

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Мельника Віктора Вікторовича

“Вплив олова на формування нанокристалів кремнію в плівкових сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ та шаруватих структурах $\alpha\text{-Si/Sn}$ ”, подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Дисертаційна робота Мельника В.В. **присвячена** дослідженню формування нанокристалів кремнію внаслідок стимульованої оловом кристалізації аморфного кремнію. **Актуальність** цієї теми зумовлена потребою розвитку технологій управління властивостями твердих тіл в якості матеріалів електронного приладобудування, зокрема для приладів фотоелектричного перетворення енергії Сонця. Використання нанокристалічного кремнію відкриває перспективи значного зменшення собівартості сонячних елементів при суттєвому збільшенні їх ефективності. Адже, завдяки квантово-розмірним ефектам в інтервалі розмірів 1-10 нм, кристал кремнію набуває властивостей квантової точки. Він стає квазіпрямозонним напівпровідником зі змінною шириною забороненої зони, коефіцієнт поглинання світла якого на 2 порядки вище, ніж у моно- чи полікристалічного кремнію. Тому для повного поглинання сонячного світла достатньо шару нанокремнію товщиною 1 мкм замість 130 мкм моно-кремнію. Тобто для створення сонячного елемента із нанокремнію потрібно приблизно в сто разів менше матеріалу, ніж із монокристалічного кремнію. Крім того, фактором здешевлення сонячних елементів із нанокремнію є можливість змінювати ширину його забороненої зони та застосування рулонної технології.

Однак досі не існує технологій, здатних надійно забезпечити розмір кристалів кремнію в інтервалі 1-10 нм в процесі їх формування в плівкових матеріалах. Хоча дослідження, націлені на вирішення даної проблеми, ведуться у багатьох наукових центрах світу. Розглядаються різні підходи, в

тому числі і використання ефекту індукованої металом кристалізації аморфного кремнію.

Серед ефективних факторів впливу на властивості кремнію особливе місце займає легування домішкою олова. Олово, будучи елементом ізовалентним кремнію, в стані домішки не впливає на його електричні і рекомбінаційні властивості. Водночас, атоми олова створюють значні деформаційні напруження у кристалічній ґратці кремнію, оскільки їх ковалентний радіус, значно більший, ніж у кремнію. Ці напруження впливають на процеси радіаційного і термічного дефектоутворення і можуть значно покращити радіаційну стійкість і термічну стабільність параметрів кремнію. Хоча індукована металами кристалізація відома давно інформація про вплив саме олова на кристалізацію кремнію практично відсутня. Тому **важливим** є встановлення механізмів впливу олова на трансформацію стану кремнію із аморфного у нанокристалічний. Саме це і є **метою дисертаційної** роботи В.В. Мельника.

Сутність роботи полягає у проведенні комплексу експериментальних досліджень впливу домішки олова на формування нанокристалів кремнію в процесі осадження із газової фази та подальших термообробок тонких плівок аморфних сплавів $Si_{1-x}Sn_x$, а також утворення нанокристалів при термічних або лазерних обробках шаруватих структур α -Si/Sn.

Дисертація складається з вступу, літогляду, опису застосованих методів досліджень, трьох експериментальних розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 118 сторінках, містить 39 рисунків, 6 таблиць, та список використаних джерел із 102 найменування.

У першому розділі зроблений короткий огляд основних літературних даних про вплив олова на властивості кремнію у різних структурних станах. Особлива увага приділена аналізу наслідків і механізмів дії індукованої металами кристалізації аморфних напівпровідників. Також описані особливості індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію. Це

дозволило обґрунтовано і чітко сформулювати задачі, які розв'язувались в роботі. Важливо, що автор звернув увагу на особливості використання олова порівняно з іншими металами, що викликають кристалізацію аморфних напівпровідників. Індукована оловом кристалізація відбувається при температурах, при яких олово перебуває в рідкому стані, тоді як в літературі описана переважно твердофазна індукована металами кристалізація. Це ускладнює встановлення механізмів впливу олова на кристалізацію але й зумовлює наукову новизну одержаних результатів.

У другому розділі коротко описані методики і устаткування для отримання тонких плівок сплаву кремнію з оловом та тонко-плівкових шаруватих структур Sn/Si, Si/Sn, Si/Sn/Si. До структурних досліджень залучено електронну мікроскопію, рентгенівський флуоресцентний аналіз, оже-електронну спектроскопію в ході пошарового іонного травлення. Описано використану методику визначення фазового складу плівок на основі аналізу спектрів комбінаційного розсіяння світла. Обґрунтовано вибір параметрів збуджуючого лазера у спектроскопії комбінаційного розсіювання світла для отримання достовірних результатів про фазовий склад досліджуваних плівок.

