

$$p_{\text{стр}} = p^{m_0}. \quad (3.2)$$

Ймовірність перейти в газ, у вільну комірку чи повернутись на місце описується параметром

$$\alpha = \frac{|\varepsilon|}{kT}, \quad (3.3)$$

який залежить від енергії зв'язку  $\varepsilon$  та температури  $T$ . Для задачі з конкретним матеріалом кристалу енергія зв'язку буде постійною і регулювати потрібно буде лише температуру.

Так як параметр  $\alpha$  змінюється лише з температурою (енергія зв'язку в межах задачі незмінна), то зручніше знайти зв'язок між  $\alpha$  та  $p$  і змінювати один з параметрів відносно умов задачі, а інший коригувати відповідно до нього, користуючись формулою. Наприклад для  $p$ , якщо в моделі змінюється температура, формула має вигляд:

$$p = p_0^{\frac{\alpha}{\alpha_0}}. \quad (3.4)$$



Одиниця довжини в побудованій моделі – це

$$l = \frac{a}{\sqrt{2}}, \quad (3.5)$$

де  $a$  – це параметр кристалічної ґратки для алмазної кубічної структури кристалу кремнію.

Якщо атом може відділитись від поверхні та неперервно перейти в сусідню комірку (поверхнева дифузія атомів,  $0 < m_0 \leq 4$ ) або «випаруватись» та залишитись в такому собі надповерхневому «газі» атомів, які не мають сусідніх зв'язаних атомів ( $m_0 = 0$ ). В цьому газі ймовірність стрибку  $p_{\text{стр}} = 1$  (так як  $m_0 = 0$ , то з (2)  $p^0 = 1$ ), і вільні атоми стрибають у випадковому напрямку на довжину  $\lambda = l$ , а відповідний коефіцієнт дифузії  $D = \frac{\lambda^2}{6\tau}$ . Якщо вільний атом намагається вистрибнути за межі розрахункової області, то він дзеркально відбивається від стінок приповерхневої камери, а у випадку виконання стрибку в область, яка межує з поверхнею кристалу, атом приєднується в центр комірки Вігнера-Зейтца. Такі комірки описують просторові області, що являються вузлами ґратки.

Для  $m_0 > 0$ ,  $p_{\text{стр}} < 1$ , і якщо атом виконує стрибок, то він проходить додаткову ймовірнісну перевірку на напрямок стрибку. Така ймовірність,  $P^{(i)}$  визначається другим параметром  $\alpha$  і встановлює напрямок стрибку в  $i$ -ому напрямку ( $i \in [0; (4 - m_0)]$  для кремнію):

$$P^{(i)} = \left( \sum_{k=0}^{4-m_0} \exp(m_t^{(k)} \alpha) \right)^{-1} \cdot \exp(m_t^{(i)} \alpha), \quad (3.6)$$

де  $m_t^{(i)}$  – це кількість найближчих сусідів в новому  $i$ -ому положенні.

Схематично, кожен часовий крок Монте Карло виконується наступним чином. В списку атомів, який був створений на формувальному етапі симуляції, можуть знаходитися як вільні, так і зв'язані атоми. З усього числа елементів,  $M$ , у списку випадковим чином  $M$  разів обирається одиничний атом для проходження перевірки на виконання стрибку (зрозуміло, що якщо число його зв'язаних сусідів,  $m_0$ , дорівнює максимальному значенню,  $m_c = 4$  для кремнію, то вона пропускається). Хоча за один крок деякі атоми можуть зрушити з місця декілька разів, в середньому, на кожен атом припадає одна така можливість.

В цій моделі для зручності організації даних весь процес поділений на цикли, які складаються з  $10^4$  часових кроків МК. В кінці кожного циклу, зі списку атомів формується файл з їхніми координатами. Такі файли можна використовувати для другорядних підрахунків, візуалізації пластини на окремих етапах, а також створення анімації процесу реструктуризації поверхні підкладки.

Тобто метод Монте Карло досить добре описує процес поверхневої дифузії та випаровування атомів кристалу, і крім того, висвітлює багато тонких деталей морфологічного процесу різноманітних структур.

Обидва процеси, переосадження і поверхнева дифузія атомів, призводять до одного результату, а саме змінюють морфологію наноструктури, проте вони мають різні фізичні принципи і було показано, що якщо виключити один з цих процесів, в кожному випадку можна отримати зовсім інші форми та рельєфи. Наприклад, на Рисунку 3.3а враховані обидва процеси за певних параметрів, тому отримана картина - це нормальна форма наночастинки кристалу алмазної кубічної ґратки, яка досить близька до експериментальних даних (Рисунок 1.11). На Рисунку 3.3б ж показаний результат моделі, де було заблоковане випаровування атомів, тобто залишився лише процес дифузії по поверхні. Отримана картина – це октаедрична форма, яка отримується в природі при дуже високих тисках (тобто надповерхневий газ не має можливості утворитися).

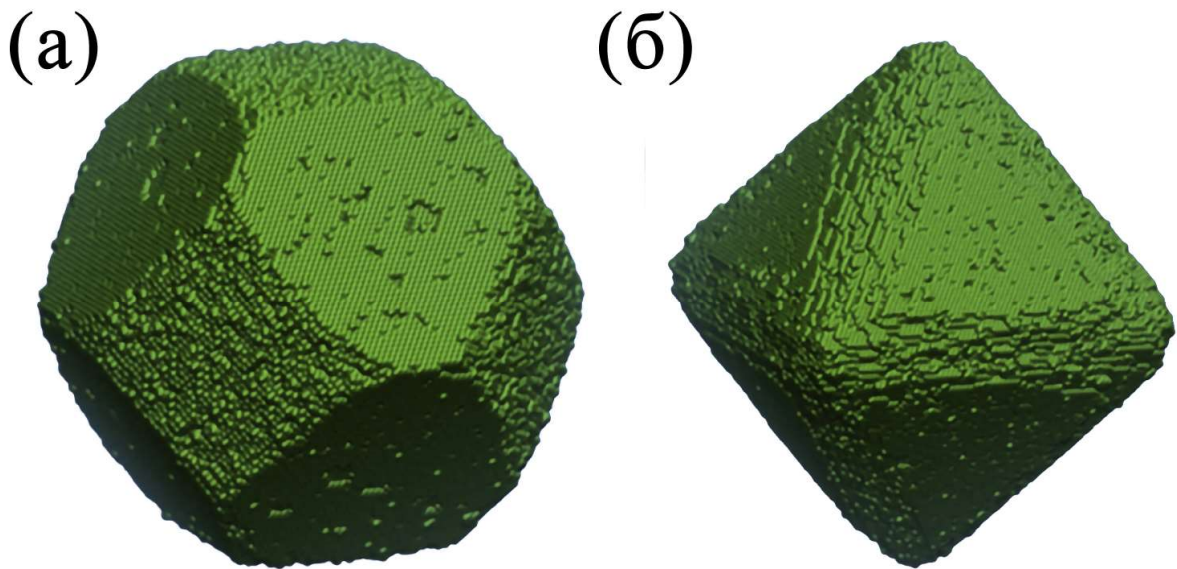


Рисунок 3.3 – Змодельована форма алмазного кубічного кристалу, використовуючи статистичну модель Монте Карло. (а) За звичайних параметрів. (б) При блокуванні випаровування атомів [33]

На отриманому октаедрі (Рисунок 3.3б) можна відмітити цікаві спостереження. Перше те, що грані октаедра мають орієнтацію типу (111), які в багатьох роботах виділяються як найбільш стійкі до стимуляції. Друге, що ребра та вершини фігури не є чітко вираженими, наприклад в порівнянні з фігурою на Рисунок 3.3а, це можна пояснити тим, що за відсутності випаровування атоми більше не осідають на поверхні, утворюючи «гострі» структури, які утворюють певну зону на поверхні, яка оточує основу таких структур та називається «тінню», тому що будь-який атом, що прямує на поверхню, не опиниться в «тіні», тому що його шлях блокує отримана структура. Таким чином, поверхнева дифузія не має можливості згладити утворені гострі кути через потік випарених атомів на поверхню кристалу.

Коли ж випаровування заблоковане, гострі кути більше не підтримуються, тому що атоми на вершинах найбільш рухливі через відсутність великої кількості зв'язків з поверхнею.

Також варто зазначити, що окрім обрання простого методу розрахунку, пластина поділена на дві частини: шар «активних» атомів та шар «нерухомих» атомів для зменшення навантаження на обчислювальну машину.

Верхній шар відповідно до поточної морфології поверхні повністю відслідковується та бере участь в процесі руху по поверхні або випаровування, тобто кожен з атомів цього шару проходить статистичну перевірку [85].

Нижній шар вноситься до системи, проте є «нерухомим». В будь-який момент розрахунку передбачено внесення атомів з «нерухомого» шару до «активного», в залежності від поточного стану морфології об'єкту.

В межах дослідження розглядається пластина, форма та розміри якої (кругла, квадратна, прямокутна тощо) залежать від очікуваних характерних розмірів та форм утворених структур, з яких буде складатися умовно кінцева морфологія.

Крім того, безпосередньо над пластиною знаходиться камера, яка має значно більшу висоту, ніж товщина пластини, де можуть знаходитись вільні атоми. Ці атоми утворюватимуть «газ», який може осідати на поверхню, тим самим роблячи внесок в морфологію поверхні. Приклад пластини зображений на Рисунку 3.4.

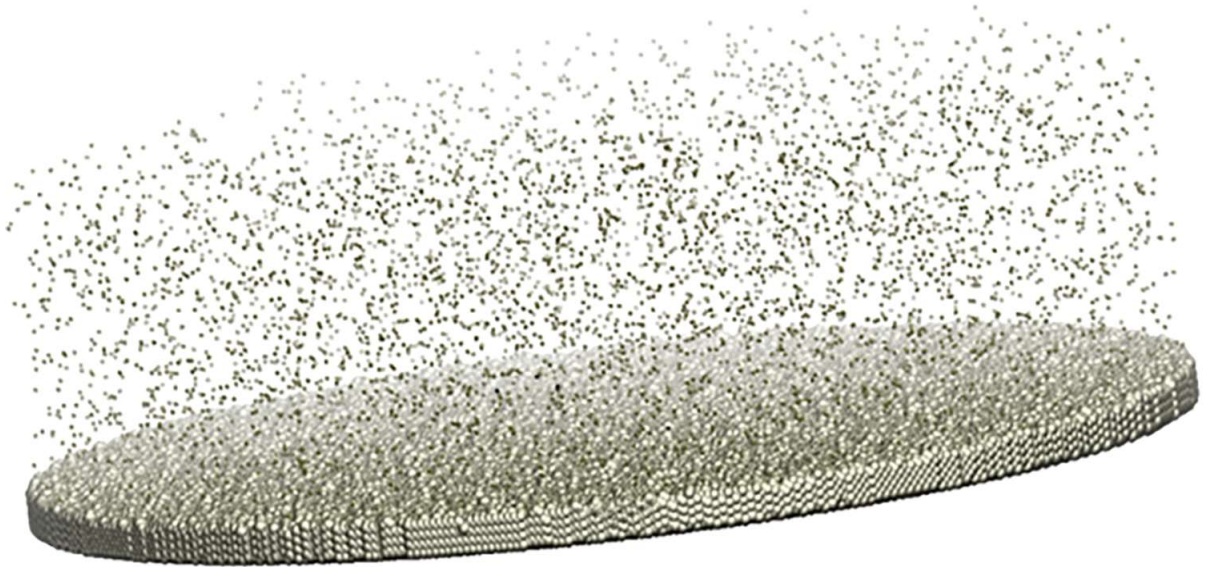


Рисунок 3.4 – Досліджувана система: пластина та надповерхневий газ атомів

Поза межами пластини та камери існує умовно заборонена зона, яка не відслідковуватиме атоми, якими можна знехтувати в силу розмірів та симетрії системи. Зокрема, крайні атоми пластини є нерухомими, а стінки камери дзеркально відбивають атоми.

