

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію В.В. Мельника «Вплив олова на формування нанокристалів кремнію в плівкових сплавах  $Si_{1-x}Sn_x$  та шаруватих структурах  $a-Si/Sn$ », подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Умови кристалізації аморфних матеріалів істотно впливають на їх кінцеву структуру та властивості. Температура, швидкість нагріву та охолодження, наявність зародків кристалізації, збудження та іонізація атомів високоенергетичною радіацією, наявність домішок або інтерфейсів з іншою речовиною та багато інших факторів здатні суттєво впливати на процеси кристалізації. Особливо важливим є урахування цих умов для випадку неоднорідних сплавів, інтерфейсів метал-напівпровідник, дії потужного лазерного світла. Дослідження, які проводяться у даному науковому напрямі, набули останнім часом широкого розвитку та дозволили знайти принципово нові можливості у виготовленні унікальних за своїми властивостями матеріалів різного типу і призначення з аморфною, нано- та мікрокристалічною структурою. Тому, без сумніву, напрям експериментальних досліджень та теоретичного аналізу процесів трансформації кремнію із аморфного стану в нанокристалічний через стан рідкої евтектики з оловом при різних методах формування і нагріву інтерфейсу Si-Sn, обраний В.В.Мельником при виконанні дисертаційної роботи, є актуальним як для поглиблення і подальшого розвитку фундаментальних уявлень про закономірності кристалізації, так і для оптимізації технологічних процесів отримання швидкозагартованого нанокремнію із прогнозованими параметрами мікроструктури.

Дисертаційна робота Мельника В.В. чітко структурована і складається із вступу, 5 розділів, висновків та переліку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складається із 118 сторінок, включаючи 39 рисунків та 6 таблиць.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи в контексті проблем розвитку сонячної енергетики, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено наукову новизну, практичну значимість отриманих результатів та окреслено особистий внесок здобувача, надано відомості щодо апробації матеріалів дисертаційної роботи та загальної кількості публікацій за її темою.

**Перший розділ** дисертації (літературний огляд) містить опис і аналіз впливу домішки олова в монокристалічному та аморфному кремнії на його оптичні і електричні параметри, а також на процеси утворення точкових та нанометрових дефектів структури під дією зовнішніх факторів. Акцентується увага на здатність олова як ізовалентної домішки впливати на ці процеси через деформаційні поля. На цьому базується постановка задачі дослідити можливості впливу дисперсних атомів олова або їх комплексів як зародків кристалізації на термічно активовану кристалізацію аморфного кремнію (a-Si). Особлива увага приділена розгляду наслідків і механізмів дії індукованої металами кристалізації аморфних напівпровідників. Зокрема, описані раніше відомі особливості індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію. На основі аналізу літературних джерел сформульовано наукові задачі дисертаційних досліджень:

1. Дослідити вплив легування оловом на утворення та еволюцію нанокристалів в аморфних сплавах кремній-олово, визначити придатність атомів олова до функції зародків для формування нанокристалів під час термічної кристалізації аморфного кремнію;
2. Дослідити процеси кристалізації a-Si в шаруватих структурах a-Si/Sn/a-Si, при термічних обробках.
3. Дослідити вплив лазерного випромінювання на формування нанокристалів кремнію (n-Si) в шаруватих структурах Si/Sn, Si/Sn/Si та оцінити перспективи застосування лазерного випромінювання для контролю якості аморфно-кристалічних наноконкомпозитів на основі кремнію.

**У другому розділі** описано способи виготовлення досліджуваних зразків аморфних і аморфно-кристалічних сплавів Si-Sn, шаруватих структур a-Si/Sn і a-Si/Sn/a-Si; методи дослідження їх мікроструктури та фізичних властивостей.