Третій розділ присвячено дослідженню впливу легування оловом та термообробок на мікроструктуру плівкових сплавів кремній-олово. Експериментально встановлено, що при перевищенні певної порогової концентрації олово в сплаві виділяється у вигляді мікроскопічних крапель в матриці аморфного Si. Саме навколо цих крапель утворюються нанокристали кремнію. Визначена величина порогової концентрації олова 1,5 ат. % трактується як максимальна розчинність олова у аморфному кремнії при 300 °C, коли відбувається формування плівки сплаву при осадженні із газової фази. Вперше продемонстровано утворення і дендрито-подібне поширення аморфно-кристалічної фази кремнію від інтерфейсу a-Si/Sn вглиб об'єму аморфного кремнію, що не вкладається в рамки відомих раніше механізмів індукованої металом кристалізації аморфних напівпровідників. В заключній

частині розділу запропоновано новий фізичний механізм індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію як циклічного процесу утворення і розпаду розчину кремнію в олові. Суть механізму в тому, що, за рахунок різниці вільних енергій кремнію в аморфному і кристалічному стані, розчиняється в рідкому олові аморфний кремній, а випадає в осад кристалічний. Через низьку розчинність кремнію в олові при температурах 300-400 °С максимальний розмір кристалів Si, що утворюються, не перевищує масштабу одиниць нанометрів.

У четвертому розділі автором детально описані результати досліджень просторового перерозподілу елементного складу та формування і ріст нанокристалів кремнію в шаруватих структурах Si/Sn/Si після їх осадження з газової фази та при подальших термообробках.

Експериментально продемонстрована можливість одержання за допомогою індукованої оловом кристалізації у плівкових шаруватих структурах a-Si/Sn/a-Si нанокристалів кремнію з домінантними розмірами в діапазоні 3-5 нм. Описані в розділі експериментальні результати досліджень впливу термообробок на просторовий розподіл олова і фазовий стан кремнію в плівкових структурах a-Si/Sn/a-Si свідчать на користь запропонованого в третьому розділі якісного механізму кристалізації.

Представлено теоретичну модель запропонованого механізму індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію.

П'ятий розділ містить опис і аналіз результатів досліджень впливу лазерного випромінювання на процеси індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію в шаруватих структурах a-Si/Sn.

Продемонстровано можливість використання безперервного лазерного випромінювання одночасно і для створення умов кристалізації, і для вимірювання розміру та концентрації нанокристалів під час їх формування. Це може бути основою для нової технології контролю якості плівкового нанокристалічного кремнію із заданою шириною забороненої зони в процесі його виготовлення, зокрема, для сонячних елементів.

Описано результати дослідження впливу імпульсного лазерного опромінення на кристалізаційні процеси в шаруватих плівкових структурах Si/Sn/Si. Експериментально показано суттєве прискорення індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію при розігріві його лазерним випромінюванням (порівняно із розігрівом без дії світла). Виконано теоретичні оцінки просторового і часового розподілу температур в зоні дії лазерних пучків різного діаметру, тривалості та довжини хвилі.

Наукова новизна. Серед низки важливих результатів, що отримані у дисертації В.В. Мельника, вважаю необхідним підкреслити наступні:

1. Експериментально показано, що легування аморфного кремнію оловом в концентраціях більше порогової викликає одночасне утворення мікроскопічних кластерів металічного олова і кристалів кремнію розмірами порядку одиниць нанометрів в процесі формування сплаву Si:Sn при осадженні із газової фази та при подальших термообробках.

2. Експериментально продемонстровано можливість одержання за допомогою індукованої металом кристалізації у плівкових структурах a-Si/Sn нанокристалів кремнію з характерними розмірами порядку одиниць нанометрів, що займають до 80% об'єму матеріалу.

3. Експериментально виявлено прискорення індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію при розігріві його лазерним випромінювання у порівнянні з розігрівом без дії світла.

4. Встановлено, що вплив лазерного випромінювання на індуковану оловом кристалізацію аморфного Si має пороговий характер по інтенсивності та двостадійний характер по часу. На стадії росту зародків при надпорогових інтенсивностях основна частина атомів кремнію переходить із аморфного у нанокристалічний стан за час порядку 10 нс.