Для візуалізації даних, в тому числі допоміжної, використовувалися дві програми: Origin та VMD (Visual Molecular Dynamics). Для цілей візуалізації найкраще свою роль виконує остання, проте можливості Origin виконувати математичні операції, легко створювати перерізи і проекції, фільтрувати та сортувати таблицю даних, а також фіксувати координати положення окремих атомів на графіку дозволяють швидко та зручно аналізувати отримані результати.

### 3.3 Розрахунок коефіцієнтів шорсткості

Коефіцієнт шорсткості поверхні є важливим елементом оцінки, чисельної або якісної, властивостей поверхні матеріалів. Такими властивостями можуть бути біологічні, механічні, електричні, хімічні та насамперед оптичні.

Коефіцієнт шорсткості поверхні в матеріалознавстві набуває різноманітних форм, і в більшій мірі залежить лише від прийнятих стандартів, а не обов'язково інформативності. Для аналізу результатів даної моделі було обрано  $R_q$  або КСК (з англomовної літератури – RMS, root mean square – корінь середнього квадратичного відхилення):

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=0}^N h_k^2}, \quad (3.7)$$

де  $N$  – число поверхневих атомів,  $h_k$  – висота  $k$ -ого поверхневого атома. В силу розташування системи координат моделі, для кожної досліджуваної орієнтації висота визначалась лише окремими координатами  $x$  та  $z$ , для (110) та (111) відповідно.

Для виконання алгоритму потрібного для розрахування  $R_q$  була використана мова програмування C#.

Алгоритм має досить просту концепцію: під час зчитування координат з вихідного файлу, формується двовимірний масив даних, індекси якого використовуються як індекси  $i, j, k$  комірок ґратки в моделі. Координата, яка визначає висоту для певної орієнтації, сортується з метою встановлення максимального значення висоти для комірки з відповідними двома індексами. Сформований масив максимальних значень висоти за індексами комірок – це

ніщо інше, як поверхневий шар атомів пластини в обраний момент. Останнім кроком є підрахунок  $R_q$  за формулою (3.7), для розрахунку суми в якому зчитуються максимальні значення висоти,  $h_k$ , та рахується кількість поверхневих атомів,  $N$ , з відповідного масиву. Даний алгоритм використовується з обраним кроком  $n_{\text{крок}}$  і повторюється для  $N_{\text{цикл}}$  числа файлів:  $N_{\text{цикл}} = \frac{N_{\text{max}}}{n_{\text{крок}}}$ ,

$$N_{\text{цикл}} = \frac{N_{\text{max}}}{n_{\text{крок}}}, \quad (3.8)$$

де  $N_{\text{max}}$  – це число циклів з кроком  $n_{\text{крок}} = 1$ , тобто число всіх отриманих файлів в результаті роботи головної програми.

### Висновки до 3-го розділу

1. Коротко розглянуто основні методи створення наноструктур на поверхнях кристалів.
2. Зазначено особливість тіньового ефекту для процесу структурування поверхні наноматеріалів.
3. Описано та порівняно два основних методи комп'ютерного моделювання динаміки поверхонь наноматеріалів під контрольованим зовнішнім впливом.
4. Наведено детальний опис моделі Монте Карло, використаної в даній роботі.
5. Описано метод оцінювання шорсткості поверхні матеріалів для використаної моделі.



## РОЗДІЛ 4 РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ І ЇХ АНАЛІЗ

### 4.1 Результати моделі виконаної для орієнтації (111)

Для орієнтації (111) були використані параметри  $\alpha = 2.7$ ,  $p = 0.54$ . На кінцевій стадії розрахунків у формуванні поверхні брали участь близько 800000 атомів.

Початкова поверхня, паралельна площині (111), була відносно плоскою. Далі, на поверхні починають формуватися виступи та порожнини довільної форми, які поки що не вказують на анізотропічність процесу (Рисунок 4.1а). Згодом, попередні структури починають утворювати малі трикутники, які мають однаковий напрям (Рисунку 4.1б). З часом, за рахунок об'єднання, утворюються більші форми, а порожнини стають глибшими (Рисунок 4.1в,г). Стрілки та еліпси на Рисунку 4.1в-д виділяють відносно малі кластери, які поступово поглинаються сусідами для збільшення їх розмірів.

Ріст структур продовжується і їх впорядкованість зростає, проте в той же час процес значно уповільнюється і встановлений порядок потребує більших збурень для того, щоб ініціювати подальші об'єднання, тому процес був зупинений після значного проміжку часу без особливих змін. Кінцева морфологія має середню глибину (від дна кратеру до верхівки піраміди), яка приблизно дорівнює 6 нм.

Фронтальне зображення (Рисунок 4.2) дає більшу уяву про конкретний рельєф, який складається з повторюваних схожих одну на одну структур, а також дає змогу припустити, який вигляд буде мати система з більшою кількістю атомів.

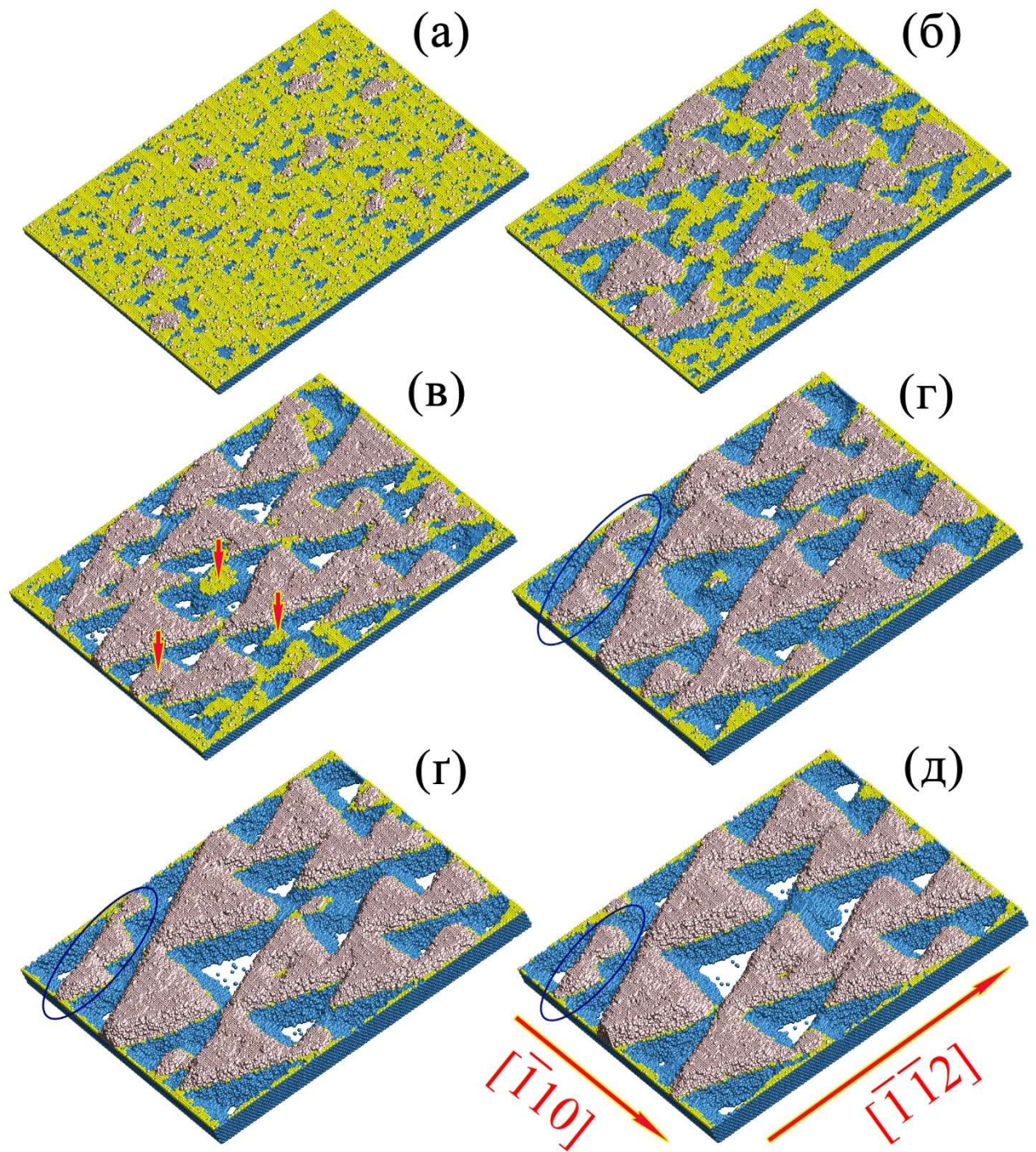


Рисунок 4.1 – Розвиток структур поверхні типу (111):  $\alpha = 2.7, p = 0.54$ . В час,  $t$ , (а)  $3 \cdot 10^5$ , (б)  $1.5 \cdot 10^6$ , (в)  $3 \cdot 10^6$ , (г)  $5 \cdot 10^6$ , (г)  $7.5 \cdot 10^6$ , (д)  $9 \cdot 10^6$  часових кроків Монте Карло (МК). Розмір розрахункової області  $\approx 73 \text{ nm} \cdot 65 \text{ nm}$  вздовж  $[\bar{1}\bar{1}0]$  та  $[\bar{1}\bar{1}2]$  відповідно. Стрілками (конфігурація (в)) і еліпсами (конфігурації (г)-(д)) зображені приклади кластерів, які з часом поглинаються сусідами