Сплави і шаруваті структури виготовляли з компонентів чистотою не менш 99,8% в установці вакуумного напилення УВН-2М-1 при залишковому тиску  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  мм. рт. ст. Температура підкладок на момент початку осадження плівок становила  $T_s=150-300$  °С. Для зміни фазового складу сформованих плівок кремнію зразки піддавалися відпалу в атмосфері аргону або сухого азоту в діапазоні температур від 300 °С до 550 °С, а також дії лазерного випромінювання з довжиною хвилі 488; 514,5; 535; 633; 1064 нм, потужністю  $10^2-10^8$  Вт/см<sup>2</sup> в неперервному або імпульсному (10 нс – 150 мкс) режимах.

Структуру отриманих плівок, наявність і просторовий розподіл в них домішок досліджували засобами спектроскопії комбінаційного розсіювання світла, Оже-спектроскопії під час іонного травлення, електронної та оптичної мікроскопії, рентгено-флуорисцентного мікроаналізу.

**У третьому розділі** дисертації експериментально досліджено вплив ступеню легування оловом на термічно активовану кристалізацію аморфного сплаву Si-Sn. Встановлено, що максимальна розчинність олова в аморфному кремнії знаходиться в інтервалі 1,5 – 2,0 ат.%. При більших концентраціях надлишок олова в сплаві виділяється у вигляді металевих мікроскопічних крапель розміром до 10 мкм. Показано, що легування оловом стимулює формування нанокристалів кремнію лише при концентраціях вище максимальної розчинності. Вперше продемонстровано утворення і подібне до дендритів поширення аморфно-кристалічної фази кремнію від інтерфейсу a-Si/Sn вглиб матриці аморфного кремнію, що не вкладається в рамки раніше відомих механізмів індукованої металом кристалізації. Запропоновано фізичний механізм індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію в результаті циклічного процесу утворення і розпаду пересиченого розчину

кремнію в олові евтектичного шару на межі розділу аморфного кремнію та металевго олова.

**Четвертий розділ** дисертації містить результати експериментальної та теоретичної перевірки, запропонованого у третьому розділі, механізму індукованого оловом перетворення структури кремнію із аморфного у нанокристалічний стан. Для експериментальної перевірки сформували макроскопічний аналог мікрокраплини металевго олова в матриці аморфного кремнію у вигляді «пиріжка» із двох шарів аморфного кремнію з прошарком олова між ними. Такий «пиріжок» відпалювали при різних температурах і контролювали фазовий та мікроструктурний стан його поверхні. Було виявлено формування кристалів кремнію з розмірами 3 – 5 нм на поверхні шару аморфного кремнію і збільшення їх концентрації і розміру з часом та ростом температури термообробок. Аналіз просторового перерозподілу елементного складу в таких структурах в ході їх термообробок засвідчив реалізацію ефекту «обміну шарів» олова і кремнію в ході його кристалізації при сферичній формі інтерфейсу  $\alpha$ -Si/Sn. Обидва ці результати свідчать на користь запропонованого циклічного механізму індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію.

Результатом теоретичної перевірки запропонованого циклічного механізму кристалізації є розроблена математична модель, що описує процеси утворення евтектики внаслідок розчинення аморфного кремнію в олові, поглинання теплоти при цьому; дифузію атомів Si, їх нуклеацію при пересиченні розчину; зниження температури при розчиненні  $\alpha$ -Si до моменту досягнення пересичення та розігрів внаслідок виділення теплоти кристалізації і повернення до ненасиченого стану евтектики; циклічну повторюваність процесів розчинення  $\alpha$ -Si та утворення частинок кристалічного Si при розпаді розчину (евтектики) в вузькому шарі на інтерфейсі  $\alpha$ -Si/Sn.

**П'ятий розділ** присвячено дослідженню впливу лазерного випромінювання на індуковану оловом кристалізацію аморфного кремнію. Оригінальною особливістю цих досліджень є використання лазерного світла для розігріву шаруватих структур  $\alpha$ -Si/Sn до температур плавлення олова і

стимуляції індукованої оловом кристалізації та для одночасного вимірювання Раманівського спектру в місці дії лазерного променя. Це дало можливість в режимі «on line» спостерігати і кількісно оцінювати параметри кристалічної фази, що утворюється, та температуру в місці спостереження.