Загалом, одержані В.В. Мельником результати суттєво поглибили уявлення про фізичну природу процесів, які визначають закономірності і механізми індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію.

Слід зазначити, що матеріали всіх розділів дисертації логічно зв'язані, а їх обговорення проведено творчо, з використанням широкого кола літературних джерел по досліджених проблемах, включаючи публікації останніх років (56 посилань на дослідження після 2000 року.). Це дає підстави вважати дисертацію закінченою науково-дослідною роботою, а також свідчить про високий професійний рівень дисертанта.

Наукову та практичну цінність дисертації Мельника В.В. підтверджено тим, що робота проводилась у відповідності з державними тематичними планами, згідно з індивідуальним планом роботи пошукувача і науковим напрямом лабораторії радіаційних технологій Інституту фізики НАН України. Вона тісно пов'язана з тематикою держбюджетних науково-дослідних робіт, що виконуються на замовлення Національної академії України, зокрема № 1.4. В/155 “Розробка фізичних принципів радіаційних технологій модифікації властивостей кремнієвих кристалічних, аморфних та композитних матеріалів.”, номер державної реєстрації 0111U000480, № 1.4. В/176 “Фізичні принципи технологій модифікації властивостей аморфного і кристалічного кремнію за допомогою легування елементами IV групи та іонізуючої радіації.”, номер державної реєстрації 0114U002481 та № 1.4. В/187 “Термо-радіаційна модифікація мікроструктури кремнію з ізовалентними домішками.”, номер державної реєстрації 0117U004440.

Достовірність отриманих результатів гарантується коректною постановкою експериментів, використанням сучасних приладів та фізично обґрунтованих методик експериментальних досліджень. Обробка та аналіз отриманих даних проводились з залученням чисельних оцінок та математичного моделювання. Результати дисертації опубліковані в 8 авторитетних реферованих вітчизняних і міжнародних виданнях та були апробовані на 8 міжнародних конференціях.

Автореферат дисертації достатньо повно і правильно відображає її зміст, структуру, основні результати і висновки.

Дисертаційна роботи виконана на високому науковому рівні. Разом з тим вважаю за необхідне висловити певні **зауваження до роботи**.

1. На сторінці 16 (верхній рядок) вжито фразу «Дослідити вплив головних параметрів світла лазерів», не зрозуміло, що мається на увазі під головними параметрами світла (термін не дуже фізичний)

2. На сторінці 15 (мета роботи, 2 пункт) вжито поняття «архітектура плівки». Можна лише здогадуватися, що це означає?

3. На сторінці 53 в першому абзаці йде мова про дендрито-подібні ореоли довкола мікроскопічних крапель олова, а на сторінці 57, перший абзац про дендрито-подібне поширення зон кристалізації. Чому такий термін, адже тут немає дендритів по визначенню.

4. В роботі відсутній фізичний аналіз процесу фотоіонізації при лазерній стимуляції кристалізації, хоча фотоіонізація аморфного кремнію згадується як можлива причина такої стимуляції.

5. В тексті зустрічаються громіздкі складно підрядні фрази довжиною по 4, 5, а то і 6 рядків (наприклад, на стор. 60, абзац 1, або стор. 62, абзац 2). Це значно ускладнює читачеві сприйняття змісту.

В деяких місцях дисертації допущені технічні і стилістичні некоректності в оформленні. Зокрема, на стор. 50-51, рисунок і підпис до нього (рис. 3.4) знаходиться на різних сторінках, на рис. 3.7а (с. 54) не вказані чітко місця вимірювань спектрів комбінаційного розсіювання.

Зроблені зауваження не ставлять під сумнів правильність, цінність та новизну основних положень та висновків дисертаційної роботи. Дисертація є завершеною науковою роботою, результати якої в сукупності вирішують актуальні задачі в області фізики твердого тіла. Зокрема, в поглибленні розуміння процесів кристалізації аморфних напівпровідників, індукованій металами, та ролі в них температурних і радіаційних факторів впливу.

Вважаю, що дисертаційна робота Мельника В.В. виконана на високому науковому рівні, містить оригінальні і вагомі результати та відповідає чинним вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 року (зі змінами внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України №656 від 19.08.2015, №1159 від 30.12.2015 та №567 від 27.07.2016), а її автор заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
провідний науковий співробітник НДЛ
"Фізичне матеріалознавство твердого
тіла" фізичного факультету
Київського Національного
університету імені Тараса Шевченка

Р.М. Бурбело