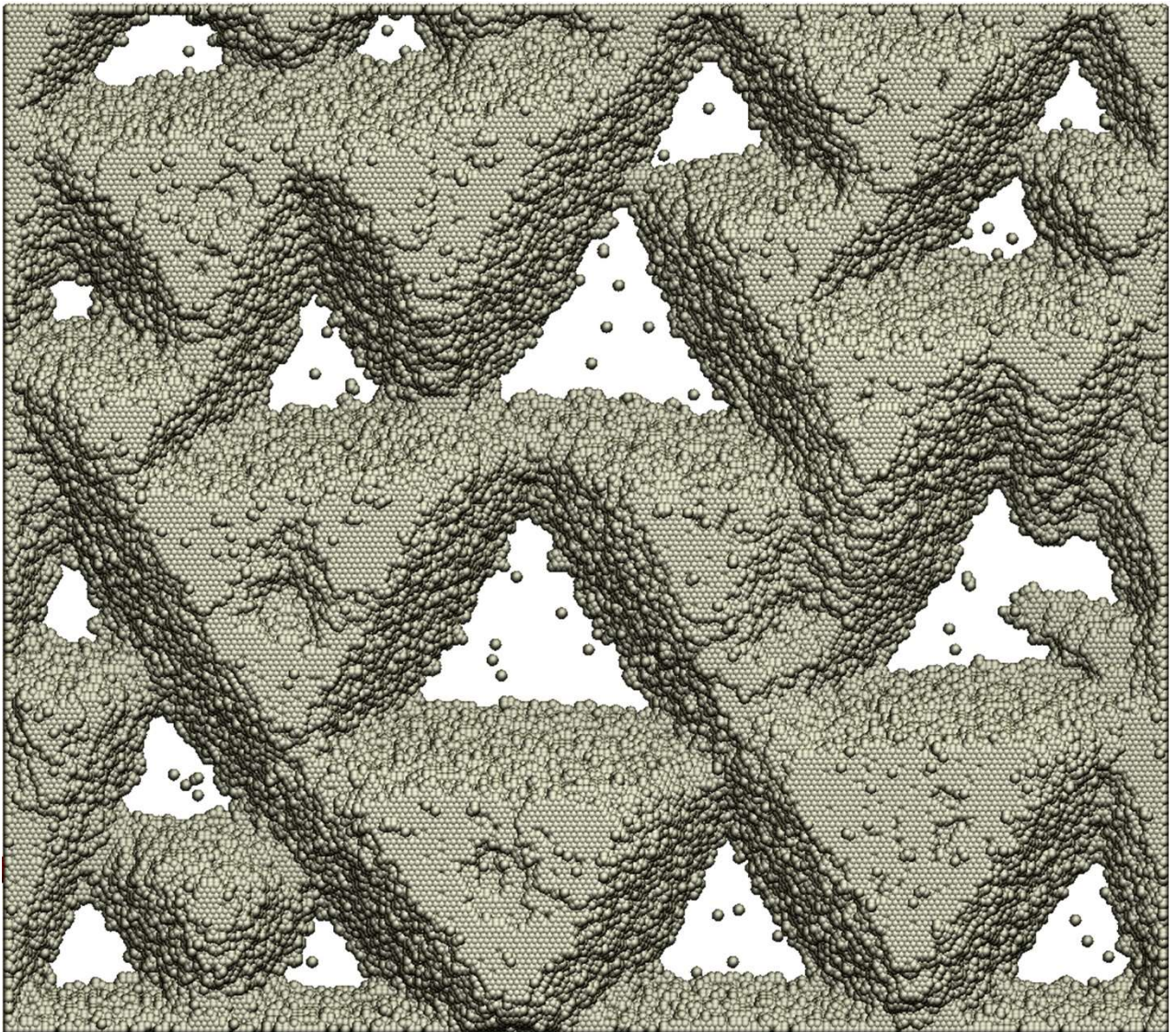


Рисунок 4.2 – Структура поверхні типу (111) в час  $t = 10.5 \cdot 10^6$  часових кроків МК

Плоскі вершини зрізаних пірамід та дна кратерів представлені поверхнями типу (111), а прилягаючі схили – типу (001), які мають другу найменшу густину поверхневої енергії (див. таблицю 1.1).

Для орієнтації (111) також була досліджена роль поверхневої дифузії на динаміку приповерхневих процесів шляхом її блокування. Для цього була побудована плоска пластина діаметром  $D \approx 70$  нм за параметрів моделі  $\alpha = 2.7, p = 0.36$ . Розрахунок був зупинений в момент часу  $t = 3 \cdot 10^6$  часових кроків МК через відсутність подальших структурних змін у морфології поверхні пластини.

На Рисунку 4.3 зображено результат розрахунків лише при дозволеному випаровуванні атомів на поверхні кремнієвої пластини. Хоча надповерхневі одинарні шари трикутної форми, притаманної даній орієнтації, досі формуються, відсутність поверхневої дифузії не дозволяє утворити повну структуру у вигляді зрізаних трикутних пірамід, як-от на Рисунку 4.2.

Помітно також, що утворені структури не формуються рівномірно по всій площі пластини. Глибина кратерів також значно обмежена в порівнянні з контрольними даними.



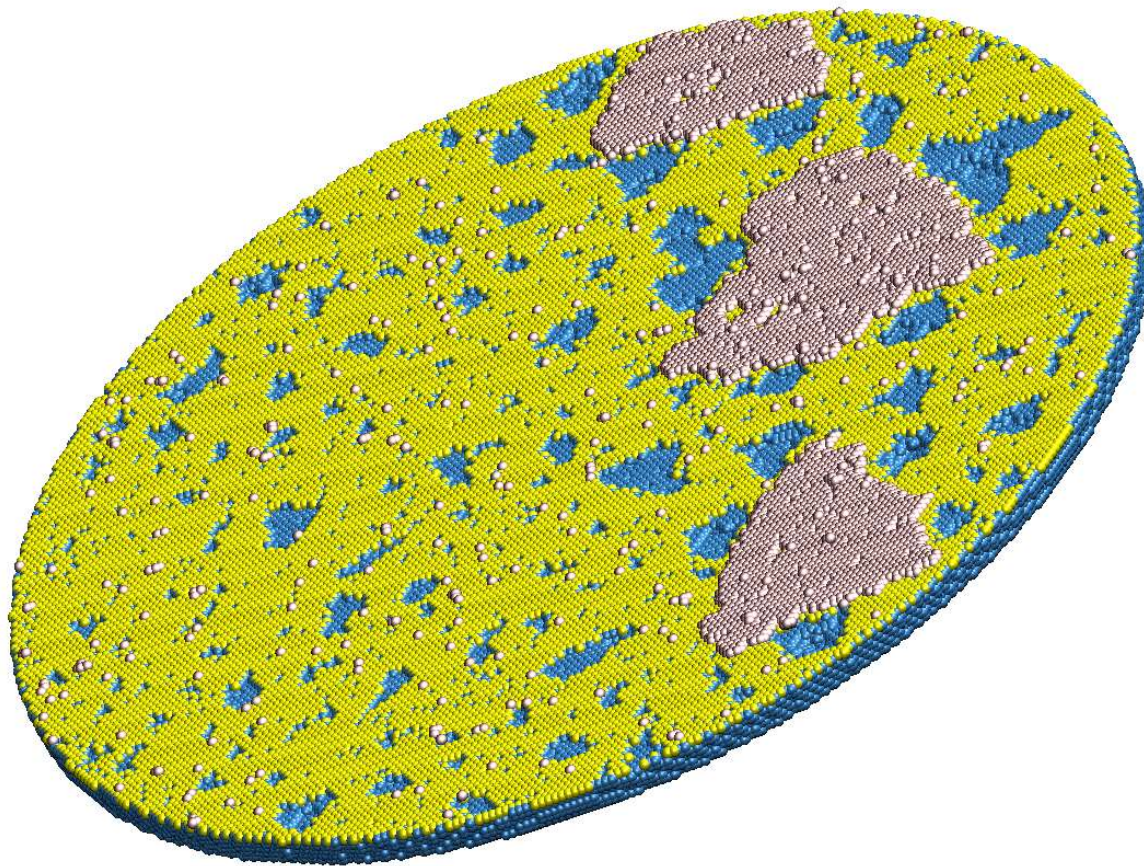


Рисунок 4.3 – Структура поверхні типу (111) за відсутності стимуляції поверхневих процесів в момент  $t = 3 \cdot 10^6$  кроків МК, за параметрів моделі  $\alpha = 2.7, p = 0.36$ , діаметр диску  $D \approx 70$  нм

## 4.2 Результати моделі виконаної для орієнтації (110)

Для орієнтації (110) були використані параметри  $\alpha = 2.7$ ,  $p = 0.54$ . В формуванні поверхні на останньому етапі розрахунків брали участь близько 550000 атомів. Різниця у кількості атомів між орієнтаціями полягає в тому, що розрахунок орієнтації (111) на пізніх етапах потребувало додаткової активізації нижніх шарів пластини. Це було зумовлено перехватом лідерства в інтенсивності поглиблення ям структурізацією для орієнтації (111), що описано в підрозділі 4.3.

Початкові збурення поверхні мають вигляд, зображений на Рисунку 4.4а. Далі починається формуватися «змійковий» рельєф (Рисунок 4.4б). Після процесу об'єднання окремих частин «змійок» (Рисунок 4.4в) створюються більш впорядковані прямі гребні, які спрямовані в напрямку паралельному [001] (Рисунок 4.4г). Гребні продовжують розриватися через збурення, а їх частини приєднуються до сусідніх структур. Чим більший їх розмір, тим повільніше відбувається процес, тому розрахунок був зупинений на етапі, який зображений на Рисунку 4.4г. Кінцева морфологія має середню глибину (від дна кратеру до вершини гребня) утворених наноструктур, яка приблизно дорівнює 6 нм.