Головним результатом цього розділу можна вважати вперше виявлене прискорення на кілька порядків індукованої оловом кристалізації аморфного Si при розігріві його лазерним випромінювання порівняно з розігрівом в темноті. Це інтерпретовано можливим впливом фото-іонізації та фото-збудження атомів кремнію на процеси кристалізації такого типу (індукованої оловом). Цікавим і теж новим є результат про пороговий характер впливу імпульсного лазерного опромінення на ріст нанокристалів Si в аморфно-кристалічному сплаві.

Після викладення змісту оригінальних розділів дисертації наведено загальні висновки, в яких відображено усі найбільш значущі результати роботи. Висновки і основні результати достатньо відповідають задачам дослідження.

В цілому, дисертаційна робота Мельника В.В. виконана на високому професійному рівні. Вона містить значну кількість результатів експериментальних і теоретичних досліджень, які відповідають критеріям наукової новизни та практичної цінності. За результатами дисертаційних досліджень автором опубліковано 16 робіт: 8 статей у провідних фахових журналах України та світу, які входять у міжнародні наукометричні бази даних, а також 8 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях та форумах.

Поряд із відзначеними вище численними позитивними результатами, дисертаційна робота Мельника В.В. має деякі недоліки. До важливих зауважень слід віднести наступні:

- 1) В дисертації при розгляді можливих причин виявленого прискорення кристалізації при лазерному розігріві порівняно з нагрівом у темноті йдеться лише про можливу роль фотоіонізації та фото-збудження, але жодним чином не враховано швидкість нагріву аморфного матеріалу, що кристалізується.

Цей параметр (швидкість нагріву) може бути не менш суттєвим фактором впливу на кристалізацію.

- 2) На рис.3.1 (стор.46) і рис.3.2 (стор.47) приведені розподіли елементів по товщині плівок сплавів у координатах «атомні відсотки від часу травлення». На мою думку, доцільно було б вказувати просторовий профіль розташування елементів сплаву в розмірності відстані від поверхні, а не часу травлення.
- 3) На стор.83 при обговоренні спектрів на рис.5.4. температура визначається по зсуву смуги нанокристалічної фази в спектрі комбінаційного розсіювання. Але в описі методики зазначено, що положення цієї смуги залежить також від розмірів нанокристалітів. То, чи коректна така оцінка температури?
- 4) Із опису запропонованого механізму кристалізації аморфного кремнію, індукованої оловом, та його теоретичної моделі важко зрозуміти на скільки швидко відбуваються циклічні процеси розчинення та нанокристалізації? який період таких циклів, чи частота їх повторення? Чи можна їх оцінити з отриманих експериментальних даних?
- 5) Чому не було досліджень кристалізації іншими крім комбінаційного розсіювання методами, наприклад, рентгеноструктурним?
- 6) В тексті зустрічаються громіздкі, складно підрядні фрази довжиною по 4, 5, а то і 6 рядків (наприклад, на стор. 80, абзац 2, або стор. 98, абзац 2). Це значно ускладнює читачеві сприйняття змісту.
- 7) В деяких місцях дисертації допущені технічні та стилістичні некоректності в оформленні.

Приведені зауваження не знижують цінності отриманих автором результатів, цікавих для теорії та практики фізики твердого тіла. В цілому, дисертацію можна характеризувати як цілісне, завершене та самостійне наукове дослідження із чіткою структурою та логічно структурованим викладенням матеріалу. Дисертація охайно оформлена та добре вчитана.

Автореферат дисертації повно і адекватно висвітлює її структуру, зміст та висновки.

Вважаю, що дисертація Мельника В.В. за актуальністю, методичним рівнем, науковим змістом та новизною отриманих результатів відповідає усім вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р., а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач відділу кристалізації  
Інституту металофізики  
ім. Г.В.Курдюмова НАН України  
доктор фіз.-мат. наук, с.н.с.

В.К. Носенко

Підпис В.К. Носенка засвідчую:  
вчений секретар Інституту металофізики  
ім. Г.В. Курдюмова НАН України,  
канд. фіз.-мат. наук

Є.В. Кочелаб