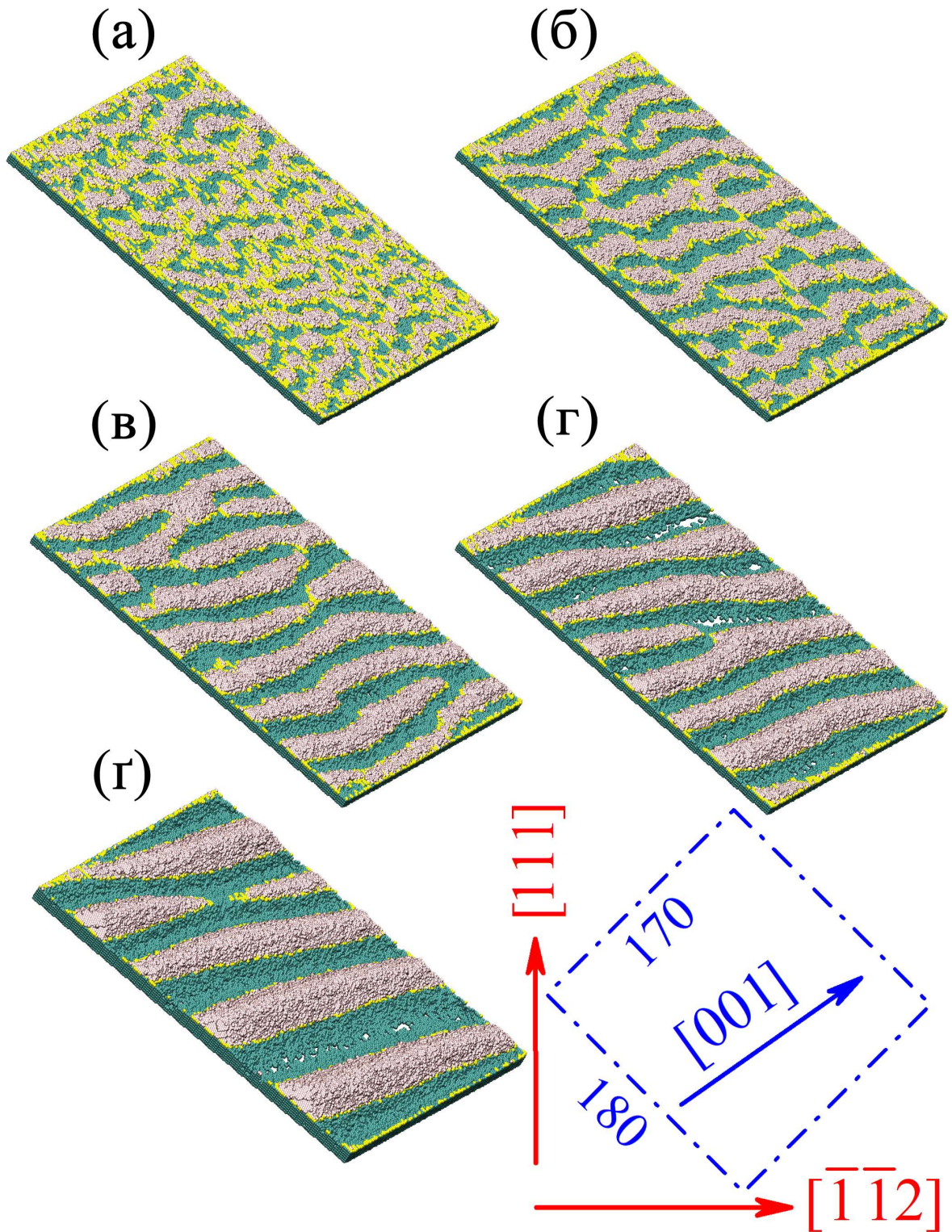


Рисунок 4.4 – Розвиток структур поверхні типу (110):  $\alpha = 2.7, p = 0.54$ . В час,  $t$ , (а)  $10^5$ , (б)  $3 \cdot 10^5$ , (в)  $10^6$ , (г)  $3 \cdot 10^6$ , (д)  $9 \cdot 10^6$  часових кроків Монте Карло (МК). Розмір розрахункової області ( $\approx 69 \text{ нм} \cdot 65 \text{ нм}$ ), орієнтацію пластини в просторі та напрямок гребнів показано на правій нижній вставці



Утворені гребні направлені вздовж  $[001]$ , а їх бокові грані представлені поверхнями  $(100)$  та  $(0\bar{1}0)$ .

Для орієнтації  $(110)$ , навпаки, було значною мірою зупинене випаровування і, як наслідок, переосадження поверхневих атомів. Для цього було побудовано пластину діаметром  $D \approx 70$  нм за параметрів системи  $\alpha = 2.7, p = 0.54$ . Часткове блокування було введено шляхом додаткової вірогідності відділення поверхневого атому в надповерхневий «газ»  $P_{\text{фільтр}} = 0.05$ . Розрахунок було зупинено в момент  $t = 6 \cdot 10^6$  часових кроків МК через відсутність подальших помітних структурних змін в морфології поверхні пластини.

Тобто, якщо за звичайним алгоритмом, коли атом проходив перевірку на скачок в комірку без сусідніх приєднаних атомів, атом відділявся зі сто відсотковою вірогідністю, то в цьому випадку атом має лише п'яти відсоткову вірогідність на таке відділення.

На Рисунку 4.5 зображено результат значного блокування переосадження поверхневих атомів на поверхні типу  $(110)$ . Стимуляція поверхневої дифузії призвела до утворення надповерхневих кластерів довільної форми, які схожі на такі, що можна побачити на початковому етапі наноструктуризації поверхні за контрольних умов стимуляції (Рисунок 4.4а). Проте ані змійкоподібної, ані, тим паче, форми упорядкованих гребенів ці кластери за даний проміжок часу не прийняли.

Утворені структури рівномірно з'являлися та зникали по всій поверхні пластини без досягнення впорядкованої структуризації



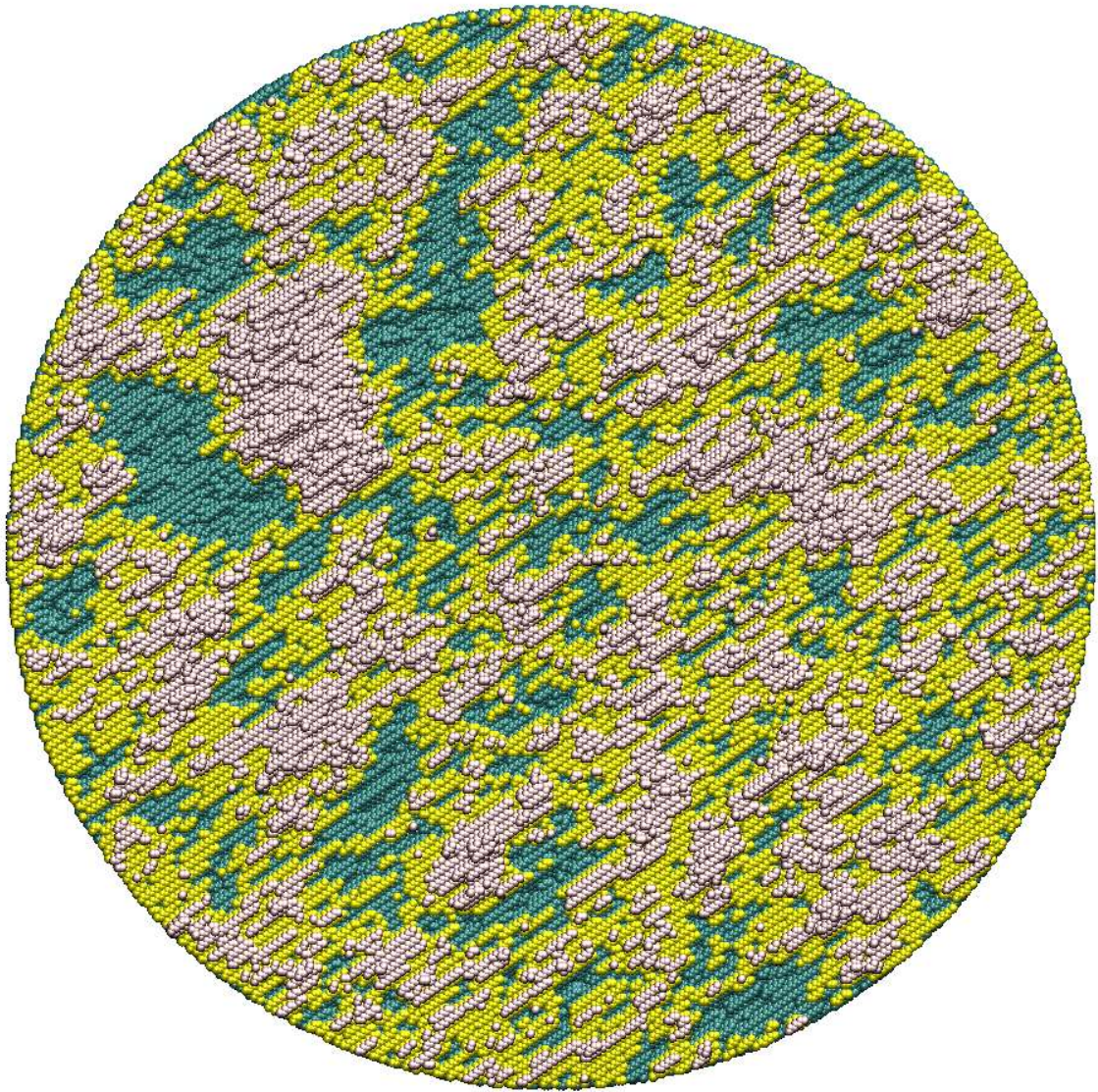


Рисунок 4.5 – Структура поверхні типу (110) за значного блокування випаровування ( $P_{\text{фільтр}} = 0.05$ ) в момент  $t = 6 \cdot 10^6$  кроків МК, за параметрів моделі  $\alpha = 2.7, p = 0.54$ , діаметр диску  $D \approx 70$  нм

### 4.3 Шорсткість поверхні

Для поверхонь пластин орієнтацій (111) та (110) було розраховано поверхневі коефіцієнти шорсткості,  $Rq$ , які дорівнюють кореню середнього квадратичного відхилення висоти поверхні.  $Rq$  має умовну одиницю вимірювання, яка дорівнює одиниці довжини моделі,  $l$ .

Поверхневий коефіцієнт шорсткості не тільки напряму характеризує механічні властивості як адгезія та зносостійкість [86], але й корелює з коефіцієнтом рефлексивності у видимому діапазоні (що більша шорсткість, то менша рефлексивність) [87].

Для уявлення зміни коефіцієнту з часом впливу зовнішніх чинників на морфологію поверхні було взято проміжок  $\Delta t = 2.5 \cdot 10^5$  часових кроків МК. На Рисунку 4.6 зображено графік залежності коефіцієнту шорсткості,  $Rq$ , від часу,  $t$ .

Динаміка поверхні пластини орієнтації (110) набуває високої інтенсивності відносно миттєво і одразу переходить в повільний розвиток, який залишається незмінним до кінця. До певного моменту ( $t \approx 3.5 \cdot 10^6$  кроків МК) орієнтація (110) веде за ростом збурень через початковий скачок, проте, згодом, лінійний ріст  $Rq_{111}$  наздоганяє і перехоплює лідерство. З часом, розвиток поверхні орієнтації (111) поступово уповільнюється і втрачає свою лінійність.

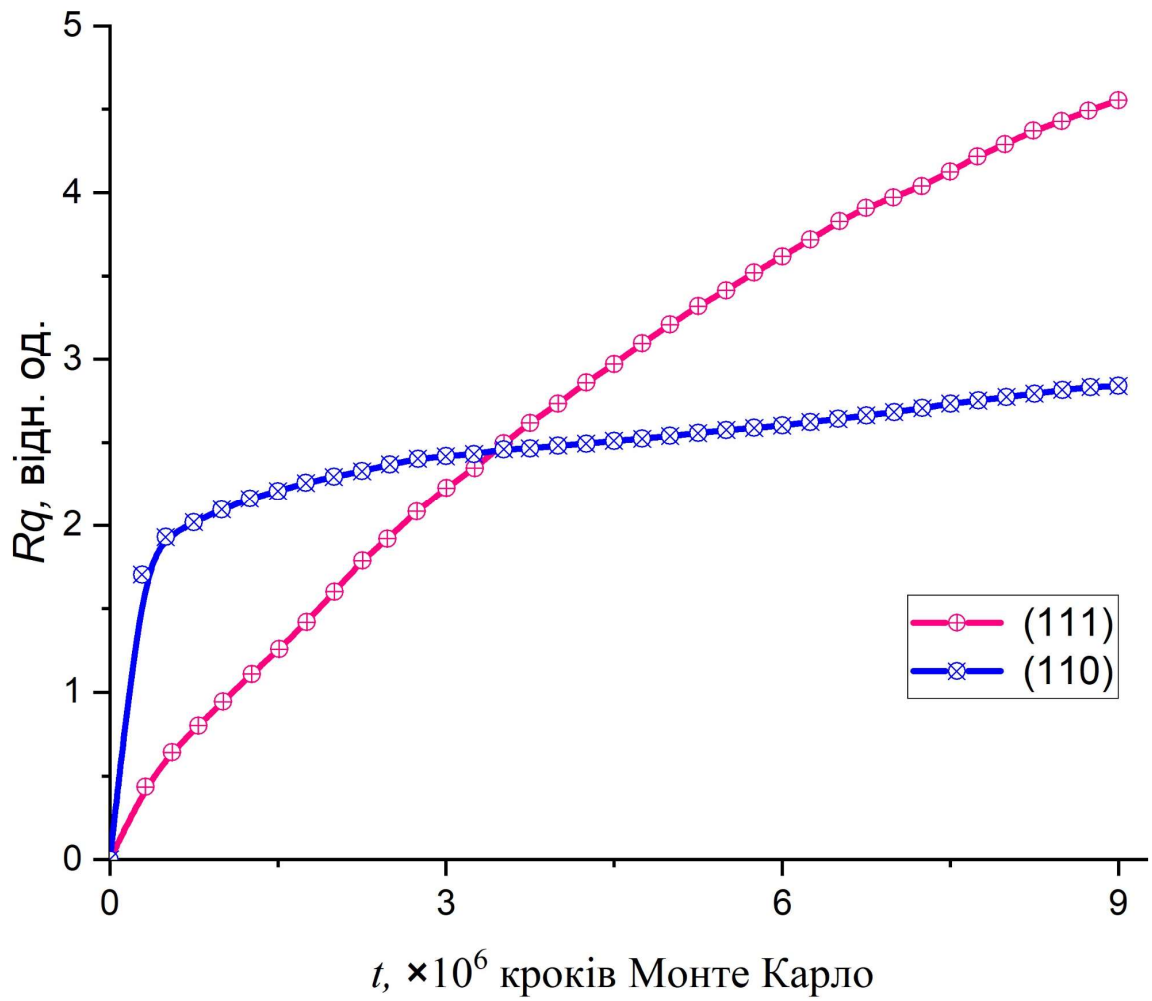


Рисунок 4.6 – Графіки залежності коефіцієнту поверхневої шорсткості,  $Rq$ , від часу,  $t$ , для орієнтацій поверхні пластини (111) та (110).  $Rq$  прийнято за безрозмірну величину, яка пропорційна параметру кристалічної ґратки,  $a$

#### 4.4 Аналіз отриманих результатів

З точки зору термодинаміки, процес формування наноструктур має супроводжуватися зниженням поверхневої вільної енергії Гельмгольца,  $F$ :

$$\Delta F = \Delta E_{\text{поверх}} - T\Delta S < 0, \quad (4.1)$$

де  $T$  – це абсолютна температура, а  $S$  – ентропія системи.

Для наночастинок, поверхня яких обмежує тривимірну фігуру (Рисунки 1.11 та 3.3), процес наноструктурування супроводжується зменшенням поверхневої енергії ( $\Delta E_{\text{поверх}} < 0$ ), що в свою чергу знижує вільну енергію [33].

В даному випадку, ефективна поверхня пластини не є замкнутою і ми маємо справу з наноповірнею (Рисунки 4.1-4.3). Стимуляція плоскої поверхні призводить до утворення збурень та росту заглиблень і наростів, що означає збільшення розірваних зв'язків на поверхні кристалу і, як наслідок, збільшення поверхневої енергії:  $\Delta E_{\text{поверх}} > 0$ . Тим не менш, варто також враховувати, що збільшення площі поверхні призводить і до збільшення ентропії,  $S$ , що робить можливим зменшення вільної енергії,  $F$ . Те, яким саме чином різниця в поверхневій енергії,  $\Delta E_{\text{поверх}}$ , не перевищуватиме різницю в доданку  $T\Delta S$ , до кінця не відомо, проте згаданий вище факт означає, що процес наноструктурування поверхні кремнію в даній симуляції не обмежується законами термодинаміки.

Як видно з результатів, показаних на Рисунках 4.3 і 4.5, в динаміці приповерхневих процесів за зовнішньої стимуляції важливу роль відіграють два види масопереносу: переосадження та поверхнева дифузія атомів. Поверхня типу (111) має найменшу густину поверхневої енергії,  $\gamma$ , тобто атоми на цій поверхні мають найбільшу кількість зв'язків, що значно ускладнює

випаровування. В той час як поверхня типу (110) з найменшою енергією зв'язку поверхневих атомів реструктурується в основному за рахунок дифузії вільних атомів в надповерхневому «газі».

Для орієнтації (111), вершини структур мають поверхні типу (111), а грані сформовані поверхнями типу (100). Було встановлено, що в даному випадку головну роль в формуванні структур відіграє поверхнева дифузія атомів. З цього можна зробити висновок, що ріст пірамід зумовлений перевагою притоків атомів на їх вершини над витоками атомів, які вийшли за межі поверхонь цих вершин.

Можна припустити, що поглинання малих кластерів (Рисунок 4.1в-д) більшими пірамідами відбувається за рахунок того, що площа їх поверхні значно менша і для них переважає виток атомів на дна кратерів. З часом ці потрапляють на вершини більших пірамід і мають більший шанс там залишитись, що в свою чергу зменшує притоки атомів на сусідні кластери менших розмірів.

Для орієнтації (110), грані сформованих гребнів також формуються поверхнями типу (100), перпендикулярними одна до одної. Для цієї орієнтації провідну роль у формуванні наноструктур відіграє переосадження атомів на поверхню кристалу. Варто відмітити, що в цьому процесі велику роль відіграє тіньовий ефект (Рисунок 3.2).

Згідно з результатами, отриманих за хімічного травлення поверхні кремнієвих пластин орієнтації (110), утворені структури прямують до дещо іншої впорядкованої форми (Рисунки 2.2, 2.5). В цьому випадку гребні напрямлені вздовж поверхні перпендикулярно до [001], а бокові грані утворені поверхнями типу (111) [11,70]. Ця різниця пояснюється тим, що хімічне травлення керується швидкістю травлення поверхні, яка для орієнтації (111) є найменшою, через відповідну густину поверхневої енергії. Ерозія плоскої поверхні видаляє атоми поверхневих шарів з різною швидкістю, через що з плином часу залишаються структури з гранями тих типів, що найменше піддаються травленню.

У випадку стимулювання поверхні кристалу кремнію напрямленими потоками низькоенергетичних іонів, з одного боку також мало б сенс, якби утворені наноструктури мали грані з найменшою густиною поверхневої енергії. Проте через різницю в кутах між гранями різних типів, за однакової висоти виступів загальна поверхня кристалу матиме різну площу, а як наслідок, і різну поверхневу енергію. Кут між гранями  $(111)$  та  $(11\bar{1})$  дорівнює  $70.5^\circ$ , що гостріше за прямий кут між гранями  $(100)$  та  $(0\bar{1}0)$ . Тому навіть якщо поверхнева енергія грані типу  $(111)$  менша, то площа поверхні пластини була б більшою, що збільшило б загальну поверхневу енергію пластини. Це означає, що отримані результати моделі не суперечать термодинамічним засадам.

Так як ріст кластерів відбувається за рахунок потоку частинок з кратерів, то він залежатиме від їх висоти. Це пояснюється тим, що після випаровування атом в надповерхневому газі рухається по ізотропній траєкторії, але на його шляху може трапитись кластер надповерхневих атомів, що призведе до його приєднання до такого кластеру.

Чим вище такий кластер, тим більшу «тінь» (зона, куди атоми мають меншу вірогідність осісти) навколо себе він створює, таким чином перебиваючи потоки переосаджуваних атомів на менші сусідні структури.

Зауважимо, що випаровування атомів більш інтенсивне з верхівок наноструктур, аніж з ден кратерів, тому що такі атоми в середньому мають меншу кількість сусідів, а отже на їх відокремлення потрібно витратити менше енергії. Тим не менш, спостерігається ріст верхівок і поглиблення кратерів. Це відбувається тому, що переосадження атомів в кратери набагато складніше, аніж на надповерхневій утворення.

Інтенсивне випаровування з верхівок структур також означає, що через вищезгаданий тінювий ефект переосадження атомів на вершинах малих кластерів ускладнюється межуванням з більшими сусідами. Вони перехоплюють велику частину втраченої маси менших кратерів, що створює

певний потік атомів з менших кластерів на більші. Саме цей процес і зумовлює поглинання сусідніх кратерів більшими утвореннями в даному випадку.

Поверхня орієнтації (111) з плином часу має утворювати більші порожнини та надповерхневі структури за рахунок їх об'єднання, такий самий процес відбуватиметься і для орієнтації (110).

Є припущення, що отримані порожнини будуть поглиблюватися, і, зокрема, для трикутних пірамід орієнтації (111) можливі такі два випадки рівноважного стану поверхні: відносно гостре або плоске дно певного обмеженого фізикою процесу розміру.

Аналізуючи отримані типи поверхонь, можна визначити нові властивості, які були отримані внаслідок формування структур. Ріст коефіцієнту шорсткості,  $Rq$ , поверхні кремнієвих пластин орієнтацій (111) та (110) (Рисунок 4.6) з часом свідчить про те, що утворені наноструктури покращують механічні властивості напівпровідників, зокрема стійкість до зношування.

Стійкий ріст  $Rq$  також означає, що утворені впорядковані наноструктури з часом стимуляції поверхневих процесів покращують оптичні властивості кремнієвих напівпровідників.

Зокрема, для виробництва «чорного» кремнію, який використовується у фотовольтаїці, отримані фігури можуть дати розуміння про те, яка орієнтація сприятиме збільшенню коефіцієнту поглинання світла. Отримані дані можна використати як зразок для комп'ютерних моделей, які розраховують заломлення світла, відбиття, розсіювання та інше. А теоретичні висновки, які слідують з отриманих результатів та їх аналізу, можна використати для побудови експериментів.

Як видно з Рисунку 4.6, шорсткість поверхні пластини орієнтації (110) стрімко зростає за перші  $10^5$  кроків МК в порівнянні з орієнтацією (111). Це пояснюється тим, що поверхня типу (110) легко піддається реструктуризації через найменшу енергію зв'язку поверхневих атомів. Перевага процесів переосадження також означає, що утворені збурення швидко створюють



тіньовий ефект на поверхні кристалу, пришвидшуючи розвиток надповерхневих структур.

Розвиток поверхні орієнтації (111) починається приблизно лінійно і в певний момент наздоганяє значно сповільнений розвиток поверхні орієнтації (110). Так як утворені структури на поверхні типу (111) представляють собою зрізані трикутні піраміди, постійне постачання атомів на їх плоскі верхівки продовжує рівномірно збільшувати шорсткість поверхні пластини. Уповільнення розвитку поверхні (111) пояснюється тим, що утворення нових надповерхневих шарів пірамід зменшують площу їх верхівок, а збільшення пірамід за рахунок сусідніх кластерів вимагає більше часу через необхідність переносу все більшої кількості маси.

Перехват лідерства в рості структур поверхнею типу (111) відбувається через те, що після утворення впорядкованих гребнів на поверхні типу (110), їх гострі вершини мають малу площу поверхні, а суміжні кратери мають вузькі дена. Збільшення наноструктур на даній поверхні має супроводжуватися в основному поглинанням сусідніх кластерів, що, як вже було згадано, з часом значно сповільнюється.

В результаті аналізу отриманих даних за встановлених параметрів моделі постає питання оптимального температурного режиму кремнієвої пластини. Так, підвищення температури сприяє більш інтенсивній стимуляції поверхневих процесів, зокрема дифузії, що з одного боку має пришвидшити ріст наноструктур, проте інтенсифікація поверхневої дифузії також призводить до підвищення рівномірності стрибків атомів по поверхні кристалу.

З ростом температури ( $da < 0, dp > 0$ ) знижується різниця в ймовірності між напрямками стрибків  $P^{(i)}$ . Це призводить до рівномірності розподілу атомів по поверхні. Збільшення інтенсивності бомбардування поверхні ( $dp > 0$ ) збільшує частоту стрибків та не впливає на розподіл ймовірності за напрямками стрибків.

Крім того, інтенсифікація поверхневих процесів може негативно впливати на ефективну реструктуризацію поверхні і з наступних міркувань.



По-перше, новоутворення кластерів вимагає скупчення певної кількості атомів. Інтенсифікація поверхневої дифузії означає зменшення середнього часу, за який може об'єднатися достатнє число атомів для утворення великого кластеру. Це означає, що пришвидшення стрибків атомів по поверхні може призвести до утворення структур з малим характерним розміром.

По-друге, хоча інтенсифікація поверхневих процесів зумовлює значне постачання атомів на верхівки наноструктур, збільшення коефіцієнту дифузії також значить зменшення характерного розміру поверхні таких верхівок. Якщо атом виходить за межі поверхневого шару верхівки кластеру швидше, аніж новий шар має змогу утворитися, ріст його висоти практично зупиниться.

З іншого боку, збільшення сили зовнішньої стимуляції, безумовно, пришвидшує структуризацію поверхні кристалу, хоча і за рахунок збільшення нестабільності структур, які можуть як позитивно, так і негативно вплинути на кінцевий результат.

Вищезгадані умови означають, що необхідно підібрати оптимальний температурний режим для стабільної та стрімкої структуризації поверхні кремнієвих напівпровідників.

## Висновки до 4-го розділу

1. На основі отриманих результатів моделювання стимуляції поверхонь (111) та (110) орієнтацій встановлено, що в структуризації поверхні орієнтації (111) основну роль відіграє поверхнева дифузія, а (110) – переосадження атомів внаслідок їх випаровування.
2. Визначено, що на початковому етапі стимуляції поверхня орієнтації (110) набуває шорсткості значно швидше, ніж поверхня (111), проте її розвиток помітно сповільнюється згодом.
3. Зазначено, що підвищення температури зразка збільшує частоту стрибків атомів, проте зменшує нерівномірність їх розподілу по напрямкам. Зовнішня стимуляція поверхні збільшує частоту, але також залишає анізотропію структуризації поверхні, що призводить до утворення і росту впорядкованих морфологій.
4. Встановлено, що для орієнтації (111) кінцеві наноструктури мають форму обрізаних пірамід з боковими гранями типу (100), а для орієнтації (110) – трикутних призм (гребенів) з боковими гранями типу (100), та направлених в напрямку [001].
5. Розрахувавши коефіцієнти шорсткості поверхонь та побудувавши їх залежності від часу, було зроблено висновок, що стимуляція напрямленим потоком іонів низьких енергій та щільних струмів сприяє зменшенню коефіцієнтів відбиття світла у видимому діапазоні, що може використовуватися для виготовлення високо ефективних сонячних панелей.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

Розглянуті в моделі принципи плазмової стимуляції поверхні монокристалу кремнію описують динаміку приповерхневих процесів, які реалізуються за рахунок низьких енергій іонів та високої густини струму, на відміну від традиційних методів плазмового розпилення.

Даний метод може бути використаний для виробництва так званого «чорного» кремнію, який відповідає значно високому рівню поглинання поверхнею хвиль в видимому діапазоні.

Перевагами цього методу були виявлені вища екологічність процесу в порівнянні з дещо більш ефективним хімічним травленням за допомогою металів, а також простота виготовлення, економічність та менший рівень неупорядкованих дефектів відносно звичайної обробки потоками іонів.

Проаналізувавши результати моделювання динаміки поверхонь кремнієвих пластин орієнтацій (111) та (110) та літературні джерела за темою магістерської роботи були зроблені наступні висновки:

1. Провівши аналіз робіт попередників визначено, що іонно-променеве травлення є провідним методом створення наноструктур, а запропонований різновид – низькоенергетичне стимулювання за високих щільностей потоку – має певні переваги над конкурентноспроможними методами.
2. Виконавши якісно-оцінювальну роботу, встановлено, що кінетичні процеси поверхневих та приповерхневих шарів, які визначають зміни у морфології пластини можуть приводити до зменшення вільної енергії її поверхні.
3. Розрахувавши динаміку поверхонь за блокування поверхневої дифузії та випаровування, показано, що два основні типи масопереносу по-різному проявляються та впливають на еволюцію поверхонь орієнтацій (111) та (110).
4. Отримавши результати моделі для орієнтацій (111) та (110), показано, що оптимальний режим реструктуризації поверхні передбачає баланс

температури та зовнішнього впливу на зразок. Бомбардування поверхні іонами призводить до утворення наноструктур, збільшення температури пришвидшує процес, проте також має ймовірність зменшити анізотропію процесу, згладжуючи поверхню.

5. Розрахувавши коефіцієнти поверхневої шорсткості в різний момент часу, та побудувавши відповідні графіки, встановлено різницю в динаміці поверхонь різних орієнтацій та продемонстровано ефективність запропонованого методу для його використання у фотовольтаїці.

Отримані результати рекомендується використовувати для розвитку методів низькоенергетичного іонно-променевого травлення за високої щільності потоку в цілях виготовлення високоефективних сонячних елементів.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices / A. Barranco et al. *Progress in Materials Science*. 2016. Vol. 76. P. 59–153. URL: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.003>.
2. Development and application of lateral flow test strip technology for detection of infectious agents and chemical contaminants: a review / B. Ngom et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2010. Vol. 397, no. 3. P. 1113–1135. URL: <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3661-4>.
3. Nanomaterials in the Management of Gram-Negative Bacterial Infections / M. Barani et al. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, no. 10. P. 2535. URL: <https://doi.org/10.3390/nano11102535>.
4. Plasmonic photon sorters for spectral and polarimetric imaging / E. Laux et al. *Nature Photonics*. 2008. Vol. 2, no. 3. P. 161–164. URL: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.1>.
5. Oh H., Lee J., Lee M. Transformation of silver nanowires into nanoparticles by Rayleigh instability: Comparison between laser irradiation and heat treatment. *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 427. P. 65–73. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.102>.
6. Review on Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Diverse Applications / A. Ali et al. *Frontiers in Chemistry*. 2021. Vol. 9. URL: <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054>.
7. Bueno P. R., Gabrielli C. Electrochemistry, Nanomaterials, and Nanostructures. *Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Production and Storage*. Boston, MA, 2009. P. 81–149. URL: [https://doi.org/10.1007/978-0-387-49323-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-49323-7_3).

8. Gos lvez M. A., Nieminen R. M. Surface morphology during anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon. *New Journal of Physics*. 2003. Vol. 5. P. 100. URL: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/5/1/400>.
9. Weerawardene K. L. D. M., Häkkinen H., Aikens C. M. Connections Between Theory and Experiment for Gold and Silver Nanoclusters. *Annual Review of Physical Chemistry*. 2018. Vol. 69, no. 1. P. 205–229. URL: <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-052516-050932>.
10. Gorshkov V., Tereshchuk V., Sareh P. Heterogeneous and Homogeneous Nucleation in the Synthesis of Quasi-One-Dimensional Periodic Core–Shell Nanostructures. *Crystal Growth & Design*. 2021. Vol. 21, no. 3. P. 1604–1616. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01430>.
11. Shape-Controlled Fabrication of Micro/Nanoscale Triangle, Square, Wire-like, and Hexagon Pits on Silicon Substrates Induced by Anisotropic Diffusion and Silicide Sublimation / H. Wang et al. *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, no. 5. P. 2901–2909. URL: <https://doi.org/10.1021/nn1000996>.
12. On the morphological instability of silicon/silicon dioxide nanowires / F. M. Kolb et al. *Applied Physics A*. 2005. Vol. 80, no. 7. P. 1405–1408. URL: <https://doi.org/10.1007/s00339-004-3188-7>.
13. Ganesh N., Block I. D., Cunningham B. T. Near ultraviolet-wavelength photonic-crystal biosensor with enhanced surface-to-bulk sensitivity ratio. *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 89, no. 2. P. 023901. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2219984>.
14. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine / B. D. Ratner et al. Elsevier Science & Technology Books, 2012. 1573 p.
15. Building embedded microchannels using a single layered SU-8, and determining Young's modulus using a laser acoustic technique / H. Yu et al. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2004. Vol. 14, № 11. C. 1576–1584. URL: <https://doi.org/10.1088/0960-1317/14/11/020>.
16. The construction of three-dimensional micro-fluidic scaffolds of biodegradable polymers by solvent vapor based bonding of micro-molded

- layers / W. Ryu et al. *Biomaterials*. 2007. Vol. 28, № 6. C. 1174–1184.  
URL: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.11.002>.
17. Bhatia S. N., Chen C. S. Tissue Engineering at the Micro-Scale. *Biomedical Microdevices*. 1999. Vol. 2, № 2. P. 131–144.  
URL: <https://doi.org/10.1023/a:1009949704750>.
  18. Combined topographical and chemical micropatterns for templating neuronal networks / J. Zhang et al. *Biomaterials*. 2006. Vol. 27, no. 33. P. 5734–5739. URL: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.07.021>.
  19. Dee K. C., Puleo D. A., Bizios R. An Introduction To Tissue-Biomaterial Interactions. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002.  
URL: <https://doi.org/10.1002/0471270598>.
  20. Topographical control of cell behaviour. I. Simple step cues / P. Clark et al. *Development*. 1987. Vol. 99, no. 3. P. 439–448.  
URL: <https://doi.org/10.1242/dev.99.3.439>.
  21. Topographical control of cell behaviour: II. Multiple grooved substrata / P. Clark et al. *Development*. 1990. Vol. 108, no. 4. P. 635–644.  
URL: <https://doi.org/10.1242/dev.108.4.635>.
  22. Ermis M., Antmen E., Hasirci V. Micro and Nanofabrication methods to control cell-substrate interactions and cell behavior: A review from the tissue engineering perspective. *Bioactive Materials*. 2018. Vol. 3, no. 3. P. 355–369. URL: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2018.05.005>.
  23. Tavangar A., Tan B., Venkatakrishnan K. The Influence of Laser-Induced 3-D Titania Nanofibrous Platforms on Cell Behavior. *Journal of Biomedical Nanotechnology*. 2013. Vol. 9, no. 11. P. 1837–1846.  
URL: <https://doi.org/10.1166/jbn.2013.1679>.
  24. Tuning cell adhesion by direct nanostructuring silicon into cell repulsive/adhesive patterns / P. Premnath et al. *Experimental Cell Research*. 2015. Vol. 337, no. 1. P. 44–52.  
URL: <https://doi.org/10.1016/j.yexcr.2015.07.028>.

25. Singhvi R., Stephanopoulos G., Wang D. I. C. Effects of substratum morphology on cell physiology. *Biotechnology and Bioengineering*. 1994. Vol. 43, no. 8. P. 764–771. URL: <https://doi.org/10.1002/bit.260430811>.
26. Ito Y. Surface micropatterning to regulate cell functions. *Biomaterials*. 1999. Vol. 20, no. 23-24. P. 2333–2342. URL: [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(99\)00162-3](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(99)00162-3).
27. Curtis A., Wilkinson C. Topographical control of cells. *Biomaterials*. 1997. Vol. 18, no. 24. P. 1573–1583. URL: [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(97\)00144-0](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(97)00144-0).
28. Nguyen A. T., Sathe S. R., Yim E. K. F. From nano to micro: topographical scale and its impact on cell adhesion, morphology and contact guidance. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016. Vol. 28, no. 18. P. 183001. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/18/183001>.
29. The control of human mesenchymal cell differentiation using nanoscale symmetry and disorder / M. J. Dalby et al. *Nature Materials*. 2007. Vol. 6, no. 12. P. 997–1003. URL: <https://doi.org/10.1038/nmat2013>.
30. Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics / F. Priolo et al. *Nature Nanotechnology*. 2014. Vol. 9, no. 1. P. 19–32. URL: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.271>.
31. Electronic materials with nanoscale curved geometries / P. Gentile et al. *Nature Electronics*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1038/s41928-022-00820-z>.
32. Nowotny J., Bak T. Electron Probe for Surface Science and Surface Defect Engineering of Oxide Semiconductors for Sustainable Energy Conversion. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020. Vol. 124, no. 38. P. 20617–20642. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05816>.
33. Gorshkov V. N., Tereshchuk V. V., Sareh P. Restructuring and breakup of nanowires with the diamond cubic crystal structure into nanoparticles. *Materials Today Communications*. 2020. Vol. 22. P. 100727. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100727>.



34. Hölke A., Henderson H. T. Ultra-deep anisotropic etching of (110) silicon. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 1999. Vol. 9, no. 1. P. 51–57. URL: <https://doi.org/10.1088/0960-1317/9/1/306>.
35. Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells / G. Conibeer et al. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 511-512. P. 654–662. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.119>.
36. Recent advances in highly efficient organic-silicon hybrid solar cells / T. Zhang et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2020. Vol. 204. P. 110245. URL: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110245>.
37. Periodical Surface Structuring of Metals by Laser Interference Metallurgy as a New Fabrication Method of Textured Solar Selective Absorbers / A. Lasagni et al. *Advanced Engineering Materials*. 2006. Vol. 8, no. 6. P. 580–584. URL: <https://doi.org/10.1002/adem.200500261>.
38. The chemical composition of the Earth / C. J. Allègre et al. *Earth and Planetary Science Letters*. 1995. Vol. 134, no. 3-4. P. 515–526. URL: [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(95\)00123-t](https://doi.org/10.1016/0012-821x(95)00123-t).
39. Silicon and Plants: Current Knowledge and Future Prospects / Z. Souiri et al. *Journal of Plant Growth Regulation*. 2020. URL: <https://doi.org/10.1007/s00344-020-10172-7>.
40. Comprehensive design analysis of ZnO anti-reflection nanostructures for Si solar cells / Y. F. Makableh et al. *Superlattices and Microstructures*. 2018. Vol. 124. P. 1–9. URL: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.10.003>.
41. Micro/Nanostructures for Light Trapping in Monocrystalline Silicon Solar Cells / H. Liu et al. *Journal of Nanomaterials*. 2022. Vol. 2022. P. 1–40. URL: <https://doi.org/10.1155/2022/8139174>.
42. Peter Amalathas A., Alkaisi M. Nanostructures for Light Trapping in Thin Film Solar Cells. *Micromachines*. 2019. Vol. 10, no. 9. P. 619. URL: <https://doi.org/10.3390/mi10090619>.

43. Fabrication of Antireflective Compound Eyes by Imprinting / F. Wu et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5, no. 24. P. 12799–12803. URL: <https://doi.org/10.1021/am404168d>.
44. Optical absorption and light scattering in microcrystalline silicon thin films and solar cells / A. Poruba et al. *Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 88, no. 1. P. 148–160. URL: <https://doi.org/10.1063/1.373635>.
45. Research Progress of Plasmonic Nanostructure-Enhanced Photovoltaic Solar Cells / A. Ali et al. *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, no. 5. P. 788. URL: <https://doi.org/10.3390/nano12050788>.
46. Effect of Crystallographic Orientation and Nanoscale Surface Morphology on Poly-Si/SiO<sub>x</sub> Contacts for Silicon Solar Cells / A. S. Kale et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 11, no. 45. P. 42021–42031. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11889>.
47. Morphologies and optical properties of black silicon by room temperature reactive ion etching / F. Atteia et al. *Materials Research Bulletin*. 2020. Vol. 131. P. 110973. URL: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110973>.
48. A review of cost-effective black silicon fabrication techniques and applications / J. Soueiti et al. *Nanoscale*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1039/d2nr06087f>.
49. Graef M. D., McHenry M. E. *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*. Cambridge University Press, 2007. 876 p.
50. Narayan J. Near Room Temperature Superconductivity in Q-Carbon Related Materials. *SSRN Electronic Journal*. 2023. URL: <https://doi.org/10.2139/ssrn.4325731>.
51. Wet chemical etching mechanism of silicon / M. Elwenspoek et al. *IEEE Micro Electro Mechanical Systems An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Robotic Systems*, Oiso, Japan. URL: <https://doi.org/10.1109/memsys.1994.555627>.

52. Athavale S. D., Economou D. J. Molecular dynamics simulation of atomic layer etching of silicon. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1995. Vol. 13, no. 3. P. 966–971. URL: <https://doi.org/10.1116/1.579659>.
53. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: I . Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers / H. Seidel et al. *Journal of The Electrochemical Society*. 1990. Vol. 137, no. 11. P. 3612–3626. URL: <https://doi.org/10.1149/1.2086277>.
54. Jaccodine R. J. Surface Energy of Germanium and Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*. 1963. Vol. 110, no. 6. P. 524. URL: <https://doi.org/10.1149/1.2425806>.
55. Harrison W. A. Surface reconstruction on semiconductors. *Surface Science*. 1976. Vol. 55, no. 1. P. 1–19. URL: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90372-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90372-1).
56. Equilibrium shape of Si / D. J. Eaglesham et al. *Physical Review Letters*. 1993. Vol. 70, no. 11. P. 1643–1646. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.70.1643>.
57. Elwenspoek M. On the Mechanism of Anisotropic Etching of Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*. 1993. Vol. 140, no. 7. P. 2075–2080. URL: <https://doi.org/10.1149/1.2220767>.
58. Effect of crystal plane orientation on tribochemical removal of monocrystalline silicon / C. Xiao et al. *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/srep40750>.
59. Lee S., Liang C.-W., Martin L. W. Synthesis, Control, and Characterization of Surface Properties of Cu<sub>2</sub>O Nanostructures. *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, no. 5. P. 3736–3743. URL: <https://doi.org/10.1021/nn2001933>.
60. The Surface Structure of Cu<sub>2</sub>O(100) / M. Soldemo et al. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. Vol. 120, no. 8. P. 4373–4381. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11350>.

61. Fabrication and optical properties of silicon nanowire/Cu<sub>2</sub>O nano-heterojunctions by electroless deposition technique / Z. Xiong et al. *Materials Letters*. 2013. Vol. 112. P. 211–214. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.007>.
62. Nanopatterning by multiple-ion-beam sputtering / M. Joe et al. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. Vol. 21, no. 22. P. 224011. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/22/224011>.
63. Kanjilal D., Som T. Nanofabrication by Ion-Beam Sputtering: Fundamentals and Applications. Jenny Stanford Publishing, 2012.
64. Temporal evolution of dot patterns during ion sputtering / T. Bobek et al. *Physical Review B*. 2003. Vol. 68, no. 8. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.68.085324>.
65. Behzadi S., Rafii-Tabar H. Modelling the Energetic Adsorption of Cu Nano-Clusters on a Randomly-Rough Cu(100) Nano-Surface. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. 2011. Vol. 8, no. 9. P. 1659–1669. URL: <https://doi.org/10.1166/jctn.2011.1863>.
66. Valbusa U., Boragno C., Mongeot F. B. d. Nanostructuring surfaces by ion sputtering. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. Vol. 14, no. 35. P. 8153–8175. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/35/301>.
67. Mechanisms for annealing of ion-bombardment-induced defects on Pt(111) / B. Poelsema et al. *Physical Review B*. 1990. Vol. 41, no. 16. P. 11609–11611. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.41.11609>.
68. Michely T., Comsa G. Temperature dependence of the sputtering morphology of Pt(111). *Surface Science*. 1991. Vol. 256, no. 3. P. 217–226. URL: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90865-p](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90865-p).
69. Formation and morphological evolution of self-similar 3D nanostructures on weakly interacting substrates / B. Lü et al. *Physical Review Materials*. 2018. Vol. 2, no. 6. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.2.063401>.

70. Surface morphology of anisotropically etched single-crystal silicon / M. Shikida et al. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2000. Vol. 10, no. 4. P. 522–527. URL: <https://doi.org/10.1088/0960-1317/10/4/306>.
71. Alsunni Y. A., Musgrave C. B. Effect of Applied Potential on Metal Surfaces: Surface Energy, Wulff Shape and Charge Distribution. *Applied Surface Science*. 2022. P. 155147. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155147>.
72. Wulff G. XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1901. Vol. 34, no. 1-6. URL: <https://doi.org/10.1524/zkri.1901.34.1.449>.
73. Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations / G. D. Barmparis et al. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2015. Vol. 6. P. 361–368. URL: <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.35>.
74. Lithium transport at silicon thin film: Barrier for high-rate capability anode / B. Peng et al. *The Journal of Chemical Physics*. 2010. Vol. 133, no. 3. P. 034701. URL: <https://doi.org/10.1063/1.3462998>.
75. Resonant Optical Absorption and Photothermal Process in High Refractive Index Germanium Nanoparticles / S. Ishii et al. *Advanced Optical Materials*. 2017. Vol. 5, no. 5. P. 1600902. URL: <https://doi.org/10.1002/adom.201600902>.
76. Industrial crystalline silicon solar cells with plasma etching process / C. Y. Yoo et al. *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Portland, OR, USA, 5–10 June 2016. 2016. URL: <https://doi.org/10.1109/pvsc.2016.7750214>.
77. Perspectives on Black Silicon in Semiconductor Manufacturing: Experimental Comparison of Plasma Etching, MACE and Fs-Laser Etching / X. Liu et al. *IEEE Transactions on Semiconductor*

*Manufacturing.* 2022. P. 1.

URL: <https://doi.org/10.1109/tsm.2022.3190630>.

78. Raman scattering studies of low energy Ar<sup>+</sup> ion implanted monocrystalline silicon for synchrotron applications / N. Kumar et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2023. Vol. 534. P. 97–102. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2022.11.016>.
79. Large volume tomography using plasma FIB-SEM: A comprehensive case study on black silicon / Y. Zhang et al. *Ultramicroscopy.* 2022. Vol. 233. P. 113458. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2021.113458>.
80. Investigations on black silicon nanostructures fabricated by reactive ion etching on highly curved surfaces / D. Schmelz et al. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2023. Vol. 165. P. 107646. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107646>.
81. Du L., Economou D. J., Donnelly V. M. In-plasma photo-assisted etching of Si with chlorine aided by an external vacuum ultraviolet source. *Journal of Vacuum Science & Technology B.* 2022. Vol. 40, no. 2. P. 022207. URL: <https://doi.org/10.1116/6.0001710>.
82. Molecular dynamics simulation of surface phenomena due to high electronic excitation ion irradiation in amorphous silica / A. Prada et al. *The European Physical Journal D.* 2023. Vol. 77, no. 2. URL: <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-022-00568-3>.
83. Andersen M., Panosetti C., Reuter K. A Practical Guide to Surface Kinetic Monte Carlo Simulations. *Frontiers in Chemistry.* 2019. Vol. 7. URL: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00202>.
84. Dynamics of Quasi-One-Dimensional Structures under Roughening Transition Stimulated by External Irradiation / V. N. Gorshkov et al. *Nanomaterials.* 2022. Vol. 12, no. 9. P. 1411. URL: <https://doi.org/10.3390/nano12091411>.

85. Gorshkov V., Zavalov A., Privman V. Shape Selection in Diffusive Growth of Colloids and Nanoparticles. *Langmuir*. 2009. Vol. 25, no. 14. P. 7940–7953. URL: <https://doi.org/10.1021/la900613p>.
86. Effect of doping level on residual stress, coating-substrate adhesion and wear resistance of boron-doped diamond coated tools / M. Lu et al. *Journal of Manufacturing Processes*. 2023. Vol. 88. P. 145–156. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.01.041>.
87. Silicon Wafer Surface Reflectance Investigations by Using Different Surface Texturing Parameters / G. Moona et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*. 2017. Vol. 88, no. 4. P. 617–623. URL: <https://doi.org/10.1007/s40010-017-0384-3>.



# АНОТАЦІЯ

## ДО МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ

СТУДЕНТА 2-го (МАГІСТЕРСЬКОГО) РІВНЯ ВИЩОЇ ОСВІТИ ГР. ОФ-21мп

Стретовича Миколи Олександровича

(пів)

**На тему** Контрольоване формування наноструктур на поверхнях кремнієвих пластин орієнтацій (111) та (110).

**Науковий керівник** Доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри загальної фізики та моделювання фізичних процесів, В'ячеслав Горшков.

(науковий ступінь, вчене звання, посада, ім'я та прізвище)

**Актуальність** Сонячна енергія є відновлювальним джерелом і для його надійного використання необхідно покращувати ефективність перетворювальних елементів. Для значного зменшення коефіцієнтів відбиття поверхонь сонячних батарей необхідно використовувати методи керованого наноструктурування. Кремній є одним з найпоширеніших в земній корі напівпровідним елементом, який широко використовується для виготовлення фотовольтаїчних елементів. Іонно-променеве травлення кремнію за низьких енергій іонів та високих щільностей потоку впливає лише на приповерхневі області наноматеріалів і має переваги над конкурентоспроможними технологіями, теоретичне дослідження збільшує потенціал практичного застосування, зокрема в сонячній енергетиці.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри** Тематика наукової групи ФМФ-07.

**Об'єкт дослідження** Грані монокристалічного кремнію з різною орієнтацією відносно внутрішньої кристалічної структури, морфологія яких еволюціонує під дією опромінення щільними потоками  $Ar^+$ .

**Предмет дослідження** Фізичні механізми формування наноструктур внаслідок стимуляції кінетичних процесів в приповерхневих шарах монокристалічного кремнію зовнішнім опроміненням.

**Мета роботи** Розвиток концепцій керованого наноструктурування поверхні кремнію для мінімізації коефіцієнтів відбиття робочих поверхонь фотовольтаїчних елементів.

**Методи дослідження** Кінетична модель Монте Карло для моделювання морфології поверхні кристалу алмазної кубічної ґратки кремнію.

**Відомості про обсяг звіту, кількість ілюстрацій, таблиць, додатків і літературних найменувань за переліком використаних** 87 сторінок, 22 ілюстрацій, 87 джерел.



***Мета індивідуального завдання, використані методи та отримані результати***

Навчитися аналізувати та оцінювати наукову літературу, а також шукати результати експериментальних досліджень, які підтверджують отримані дані на основі комп'ютерної моделі. Отримати знання про комп'ютерне моделювання морфології кристалів та навички аналізу цифрових даних. В роботі використана комп'ютерна кінетична модель Монте Карло. Отриманий різний рельєф для орієнтацій (111) та (110), які мають різні властивості розвитку поверхневої шорсткості.

***Висновок*** Розглянутий метод може бути використаний для створення високоефективних сонячних батарей за рахунок виготовлення так званого «чорного» кремнію. Отримані теоретичні дані розкривають фізичні механізми формування наноструктур в приповерхневих шарах монокристалічного кремнію під дією зовнішніх чинників.

***Перелік ключових слів (не більше 20)*** наноматеріали, наноповерхні, кристали, напівпровідники, наноструктури.

Підпис керівника \_\_\_\_\_



**SUMMARY  
TO THE MASTER THESIS**

2<sup>nd</sup> YEAR STUDENT OF THE SECOND LEVEL OF HIGHER EDUCATION (MASTER LEVEL),  
GR. OF-21mp

Mykola Stretovych

---

( FULL NAME)

***On the topic*** Controlled nanostructure forming on the surfaces of silicon wafers of (111) and (110) orientations.

***Scientific supervisor*** Dr. Sc. (Phys.-Math.), professor of the Department of General Physics and Modeling of Physical Processes, Vyacheslav Gorshkov.

(scientific degree, academic status, position, FULL NAME)

***Topicality*** Solar energy is a renewable source, and for its reliable use, it is necessary to improve the efficiency of the conversion elements. To significantly reduce the reflectance coefficients of solar cell surfaces, it is necessary to use controlled nanostructuring methods. Silicon is one of the most common semiconducting elements in the Earth's crust and is widely used for the manufacture of photovoltaic cells. Ion-beam etching of silicon at low ion energies and high flux densities affects only the near-surface regions of nanomaterials and has advantages over competitive technologies; theoretical research increases the potential for practical applications, in particular in solar energy.

***Relationship of work with scientific programs, plans, themes cathedra*** The topic is related to scientific group FMF-07.

***Object of research*** The faces of single-crystal silicon with different orientations relative to the internal crystal structure, the morphology of which evolves under the influence of irradiation with dense Ar<sup>+</sup> fluxes.

***Subject of research*** Physical mechanisms of nanostructure formation due to stimulation of kinetic processes in the near-surface layers of single crystal silicon by external irradiation.

***Purpose of work*** Development of the concepts of controlled nanostructuring of the silicon surface to minimize the reflection coefficients of the working surfaces of photovoltaic cells.

***Research methods*** Kinetic Monte Karlo model for morphology evolution modeling of a diamond cubic structure crystal.

---

***Information about the volume of the report, the number of illustrations, tables, applications and literary names in the list of used ones***

87 pages, 22 graphs, 87 references

---

***The purpose of the individual task, the methods used and the results obtained*** Learn how to analyze and evaluate scientific literature, as well as search for experimental results that confirm the data obtained from a computer model. Gain knowledge of computer modeling of crystal morphology and skills in analyzing digital data. The Monte Carlo computer kinetic model was used in the work. Different topography was obtained for orientations (111) and (110), which have different properties of surface roughness development.

---

***Conclusion*** The method under consideration can be used to create highly efficient solar cells by manufacturing so-called "black" silicon. The obtained theoretical data reveal the physical mechanisms of the formation of nanostructures in the near-surface layers of single crystal silicon under the influence of external factors.

---

***Keyword list (no more than 20)*** nanomaterials, nanosurfaces, crystals, semiconductors, nanostructures.

---

***Signature of the supervisor*** \_\_\_\_\_

